

1956年创刊 ESCI, EI 收录期刊 CSCD, 中文核心期刊 ISSN 1001-4381 CODEN CAGOEW

材料工程

7 2025

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

第53卷 | Vol.53

电池专刊



ISSN 1001-4381



中国航发北京航空材料研究院 主办



李星,教授,博士生导师,四川省天府万人计划特聘专家,四川省海外高层次人才,西南石油大学储能研究院副院长、储能科学与工程教研室主任,美国西北太平洋国家实验室alternate sponsor fellow (ASF),成都市科青联材料专委会秘书长。长期从事高安全、高比能、高环境适应性电化学储能电池关键材料、器件与系统集成研究。围绕新能源与油气资源融合发展,聚焦电化学储能技术,在国内率先开发出超高温、超低温极端环境适应性电池关键技术,攻克了宽温域储能技术瓶颈,研制的特种电池在超深井钻探、寒区油气开采、深空探索等极端环境下实现应用。获四川省科技进步一、三等奖各1项,获中国石油和化学工业联合会科技进步三等奖2项。在国内外72种刊物发表论文163篇,被引用8000余次,入选全球前2%顶尖科学家榜单(终身科学影响力排行榜)。

“钠离子电池产业化”专栏序言

在元素周期表里相邻的钠与锂,尽管是同属碱金属元素家族的“亲兄弟”,但是却演绎出截然不同的技术命运。锂离子电池在过去30年创造了能源存储的传奇,但其资源地理分布不均与价格波动始终如达摩克利斯之剑高悬。相比之下,钠资源的地壳丰度高达2.74%,且全球均匀分布,这种与生俱来的资源优势使钠离子电池在规模储能领域显现出独特魅力。2023年,宁德时代发布的第一代钠离子电池能量密度已达160 Wh/kg,中科海钠的产业化项目有望将电芯成本控制在0.5元/Wh以下,这些突破性进展标志着钠离子电池技术成熟度曲线已跨越临界点。当前,钠离子电池技术正从实验室疾速驶向产业化的快车道,作为锂离子电池最具潜力的补充方案,这项蛰伏30年的技术终于迎来了属于自己的时代。

本专栏将带领读者深入钠离子电池的技术现状,剖析其如何以资源丰度重构能源存储的经济版图,探索这条兼具科学深度与产业价值的创新之路。本专栏将系统解构钠离子电池的技术图谱现状:从层状氧化物与聚阴离子型正极材料的博弈,到硬碳负极设计及改性的精妙艺术;从酯类与醚类电解液的导电率、电极界面兼容性之争,到固体电解质界面(SEI)的稳定策略。此外,本专栏特别关注普鲁士蓝类正极材料的结构演化机制,以及如何通过过渡金属价态调控等改性策略实现高的可逆容量。站在材料创新与能源转型革命的交汇点,钠离子电池的发展恰如一场精心编排的多幕剧:第一幕是实验室里的材料突破,第二幕是示范项目的验证,现在正进入规模化替代的第三幕。本专栏特别邀请了产学研界的领军人物,共同探讨钠离子电池如何跨越从“能用”到“好用”的最后技术鸿沟,以及在这个万亿级储能市场中,中国产业链如何凭借先发优势构建全球竞争力。让我们共同见证,这项“接地气”的技术创新如何为全球能源转型注入新的活力和动力。

本期“钠离子电池产业化”专栏的顺利推出,离不开各位专家学者的真知灼见与鼎力支持,在此谨致以最诚挚的谢意!特别鸣谢《材料工程》编辑部的高效协作,尤其要致敬本专栏策划编辑的卓越贡献与专业付出!

西南石油大学新能源与材料学院

李星

2025 年第 53 卷第 7 期 (总第 506 期)

目 次

钠离子电池产业化专栏

- 钠离子电池的机遇与挑战 潘文涛, 余新玲, 杨续来, 宣 萍 (1)
- 钠离子电池正极材料技术路线及产业现状 吴 凡, 魏 鹏, 吴韶杨, 梁 康, 李建斌, 任玉荣 (15)
- 快充型钠离子电池非水电解液研究进展 汪书苹, 刘齐军, 李昌豪, 曾子琪, 章彬彬, 谢 佳 (29)
- 普鲁士蓝类储钠正极材料的改性策略进展 杨 欢, 李纯纯, 和 亮, 牛玉斌 (42)

综 述

- 极端条件下锂离子电池失效机制研究进展
..... 王琛航, 丰晓宇, 张欣瑶, 杨 光, 武宏伟, 廖彦舜, 孟祥雷, 黄 擎 (57)
- 锂离子电池寿命衰减机理及改善途径 张冠华, 杨子涵, 丰 焱, 熊岳平 (68)
- CVD法制备锂离子电池硅碳负极研究进展 李雪荣, 曹 轲, 赵喜哲, 王彦君, 顾广安, 刘见华, 万 烨 (83)
- 高能量密度无负极锂金属电池研究进展 梁淑贞, 刘玉峰, 肖思琪, 刘子梁, 李 勇 (94)
- 高安全锂离子电池用耐高温隔膜研究进展
..... 孙文浩, 刘 娜, 张 隰, 田 君, 梁晓婧, 田崔钧, 佟 蕾, 徐春常, 魏岩巍 (104)
- 聚合物在高容量高安全性锂基电池中的研究进展 王家琪, 王智勇, 黎艳艳, 余明明, 王 辉 (121)
- 废旧磷酸铁锂锂离子电池材料的回收应用研究进展 肖明军 (132)
- 无导线起搏器锂氟化碳电池材料和工艺的研究进展 周 强, 袁坤山, 赵彦伟, 张海军 (142)
- 钠离子电池正极材料磷酸铁钠的研究进展 潘文涛, 余新玲, 杨续来, 黄 倩 (153)
- 缺陷工程增强钒基氧化物储锌性能的研究进展 李文俊, 徐喜连, 李万瑞, 郑金帅, 路胜利 (162)

研究论文

- 磺酰亚胺锂型固态聚合物电解质的合成及其电化学性能
..... 梁金兰, 吴道欢, 邹海凤, 陈 卓, 庄金亮, 程 琥 (174)
- 锂金属电池用石墨烯涂层改性隔膜 于 帆, 杜真真, 王 珺, 李炯利, 王旭东 (182)
- UiO-66金属团簇和缺陷对锂硫电池隔膜电化学性能的影响
..... 赵瑛妹, 赵玉青, 周星宇, 李海鑫, 程 琥, 庄金亮 (191)
- 面向全钒液流电池用磺化支化聚苯并咪唑膜的构筑
..... 李慧婷, 刘希阳, 龙 俊, 黄文恒, 李劲超, 陈 良, 陈 侵, 张亚萍 (201)
- 高效锌离子混合电容器用煤基多孔炭电极材料
..... 丁 雷, 黄秀丽, 王璐璐, 许茂东, 任一鸣, 霍朝飞, 刘 欢 (212)
- 不同晶型纳米二氧化锰的制备及其电化学性能 张鑫鹏, 朱 凯, 曹殿学, 高胤羲 (221)

封面图片由《材料工程》编辑部提供

责任编辑 齐 新 解 宏

CONTENTS

INDUSTRIALIZATION OF SODIUM-ION BATTERIES COLUMN

- Opportunities and challenges of sodium-ion battery·····PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, XUAN Ping (1)
- Technical route and industrial status of positive electrode materials for sodium-ion batteries
·····WU Fan, WEI Peng, WU Shaoyang, LIANG Kang, LI Jianbin, REN Yurong (15)
- Research progress in non-aqueous electrolyte for fast-charging sodium-ion batteries
·····WANG Shuping, LIU Qijun, LI Changhao, ZENG Ziqi, ZHANG Binbin, XIE Jia (29)
- Advances in modification strategies of Prussian blue-type cathode materials for sodium-ion batteries
·····YANG Huan, LI Chunchun, HE Liang, NIU Yubin (42)

REVIEW

- Research progress in failure mechanisms of lithium-ion batteries under extreme conditions
·····WANG Chenhang, FENG Xiaoyu, ZHANG Xinyao, YANG Guang, WU Hongwei,
LIAO Yanshun, MENG Xianglei, HUANG Qing (57)
- Life decay mechanism and improvement strategies in Li-ion batteries
·····ZHANG Guanhua, YANG Zihan, FENG Yan, XIONG Yueping (68)
- Progress in silicon/carbon based negative electrode materials by CVD method for Li-ion batteries
·····LI Xuerong, CAO Ke, ZHAO Xizhe, WANG Yanjun, GU Guang'an, LIU Jianhua, WAN Ye (83)
- Research progress in high energy density anode-free lithium metal batteries
·····LIANG Shuzhen, LIU Yufeng, XIAO Siqu, LIU Ziliang, LI Yong (94)
- Research progress in high temperature resistant separators for high safety lithium-ion batteries
·····SUN Wenhao, LIU Na, ZHANG Kun, TIAN Jun, LIANG Xiaoqiang,
TIAN Cuijun, TONG Lei, XU Chunchang, WEI Yanwei (104)
- Research progress of polymer in high capacity and high safety lithium-based battery
·····WANG Jiaqi, WANG Zhiyong, LI Yanyan, YU Mingming, WANG Hui (121)
- Research progress in recycling and application of waste lithium iron phosphate lithium ion battery materials
·····XIAO Mingjun (132)
- Research progress in materials and technology of lithium fluorocarbon battery for leadless pacemaker
·····ZHOU Qiang, YUAN Kunshan, ZHAO Yanwei, ZHANG Haijun (142)
- Research progress in NaFePO₄ cathode material for sodium-ion batteries
·····PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, HUANG Qian (153)
- Research progress in defect engineering to enhance zinc storage properties of vanadium-based oxides
·····LI Wenjun, XU Xilian, LI Wanrui, ZHENG Jinshuai, LU Shengli (162)

RESEARCH ARTICLE

- Synthesis and electrochemical performance of lithium sulfonimide solid polymer electrolyte
·····LIANG Jinlan, WU Daohuan, ZOU Haifeng, CHEN Zhuo, ZHUANG Jinliang, CHENG Hu (174)
- Graphene coating modified separator for Li metal batteries
·····YU Fan, DU Zhenzhen, WANG Jun, LI Jiongli, WANG Xudong (182)
- Effects of UiO-66 metal clusters and defects on electrochemical performances of lithium-sulfur battery
separators ······ZHAO Yingmei, ZHAO Yuqing, ZHOU Xingyu, LI Haixin, CHENG Hu, ZHUANG Jinliang (191)
- Construction of sulfonated branched polybenzimidazole membranes for application in all-vanadium flow battery
·····LI Huiting, LIU Xiyang, LONG Jun, HUANG Wenheng, LI Jinchao, CHEN Liang, CHEN Qin, ZHANG Yaping (201)
- Coal-derived porous carbon electrode material for high-performance zinc ion hybrid supercapacitors
·····DING Lei, HUANG Xiuli, WANG Lulu, XU Maodong, REN Yiming, HUO Chaofer, LIU Huan (212)
- Synthesis and electrochemical properties of polycrystalline nano manganese dioxide
·····ZHANG Xinpeng, ZHU Kai, CAO Dianxue, GAO Yinyi (221)

引用格式:潘文涛,余新玲,杨续来,等.钠离子电池的机遇与挑战[J].材料工程,2025,53(7):1-14.

PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, et al. Opportunities and challenges of sodium-ion battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 1-14.

钠离子电池的机遇与挑战

Opportunities and challenges of sodium-ion battery

潘文涛¹, 余新玲¹, 杨续来^{1,2,3*}, 宣 萍⁴

(1 合肥大学 安徽省锂离子动力与储能电池产业共性技术研究中心, 合肥 230601; 2 北京理工大学 重庆创新中心, 重庆 401120; 3 国科能源技术创新中心(合肥)有限公司, 合肥 230031; 4 安徽省产品质量监督检验研究院, 合肥 230601)

PAN Wentao¹, YU Xinling¹, YANG Xulai^{1,2,3*}, XUAN Ping⁴

(1 LIB Technology Center of Anhui Province, Hefei University, Hefei 230601, China; 2 Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China; 3 NETC Innovation Center, Hefei 230031, China; 4 Anhui Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Hefei 230601, China)

摘要:随着新能源汽车的快速发展和大规模储能的应用,锂离子电池面临资源短缺及价格波动等市场风险。相比之下,钠离子电池因其资源丰富等优势而迎来了全新的发展机遇,有望在大规模电化学储能和低速电动汽车领域与锂离子电池形成互补。然而,尽管钠离子电池研究热度呈爆发式增长,商业化步伐在国内外已经起步,具备了一定的市场和技术条件,但与成熟的锂离子电池体系相比,依旧存在诸多挑战。本文主要从商业化角度出发,简要概述了钠离子电池的发展历史与产业现状。基于现有的储钠电极材料体系,重点分析了当前钠离子电池关键的正/负极材料、成本及应用前景。最后,对未来的发展机遇与挑战进行了展望,旨在为钠离子电池产业的进一步发展提供参考。

关键词:钠离子电池;锂离子电池;成本;产业化

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000637

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0001-14

Abstract: As new energy vehicles proliferate and energy storage systems scale up, lithium-ion batteries confront market risks stemming from resource scarcity and price volatility. In this context, sodium-ion batteries have emerged as a promising alternative, leveraging their abundant resources to potentially complement lithium-ion batteries in large-scale electrochemical energy storage and low-speed electric vehicles. Despite the rapid surge in sodium-ion battery research and the onset of commercialization initiatives globally, several market and technological prerequisites persist, posing challenges compared to the well-established lithium-ion battery system. This article provides a concise overview of sodium-ion batteries from a commercialization perspective, tracing their development history and current industry standing. It delves into the core positive and negative electrode materials, costs, and application prospects within the existing sodium storage electrode material systems. Additionally, the article presents a forward-looking analysis of future opportunities and challenges, aiming to guide further advancements in the sodium-ion battery industry.

Key words: sodium-ion battery; lithium-ion battery; cost; industrialization

随着碳中和成为全球共识,全球能源基础设施正朝着绿色和可持续方向迅速转型,从传统化石燃料向

可再生能源跨越。电力能源应用在这一转型中占据市场主导地位,而电池作为高效存储的载体,成为可

再生能源可持续发展的关键^[1-2]。随着电动汽车、电网储能和智能化设备的发展,对低成本、稳定性高和安全性强的可充电电池需求增长。锂离子电池(LIB)因其优异的性能一直备受青睐,为电动化设备技术的发展做出巨大贡献。然而,我国仅占全球约7%的锂资源,主要分布在川赣青藏四省。由于矿场原料质地和分布等因素,锂资源的开采与提纯成本较高,主要依赖进口,给我国新能源发展带来了诸多不确定性因素^[3]。到了2020年后期,由于储能与动力电池的需求急剧增长,同时全球锂资源分布不均匀,锂矿开采速度无法满足日益增长的需求,导致供需失衡,碳酸锂价格飞涨,给下游电池商和车企带来巨大压力^[4]。因此,随着市场规模与需求不断扩大,锂资源短缺的问题引起了广泛关注,而钠离子电池(SIB)则迎来新的机遇。相比于LIB,SIB具有更高的半电池电势、更稳定的电化学性能和更好的安全性等优势^[5]。同时,钠资源储量丰富且价格低廉,使得SIB在大规模电网设备和低速电动汽车等储能领域展现出巨大的应用潜力。尤其值得一提的是,钠在地壳中是最丰富的元素之一,尤其在海洋中,其资源优势明显。随着电池材料体系的不断改进与制备工艺的进步,SIB能量密度也日益提升。相关企业积极推进资源整合与技术储备,寄望于在大规模储能系统和低速电动汽车等领域取代LIB^[6]。然而,随着LIB回收工艺的改善,上下游动力电池生产与回收企业形成闭环生态系统,并且动力电池梯次利用等多元化趋势逐渐形成,锂资源供需平衡,碳酸锂价格可能会下跌并趋于稳定,这对

SIB产业提出了新的挑战^[7]。因此,本文将回顾SIB从萌芽期到爆发期的发展历程,分析其关键材料优势、商业化现状和成本情况,并探讨了当前背景下SIB产业的机遇与挑战,以期未来发展提供有价值的参考。

1 SIB的发展历程

1.1 历史进程及现状

LIB的早期研究可以追溯到20世纪70年代(图1),Whittingham等^[8]报道了Li//TiS₂电池中的Li⁺在层状TiS₂中的可逆电化学插层反应。与此同时,研究人员还发现钠和锂都能够嵌入TiS₂和其他过渡金属二硫属化合物中^[9],从而标志着SIB的萌芽。到了20世纪80年代,Goodenough团队报道了层状金属氧化物族化合物,在LIB中的化学通式为LiMeO₂,在SIB中则为NaMeO₂(Me=Co, Ni, Cr, Mn或Fe)^[10]。直到1991年,Yoshino制造出第一个使用软碳负极和LiCoO₂正极的LIB,这一突破促进索尼推出LIB商业化原型^[11]。然而,尽管石墨通常对碱金属离子具有较高的嵌容量,但对钠离子的嵌容量却相对较低(35 mAh·g⁻¹)^[12],这成为SIB发展的一个瓶颈。直到2000年,Stevens和Dahn等^[13]首次成功将硬碳应用到SIB中,重新引发了人们对SIB的兴趣。硬碳负极具有约300 mAh·g⁻¹的高比容量,接近LIB中的石墨(372 mAh·g⁻¹)。尽管这一发现被认为是SIB研究复苏的关键转折点,但由于缺乏与LIB相媲美的显著优势,并没有立即促成SIB的商业化。

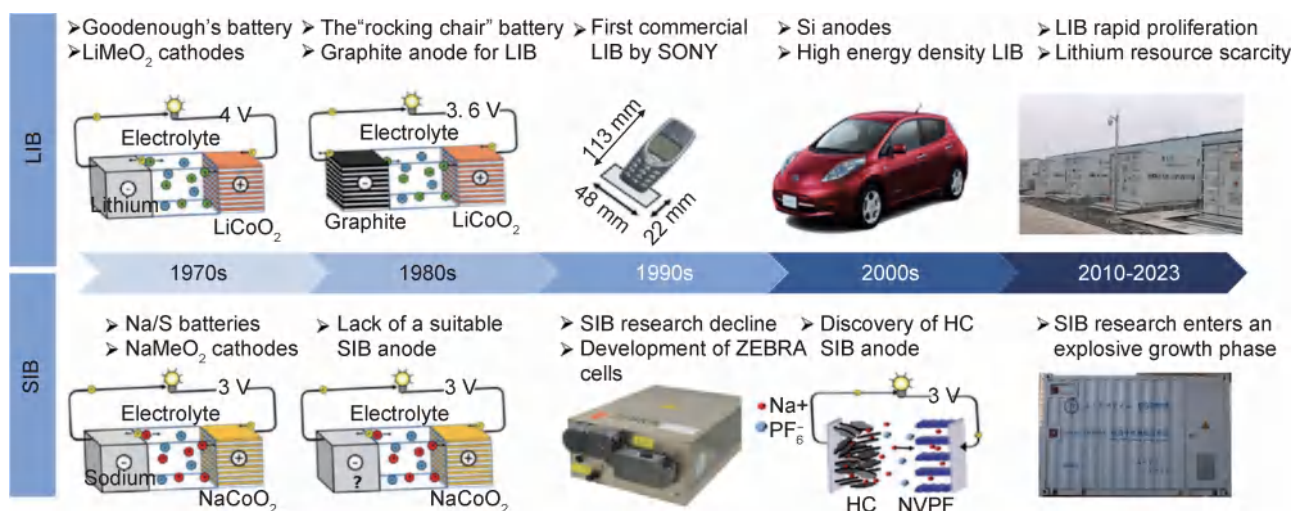


图1 SIB和LIB的共同历史^[11]

Fig. 1 Shared history of LIB and SIB^[11]

2015年,首批“18650”圆柱形SIB由法国国家科学研究中心等多个部门联合开发^[11],随后全球出现了

十多家SIB公司,包括2017年成立的法国Tiamat公司和中国的中科海钠等。2019年,中科海钠宣布开发了

迄今为止最大的 SIB 模组 (100 kWh)。2021 年,随着碳酸锂价格的飙升,宁德时代发布第一代 SIB,随后多家企业陆续推出 SIB 研发计划。2023 年初,中科海钠发布能量密度超过 140 Wh/kg 的 SIB,并与江汽集团合作推出试验车型“思皓花仙子”^[14]。同年 6 月,工信部发布的第 372 批《道路机动车辆生产企业及产品公告》中,奇瑞新能源和江铃集团分别宣布计划推出装配 SIB 的车型“QQ 冰淇淋”和“玉兔”。

1.2 电化学特性

钠和锂属于同一主族,钠是仅次于锂的第二轻碱金属,具有相似的物理化学性质。作为电化学载体, Li^+ 和 Na^+ 在标准电极电位没有太大差异。钠(-2.71 V vs 标准氢电极 (SHE))仅比锂(-3.04 V vs SHE)高 300 mV,因此,在开发锂插层化合物的同时,钠化合物的结构和电化学性质也得到研究^[11]。在电池体系中,SIB 的结构与工作原理与 LIB 相似,均由正极、负极、隔膜和电解液组成(图 2^[15])。SIB 具有类似于 LIB 的“摇椅”工作原理。然而,将电极材料从 LIB 切换到 SIB 虽然看似简单,但实际上化学特性和性能存在很大差异。与 Li^+ 相比, Na^+ 具有更大的离子半径(0.102 nm)和更重的原子量($23\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$),导致 Na^+ 表现出较低的质量能量密度^[16]。尽管如此, Na^+ 脱溶剂化能低于 Li^+ ,且 Na^+ 斯托克斯半径较小,因此,在相同浓度电解液情况下,钠盐较锂盐电解液离子电导率更高^[16]。理论上采用较低的钠盐浓度也可实现足够的动力学性能,从而使得超低盐浓度电解液应用于 SIB 成为可能。此外,由于 Li^+ 的较小离子半径(0.076 nm)与过渡金属离子之间存在较大差距,通常会限制正极材料设计的

灵活性。相比之下,钠基材料比锂基材料具有更灵活的结构。例如,钠离子导体(NASICON)系列的各种晶体结构比锂类似物复杂得多,并且 NASICON 化合物可以实现更高的离子电导率,远远超过了锂离子导体(LISICON)化合物^[17-18],从而使得 SIB 在低温和倍率性能方面具有较好的潜力。

尽管石墨是 LIB 的重要负极材料,但石墨层间距仅为约 0.335 nm,而钠离子原子半径比锂离子大 35% 以上,导致 Na^+ 在有效电位内无法可逆地脱嵌到石墨层内,从而限制了石墨的储钠能力^[19],但是石墨不适用于 SIB 负极材料,并不仅仅是因为钠离子比锂离子半径大。Goddard 课题组^[20]通过量子力学计算了不同的结构和化学组成,发现只有钠与石墨形成化合物的形成能为正值,而其他碱金属均为负值,表明钠-石墨化合物在热力学上不稳定。此外,石墨烯、 MoS_2 、 SnS_2 、 TiS_2 甚至 V_2O_5 等也不适合做 SIB 负极材料。同时,硬碳的储钠机制存在争议,当前主要以吸附-嵌入-填孔机理为主^[21],随着先进的表征手段的发展,将会逐渐加深对该反应机理的理解。

2 SIB 关键材料

2.1 正极材料

由于主要材料成本低廉和良好的电化学性能,SIB 被视为替代 LIB 的潜在选择,适用于各种应用领域。然而,在商业化应用之前,仍然面临着巨大的挑战,特别是具有高能量密度和稳定循环电极材料的开发。在控制电池的总成本和能量密度方面,正极材料起着决定性的作用。然而,目前并没有明确指出何种类型材料性价比最佳,各制造商依然采用多种不同的材料。目前正极材料主要类型包括层状过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物和有机化合物等^[22]。

2.1.1 层状过渡金属氧化物

层状过渡金属氧化物制备工艺类似于 LIB 三元工艺,其合成过程简单、结晶度高和理论比容量相对较高等优势,因而引起研究学者的广泛关注,具有良好的应用前景^[23]。通过掺杂不同金属元素,可以赋予材料不同的电化学特性,例如,钴元素可以提高材料的循环和倍率性能,而镍元素可以提高体积能量密度等。同时,不同元素含量也会影响材料电化学性能发挥^[24]。根据晶体结构,层状氧化物可分为 O3、P3、P2 和 O2 等相,其通用化学式为 Na_xMeO_2 ,其中 Me 代表过渡金属(图 3),其中 O3 和 P2 型材料被认为更有潜力,O3 型材料具有较高的钠含量和高能量密度,但在

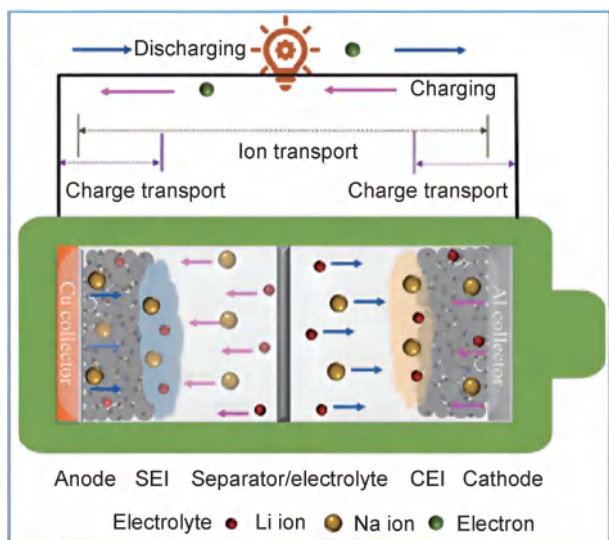


图 2 LIB/SIB 中离子/电子动力学示意图^[15]

Fig. 2 Schematic representation of kinetics of ions/electron in LIB/SIB^[15]

循环过程中易发生相变,稳定性较差,而P2型材料具有更稳定的晶体结构和更好的循环稳定性,但比容量略低^[25-26]。目前商业化技术主要分为固相法和液相法两种,主流工艺采用固相法,材料均一性差。液相法制备的材料表面光滑,粒径分布均匀,但制备工艺复杂,成本较高。然而,两种工艺都需要高温热处理导致能耗较大。此外,材料表面残碱度难以控制,工艺处理难度提高,而且高电压下晶体结构易发生相变等问题也会给商业化带来挑战^[27]。

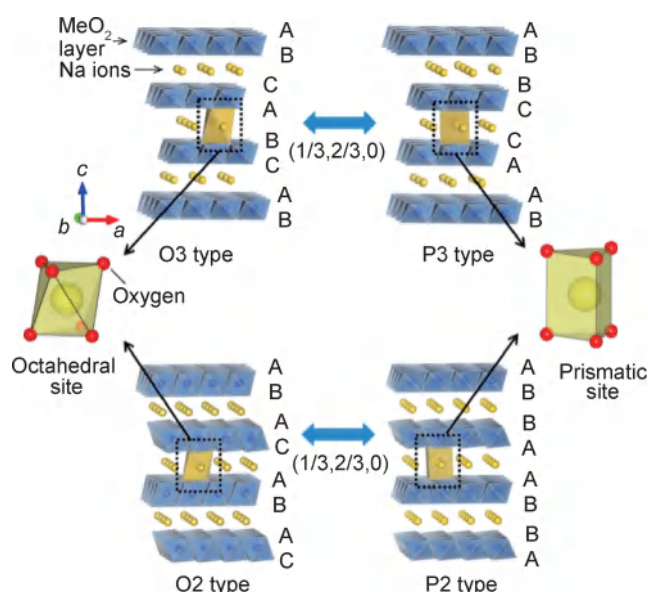


图3 层状氧化物正极材料的晶体结构^[26]

Fig. 3 Crystal structure of layered oxide cathode materials^[26]

Jung等^[28]通过液相法制备O3-Na_{0.9}[Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}]O₂, 该材料分散均匀,呈现板状颗粒形态,粒径范围为0.2~3.0 μm,在20 mA·g⁻¹电流密度下表现出122 mAh·g⁻¹的比容量。相较于LIB三元材料,虽然有着较大的差距,但在成本及电化学性能角度,采用铁代替价格昂贵的钴元素,降低材料成本,在层状过渡金属氧化物体系中备受青睐。Mu等^[29]通过使用固相法在850 °C高温下合成无Co和Ni的O3-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.31}Mn_{0.48}]O₂。该材料由约3 μm颗粒聚集形成粒径为10~30 μm的团聚体,同时在Fe/Mn过渡金属层中掺杂Cu,以提升结构稳定性和反应动力学;在0.1 C(10 mA·g⁻¹)电流密度下展现出100 mAh·g⁻¹可逆容量,中值电压为3.2 V (vs. Na/Na⁺),100次循环后容量保持为97%。在水或空气中静置后,钠半电池测试结果也显示性能几乎未衰减,展现出该材料对水和空气的高稳定性。上述两种层状过渡金属氧化物材料出色的电化学性能以及性价比在目前行业影响广泛,中科海钠等多家企业相继投入研发。除此之外,某些P2/O3型层状过

渡金属氧化物材料性能也比较优秀。例如,Li等^[30]通过溶胶凝胶法合成Li、Ni和Mn元素掺杂的P2或O3型化合物,系统地研究了结构演变、电荷补偿以及电化学性能。通过Li掺杂,成功抑制了P2-O2转变并且增强了过渡金属与氧之间的键能,对可逆容量、倍率性能和循环性能起着关键作用。此外,双相材料的设计也同样可发挥优异的电化学性能,Maughan等^[31]设计了一种高能量密度的O3/P2双相材料(O3/P2-Na_{0.75}Mn_{0.35}Fe_{0.35}Ti_{0.1}Al_{0.1}Cu_{0.1}O₂),该材料完全基于低成本、地球丰富且无毒的元素,与传统的P2材料相比具有高Na含量。双相之间互补,降低循环过程中的相变,提高循环稳定性。在25 mA·g⁻¹电流密度下实现140 mAh·g⁻¹高可逆容量和稳定的循环性能。

2.1.2 普鲁士蓝类似物

普鲁士蓝类材料(PBA)通式为A_xM₁[M₂(CN)₆]_yV_(1-y)·nH₂O, A表示碱金属离子, M₁和M₂表示过渡金属, V表示氰空位缺陷,配位水占据的空位。PBA是一大类过渡金属氰化物,具有开放的三维框架结构(图4),使Na⁺能够在隧道内快速迁移,因此具备更好的结构稳定性和优异的多重性能^[27,32]。PBA通常在水溶液中化学合成,材料中存在微量晶格水,主要以三种形式存在,即表面的吸附水、间隙位点的沸石水和与金属离子化学键合的配位水。吸附水和沸石水很容易去除,它们只与PBA结构发生物理相互作用,相比之下,配位水与PBA结构中的金属离子配位而难以去除^[22]。晶格水在循环过程中从正极脱落,与电解液反应而导致材料短路、腐蚀和产生高阻抗的氧化物杂质相,增加界面阻抗,并且PBA中的固有空位和配位水可能在Na⁺脱嵌过程中引起晶格畸变甚至结构坍塌,导致比容量降低和电化学性能下降^[6]。此外,PBA压实密度较低,使得体积能量密度偏低,难以满足动力电池需求,较低成本制备工艺比其他类型更占优势。如果能攻克晶格水问题,距离商业化将更近一步,所以在实际应用中挑战与机遇并存^[33]。

Bie等^[34]通过沉淀法合成PBA(Na-MHCFE, M=Mn, Fe, Co, Ni),结果显示,Na-MnHCFE拥有比其他样品更高的钠浓度,而Na-CoHCFE和Na-NiHCFE的Fe含量较低,且存在更多的[Fe(CN)₆]缺陷。在30 mA·g⁻¹电流密度下,Na-MnHCFE表现出126 mAh·g⁻¹放电比容量,首次库仑效率为84%,明显优于其他样品。由于Na-MnHCFE高钠含量和较少的Fe(CN)₆缺陷以及MnN₆中的Mn和FeC₆中的Fe的高氧化还原电位而展现出较高可逆容量和工作电位。Qiao等^[35]采用水热法制备出低缺陷NaFe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]和Na₂Fe²⁺[Fe²⁺(CN)₆],通过调节Fe离子的电子价

态,构建具有不同结构缺陷的PBA材料。证实阴离子空位和配位水分子随着金属离子活性弱于 Fe^{2+} 的 Fe^{3+} 而逐渐减少,最低结构缺陷的 $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ 电极在 $10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时表现出 $121.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 高可逆容量,理论能量密度达到 $356.9\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,高阴离子空位、较大的比表面积($189.19\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和多孔结构提高了 $\text{NaFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ 材料的扩散系数,同时缓解充放

电过程中的体积变化,从而实现优异的倍率性能。目前企业报道更多的是铁基和锰基PBA,其他研究学者也制备出不同PBA。例如,Wang等^[36]在脱水环境中通过共沉淀法,使用乙醇作为溶剂以防止 Cu^{2+} 与水配位,制备出铜基PBA(LV-CuHCF)高度结晶的纳米立方体。在 10 C 下超过1000次循环后,可逆容量依旧为 $42\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,实现了较好的倍率性能和长循环稳定性。

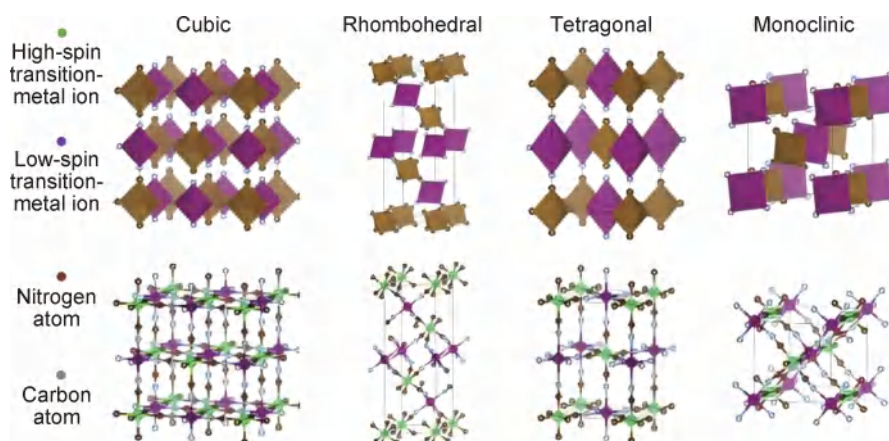


图4 普鲁士蓝材料的晶体结构^[32]

Fig. 4 Crystal structures of Prussian-blue materials^[32]

2.1.3 聚阴离子化合物

聚阴离子材料因具备稳定的框架结构而拥有快速的钠离子扩散速率,且离子脱嵌过程中较少的体积变化和相变,从而保障了良好的循环稳定性、热稳定性和优异的安全性。但是电子电导率比较低,限制了其在高倍率下的充放电性能,导致其实际放电容量与理论容量仍有较大差距。其化学式为 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{X}_a\text{O}_b)_z\text{Z}_w$ (M 为过渡金属原子, X 为磷、硫和钨等, Z 为 F 和 OH 等)^[37-38]。目前主要商业化方向在于磷酸盐和硫酸盐体系(图5),合成方法包括有机酸溶解法和二次利用法等。其中有机酸溶解法制备过程前驱体粒径较小,无需做细化处理,直接高温热处理得产物,二次利用法是用回收再利用的废旧电池资源再加工处理制得,有利于节约资源和保护环境。为提升导电性,两者都可以使用碳包覆等改性手段,从不同角度提高电化学性能^[27]。

在磷酸盐体系中, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP)具备低成本、无毒、适宜的工作电压和较高理论容量等优点,拥有广阔的应用前景。然而,在所有合成方法中产生的不可避免的 NaFePO_4 杂相导致其较差的电子和离子导电性,限制了NFPP的电化学性能的发挥^[39]。Zhao等^[40]报道了一种新型缺铁纯相的 $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$,第一性原理计算表明,NFPP材料中的 Fe 缺陷使得带

隙和迁移能垒较低,从而获得较高的电子和 Na^+ 电导率。 0.2 C 时表现出 $110.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电比容量,即使在 10 C 倍率下,超过10000次循环容量未出现明显容量衰减。在软包全电池中,1000次(1 C)循环后,容量保持率依旧保持为 87.4% ,表现出优异的循环稳定性。正由于其出色的电化学性能,璞钠能源等企业正在布局NFPP材料。除此之外,钠超离子导体(NASICON)拥有三维框架结构、高氧化还原电位、热稳定性和快速的 Na^+ 扩散机制结构,作为电极材料同样引起了人们的极大兴趣,但也存在本征电导率低特性。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP)和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF)作为NASICON结构中具有代表性的材料,吸引了众多企业探索。Wang等^[41]通过简单的球磨辅助固相法, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成纳米碳包覆NVP/C材料。在 0.5 C 电流密度下,可逆容量达到 $108\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,同时展现较高的氧化还原电位,即使在 20 C 的高倍率下循环1000次也几乎没有容量衰减,表现出优异的循环稳定性和倍率性能。Yang等^[42]球磨辅助固相方法,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成NVPF/NVP/C复合材料,结合高导电性 V_2O_3 和 Na^+ 活性 Na_3VF_6 ,使得NVPF/NVP/C复合材料具有良好的比容量、高倍率和长循环性能。从工艺角度出发,该材料商业化难度并不大,但是钒的成本较高且具有毒性,后续大规模布局仍具有挑战性,

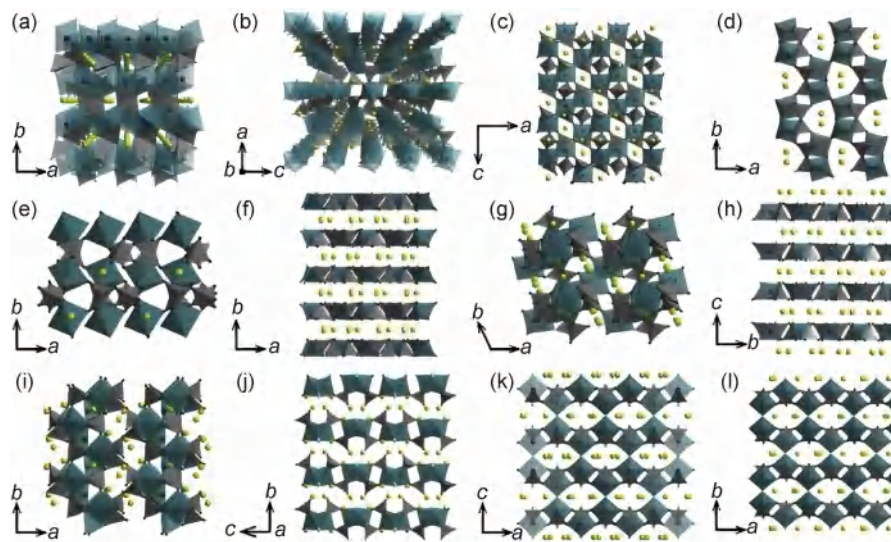


图5 代表性聚阴离子型化合物的晶体结构^[38]

(a)NaFePO₄-橄榄石;(b)NaFePO₄-磷铁钠矿;(c)NASICON-Na₃V₂(PO₄)₃;(d)NaFeP₂O₇;(e)NaFeP₂O₇;(f)Na₂CoP₂O₇;(g)Na₂CoP₂O₇;
(h)Na₂CoP₂O₇;(i)Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇;(j)Na₂FePO₄F;(k)Na₃V₂(PO₄)₂F₃;(l)Na₃V₂(PO₄)₂O₂F^[38]

Fig. 5 Crystal structure of representative polyanion-type compounds^[38]

(a)NaFePO₄-olivine;(b)NaFePO₄-maricite;(c)NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃;(d)NaFeP₂O₇;(e)NaFeP₂O₇;(f)Na₂CoP₂O₇;
(g)Na₂CoP₂O₇;(h)Na₂CoP₂O₇;(i)Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇;(j)Na₂FePO₄F;(k)Na₃V₂(PO₄)₂F₃;(l)Na₃V₂(PO₄)₂O₂F^[38]

此外,目前其他磷酸盐材料,如焦磷酸铁钠^[43]和磷酸铁钠^[44]等,也有较多的关注,但主要还是处于学术研究阶段。

在硫酸盐体系中,NaFe(SO₄)₂关注最多,归因于原料成本低和热处理温度不高,工艺简单,极大节省了能源消耗。Trussov等^[45]通过简单溶解蒸发结合热处理法,将前驱体置于氧化铝坩埚,以300℃的温度加热12h制备出NaFe(SO₄)₂。在0.1C倍率下,放电比容量可为63mAh·g⁻¹,尽管放电比容量并不出色,但是其拥有更低的成本,也存在商业化的可能。

综上所述,层状过渡金属氧化物结构类似LIB三元正极材料,比容量相对较高和综合性能优异。通过调整过渡金属元素选择和比例,理论上可以兼顾动力和储能等多场景需求,也是目前多数SIB企业重点关注的对象材料。普鲁士蓝类似物中过渡金属可仅使用成本较低的Fe或Mn,理论能量密度较高且合成温度低,但材料结晶水控制较难,影响循环以及安全性且稳定性差。同时,原料中包含氰化钠等氰化物剧毒成分,我国对氰化物相关的生产和销售管制严格,国内具备氰化物生产资质企业有限,但对于其较低的能耗成本,依然吸引许多企业对其深入研究。聚阴离子化合物通过强共价键(如PO₄³⁻、SO₄²⁻)形成稳定的三维骨架,能有效缓冲钠离子脱嵌时的体积变化,减少结构坍塌。此外,强化学键(如P—O、S—O)使材料在高温下不易分解,降低了热失控风险,适合高安全要

求场景的应用。相比层状氧化物,聚阴离子材料在充放电过程中不易发生不可逆相变,理论循环寿命更长,因此比较适宜储能应用。

2.2 负极材料

从LIB的发展历程来看,石墨负极应用解决了金属锂作为负极产生枝晶导致的安全问题,对LIB的商业化起到了重要的促进作用。虽然SIB与LIB同时出现,但由于缺乏合适的负极材料而发展滞后。因此,SIB的商业化迫切需要一个优秀的负极材料做支撑。

目前主要的负极材料包括碳基、钛基、有机类和合金等。从商业化角度而言,碳基负极材料占绝对主导地位,其他负极材料仍停留在实验室阶段^[46]。在碳基材料中,无定形碳具有较高的储钠比容量,较低的电位和优异的循环稳定性等诸多优势,被认为是SIB首选负极材料。其依据石墨化难易程度又可分为硬碳(难石墨化碳,在2800℃以上难以完全石墨化的碳材料)和软碳(易石墨化碳,在2800℃以上可以石墨化的碳材料)。硬碳因具有高比容量和易合成而得到了广泛的关注,其结构是由数个石墨层无序堆叠并相邻的纳米级孔隙组成的无序混合物,高度无序相和多孔结构可以构建连续的连接通道,加速电解质传输,有利于快速反应动力学。此外,硬碳介孔结构有利于电解液与材料之间的良好接触并缩短Na⁺的扩散路径,从而提高材料的反应动力学。

硬碳材料前驱体原材料来源丰富,但供应难度较

大、制备工艺路线长且复杂,技术壁垒较高,因此前驱体的选择和工艺技术要求是硬碳成本高的关键因素,硬碳通常采用高温热解各种碳质前体(生物质和树脂等)来制备^[47-48]。在众多硬碳前驱体材料中,生物质硬碳路线兼具高性能与较低的成本优势,是目前大多数负极厂商所布局的方向。Nita等^[49]利用椰子壳、核桃壳和玉米须三种生物质废料制备硬碳,经酸洗后获得的材料都表现出较低且相似的比表面积($<10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),但它们呈现出不同的结构和电化学性能。与椰子壳和玉米须相比,核桃壳的无机杂质和含氧官能团更少,因此具有更高的首次库仑效率,而且核桃壳硬碳具有更高的结构组织,而玉米须硬碳表现出由高度无序碳域和局部石墨化域组成的异质结构。在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,所有硬碳都提供了 $293\sim 315\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间的高初始可逆容量和长循环稳定性,也充分表明了生物质基硬碳作为SIB负极材料的潜力。其次,高度有序的石墨类软碳负极材料储钠容量较低,主要由于 Na^+ 与 Li^+ 半径存在较大差异,而石墨类软碳($0.34\sim 0.35\text{ nm}$)层间距小于硬碳($0.37\sim 0.38\text{ nm}$),致使 Na^+ 在软碳层间脱嵌较为困难^[46]。然而,Li等^[50]采用成本更加低廉的无烟煤作为前驱体,通过简单的粉碎和一步碳化得到了一种具有优异储钠性能的新型软碳负极材料。但不同于来自沥青的软碳材料,其在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下仍具有较高的无序度,产碳率高达90%,具有 $222\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最高可逆容量和81%的高初始库仑效率。并且以 $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ 为正极,实现了 2 Ah 软包电池原型,实用能量密度达到 $100\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,该设计方案促进了SIB的发展且已初步具备商业化条件。

2.3 电解液

目前SIB电解液参考并借鉴了LIB电解液相关的经验。与LIB类似,SIB电解液也分为水系电解液、有机电解液(或非水电解液)和固态电解质^[51]。

水系SIB兼具钠资源储量丰富和水系电解液本质安全的双重优势,被视为一种理想的大规模静态储能技术。但水系SIB主要受到水系电解液电压窗口窄(小于 2 V)的制约,进而限制了水系SIB的输出电压、能量密度和循环寿命等关键电化学性能指标提升。Jiang等^[52]通过将三氟甲基磺酸四乙基铵(TEAOTF)盐和三氟甲基磺酸钠(NaOTF)盐共同溶于水中,设计了一种含惰性阳离子的 31 mol/L 超高盐浓度盐包水电解液($9\text{ mol/L NaOTF}+22\text{ mol/L TEAOTF}$);该电解液不仅能实现较宽的电压窗口(约 3.3 V),而且还可以有效抑制电极材料在循环过程的溶解;采用该电解液组装的 $\text{Na}_{1.88}\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.97}\cdot 1.35\text{H}_2\text{O}//\text{Na-}$

TiOPO_4 全电池在常温 0.25 C 和 1 C 倍率下均表现出较好的循环容量保持率(0.25 C 下200周容量保持率90%, 1 C 下800周容量保持率76%)。

SIB固态电解质研究了很多年,但依然存在和固态LIB相似的问题,如界面相容性差、 Na^+ 转移能垒高和加工难度大等,当然也有固液混合电解质的半固态SIB研究^[53-54]。实际上,当前SIB实用化电解液研究还是以具有宽电化学窗口和高离子电导率的有机电解液体系为主^[51]。与LIB负极的石墨不同,SIB负极材料为硬碳,且集流体均为铝箔,所以SIB有机电解液体系与LIB存在差异。

在溶剂选择方面,由于石墨负极在常规的SIB酯类电解液中几乎没有容量,但是采用醚类电解液即可实现钠离子-溶剂分子的共嵌,形成稳定的石墨三元插层化合物,并让石墨发挥出约 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,使得醚类溶剂在SIB电解液研究中得到重点关注^[55-56]。然而,Yan等^[57]在全电池($\text{O3-Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2//$ 硬碳)中评估了醚类和酯类电解液(DEGDME和EC/DEC)的动力学特性,发现全电池中酯类电解液表现出比醚电解液更好的储钠能力,推翻了传统半电池测试的结论。该研究认为传统半电池测试,忽略了金属钠电极的过电势和阻抗,而钠电极在酯类电解质中的过电势远大于醚类,容量低估也更为严重,造成酯电解质不如醚电解质的错觉,进而打破了SIB中酯类溶剂的动力学性能不如醚类的固有观念。

在钠盐选择方面,包含硼钠盐^[58]和氟钠盐^[59]等,其中六氟磷酸钠(NaPF_6)因其合成路线与LIB中 LiPF_6 制造工艺和设备相似且兼容,已成为SIB的主流电解质盐之一。Cheng等^[60]将高氯酸钠(NaClO_4)和 NaPF_6 钠盐分别溶解在碳酸丙烯酯(PC)/碳酸甲乙酯(EMC)/碳酸二甲酯(DMC)/氟代碳酸乙烯酯(FEC)溶剂中,作为SIB电解液进行评估和比较,研究了溶剂化结构,并阐明了溶剂化结构与电化学性能之间的关系。结果表明,阴离子参与溶剂化结构, PF_6^- 优先分解生成稳定富含无机化合物的正极-电解质界面(CEI),抑制溶剂分解并确保界面稳定性;而且与 Na^+ 和 ClO_4^- 之间的相互作用相比, Na^+ 和 PF_6^- 之间的相互作用较弱,促进了 Na^+ 去溶剂化并改善了电荷转移动力学。因此, NaPF_6 更适合作为SIB的电解质盐。与之相比,双氟磺酰亚胺钠(NaFSI)在成本及原材料来源范围具有优势,同时比 NaPF_6 更小的黏度和高电导率,有望成为下一代SIB可选溶剂之一,但也存在对铝箔集流体腐蚀等问题。Jin等^[61]将 1.5 mol/L 的 NaFSI 溶解在DMC与三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯(TFP)的混合溶剂中实现了低溶剂化的电解液体系,与高压

$\text{NaNi}_{0.68}\text{Mn}_{0.22}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NaNMC) 正极具有很高的兼容性,使硬碳//NaNMC 全电池在 4.2 V 的高压下稳定循环(300 次循环后容量保持率为 90%)。此外,与 LIB 中四氟硼酸锂(LiBF_4)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)和二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)相似,SIB 中 NaBF_4 、 NaBOB 和 NaDFOB 也有研究。其中 BF_4^- 具有体积小易于解离的优点常用于低温电解液中,富含 B 和 F 的无机层可以提供优异的机械强度抑制枝晶生长和钠金属的体积膨胀。同时,硼酸钠含量的增加对 SEI 质量的提升起积极作用,但硼基盐在一般有机溶剂中溶解度有限,且硼基盐在 SEI 膜的形成过程中存在产气和低电压分解等问题^[62],其实际应用仍需要进一步研究。Ould 等^[58]开发了一系列硼酸钠盐电解液,电化学研究表明 $\text{Na}[\text{B}(\text{hfp})_4] \cdot \text{DME}$ 和 $\text{Na}[\text{B}(\text{pp})_2]$ 这两种硼酸钠盐相比商品化 NaPF_6 表现出更加优异的对水分和空气的耐受性,并使电池具有更高的循环稳定性和与 NaPF_6 相当的电池容量。尽管如此,与 LiPF_6 对铝箔其保护作用机理相同, NaPF_6 还有一个重要的作用是能对铝集流体形成有效的保护层,通过添加 5% (质量分数,下同) NaPF_6 与酰亚胺基电解液促进形成 AlF_3 及 AlO_xF_y 保护层能够提高铝箔的稳定性^[63]。

电解液添加剂的使用被誉为一种简单、有效且经济的提高电池性能的方法。其在电解液中的添加量极低,通常低于 5%,起到成膜、过充保护、阻燃、控制电解液中水和 HF 含量的添加剂等作用^[64]。Jiang 等^[65]通过将乙酰胺添加剂 N,O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(BSTFA)引入到超低浓度电解液(0.3 mol/L NaPF_6 EC/PC)中,以优化 $\text{Na} // \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池在宽温范围内的电化学性能。BSTFA 能够自发清除 NaPF_6 基电解液中的 HF 和 H_2O 并抑制 NaPF_6 的水解反应,增强 NaPF_6 基电解液在较宽温度范围内的稳定性,并在正极和负极形成稳定的 CEI/SEI 层,提高钠金属电池的电化学性能。使用 BSTFA 添加剂的 $\text{Na} // \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池在 2 C 下循环 1955 次后容量保持率为 92.63%,并在 40 °C 下具有超过 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的优异倍率性能。此外,在高浓度电解液方面,高浓度(5 mol/L)二氟磺酰胺电解液能够有效地抑制高电压下的铝箔腐蚀^[66]。

2.4 其他关键材料

在 SIB 中,集流体的选择并不同于其他材料的多样性,目前优选 SIB 正负极集流体均为铝箔。在 LIB 中,负极侧的集流体必须选用铜箔,相反,钠不会在低电势下与负极铝集流体发生合金化反应。同时,铝的密度小于铜,而且价格更低廉,降低了 SIB 的质量和材料成本,使得 SIB 在集流体侧成本略优于 LIB。在目

前规模化应用中,为了提高集流体的导电性,涂炭铝集流体逐渐成熟并商用,在降低接触电阻的同时还能阻止电解液的侵蚀,以获得更好的电极性能^[67]。

此外,电池材料中隔膜作为影响 SIB 性能的关键材料之一,越来越被科研工作者所关注。国内外学者研究不同类型的 SIB 隔膜,大部分集中在聚合物高分子隔膜和玻璃纤维隔膜等具有较好的钠离子电导率的绝缘材料,对高安全性和高能量密度等 SIB 研究具有重要意义^[68]。对于商业化而言,LIB 隔膜规模化应用使得成本低廉,同时基本满足 SIB 需求,可以移植在 SIB 中,实现低成本方案。而且黏结剂和导电剂均可复用 LIB,并无太大差别,所以钠离子商业化进程最大挑战依旧来自于正负极材料。

3 SIB 市场简析

SIB 商业化价值能否与当前成熟 LIB 相媲美,成本将成为 SIB 的生命力,决定其能否规模化应用的最关键因素。

3.1 成本分析

全球资源分布显示,钠在地壳中占有 2.27%,使其成为地球上第七丰富的元素和第五丰富的金属,而且钠可以从海水和天然矿物提取,储量巨大且开采便捷^[69]。我国锂资源相对充裕,占全球锂资源的 7%,可满足超 3 亿台电动车需求,但是均分布在青海和西藏等区域,开采较为困难,比含钠化学品相对价格更高^[3]。由于 SIB 和 LIB 在工作原理、结构和制造工艺均相似,两者的成本结构基本相同,主要包括原材料成本、劳动力成本、设备折旧、能源消耗等。以目前的制造水平来看,同类型、同尺寸、同结构的 SIB,除主要原材料成本外,在成本上与 LIB 基本相当。原材料成本占总成本的 60% 以上,其中正/负极材料的性能直接影响 SIB 的性能,其成本也直接决定电池的成本^[70]。在 2020 年前,碳酸锂价格未明显上涨时,国外一些研究机构调查显示 SIB 和 LIB 在相同能量密度下价格非常接近。例如,Peters 等^[71]基于阿贡国家实验室开发的 BatPac 成本计算模型,在 2019 年首次对具有层状氧化物正极和硬碳负极的 18650 型 SIB 进行了详细的经济评估。并与 LIB(锂镍锰钴氧化物(NMC)和磷酸铁锂(LFP))的结果进行了比较,进一步评估了不同原材料价格对结果的影响。结果表明,SIB 成本为 223 欧元/kWh,而 LFP 电池为 229 欧元/kWh,NMC 电池为 168 欧元/kWh。SIB 价格的主要影响因素是材料成本,尤其是正极和负极活性材料。对于单个电池,SIB 与 LIB 相比,由于采用更便宜的正极活性材料以及避免使用

铜作为负极集流体而显示出优势,但在总成本上与 LFP 电池相差不大。Li 等^[72]同样基于 BatPac 模型进行成本分析,以 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]_{0.95}\text{O}_2$ (NMC622) 和石墨作为 LIB 的正负极材料, $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 和硬碳作为 SIB 正负极材料,并分别组装成能量为 53 kWh 的电池组。结果表明,钠电池组的总成本为 5925 美元,与锂电池组(5875 美元)相当,因此对于 2020 年之前相关数据表明,SIB 成本并无明显优势。

随着新能源汽车与储能产业高速发展,国内外厂商对碳酸锂需求快速增长,同时锂资源开采速度无法满足高速增长的需求。电池级碳酸锂价格从 2020 年初 4 万元/吨上涨到 2022 年底的 60 万元/吨,导致 LIB 成本压力增大。同期宁德时代基于普鲁士蓝正极材料的第一代 SIB 的发布,引发了产业对 SIB 的高度关注。尽管如此,基于 PHEV2 型电芯(见表 1)设计对比了 LFP 电池和 SIB 的材料成本(仅含正/负极材料和集流体)。首先,从能量密度角度来看,SIB 能量密度均低于 LFP//石墨电池,即使是 LFP//硬碳体系电池,其能量密度也高于焦磷酸铁钠和普鲁士白体系的 SIB;层状氧化物//硬碳体系的 SIB 能量密度相对是最高的,可以到 160 Wh/kg,接近 LFP//石墨电池能量密度。从成本角度来看,普鲁士白//硬碳体系 SIB 成本最低,但该体系电池体积能量密度较低,乘用车用产

品优势不明显;以碳酸锂 20 万/吨折算成 LFP 价格约为 8 万元/吨,此时 LFP//石墨电池的材料成本约为 0.242 元/Wh,而当前层状氧化物//硬碳体系 SIB 的材料成本约 0.497 元/Wh,即使硬碳价格降到和石墨相当的 3.5 万元/吨,其材料成本 0.273 元/Wh 也高于当前 LFP//石墨电池的材料成本。从性能角度来看,将石墨负极材料换成钛酸锂或硬碳,LFP 电池的低温性能和倍率性能也会明显提升,而此种情况下,LFP//硬碳体系 LIB 的材料成本依然低于层状氧化物//硬碳体系的 SIB。综合来看,SIB 能量密度赶不上 LIB,其单位成本不及 LIB。据 BloombergNEF 报道^[73],近十几年来,随着量产工艺的技术进步和生产规模的扩大,LIB 的价格从 2010 年的 917 美元/kWh 下降到 2020 年的 137 美元/kWh,下降了 85%。尽管 2021 年 LIB 的成本仅降至 132 美元/kWh,降幅小于预期。但 BloombergNEF 依据价格变化趋势以及产业化现状,预测 2026 年 LIB 的价格将可能降至 100 美元/kWh 以下^[74]。与此同时,国家多个部门及其各省陆续出台对动力电池产业回收利用的支持政策,促进企业形成产业联盟,扩大废旧电池回收渠道,结合各自企业优势,实现电池的高效回收利用。在高效的 LIB 回收机制下,解决上下游锂资源供需缺口问题,有利于闭环系统的构建,推动 LIB 行业稳定高效发展^[75]。届时,碳酸锂价

表 1 基于 PHEV2 电芯成本初步核算

Table 1 Cost accounting based on PHEV2 cells

								Gravim-	Volum-		
Battery(PHEV2 cells)		Specific capacity/ (mAh·g ⁻¹)	Electrode		Electrode	Current	Battery capacity/ Ah	etric	etric	Material	Material
			compaction		material	collector		energy	energy	cost/	cost/
			density/ (g·cm ⁻³)		consump- tion/g	consump- tion/g		density/ (Wh· kg ⁻¹)	density/ (Wh· L ⁻¹)	(CNY· W ⁻¹ ·h ⁻¹) ^A	(CNY· W ⁻¹ ·h ⁻¹) ^B
SIB	Layered oxide//Hard carbon	Cathode	130	3	270.29	22.09	33.7	160	296	0.497	0.273
		Anode	300	1	136.91	23.72					
	Sodium iron pyrophosphate//Hard carbon	Cathode	100	2.3	283.37	17.82	27.2	129	224	0.423	0.213
		Anode	300	1	111.24	19.27					
	Prussian white//Hard carbon	Cathode	130	1.6	209.26	17.10	26.1	143	215	0.392	0.167
		Anode	300	1	106.96	18.53					
LIB	LFP//Graphite	Cathode	145	2.3	300.96	23.52	41.9	176	361	0.242	0.242
		Anode	300	1.5	145.47	41.54					
	LFP//Lithium titanate	Cathode	145	2.3	244.99	41.33	34.1	76	178	0.646	0.646
		Anode	140	2.8	252.44	43.74					
	LFP//Hard carbon	Cathode	145	2.3	226.70	20.67	31.5	152	278	0.448	0.249
		Anode	300	1	128.36	73.31					

Note:The material costs are calculated as follows: layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries at 80000 CNY/ton, Prussian white and sodium iron pyrophosphate both at 40000 CNY/ton, lithium iron phosphate at ≈80000 CNY/ton (based on lithium carbonate priced at 200000 CNY/ton), lithium titanate at 80000 CNY/ton, copper foil at 90000 CNY/ton, and aluminum foil at 40000 CNY/ton; scenario A assumes hard carbon at 200000 CNY/ton, while scenario B uses 35000 CNY/ton

格趋于稳定,并低于上述核算值(20 万元/吨),即使 SIB 产业规模化推进,工艺技术和配套产业链的成熟,成本会有所降低,但难以撼动 LIB 的综合性能优势,依旧存在巨大挑战。

3.2 应用前景

目前 SIB 低温快充性能优于 LIB,普通的 LIB 在低温快充性能方面表现较差,尤其 LFP//石墨电池。Cao 等^[76]总结影响 LFP 电池低温及快充性能的多种因素,包括正/负极动力学、低温下液体电解液的离子电导率、电极材料与电解液之间的界面和 LFP 的结构等。同时针对上述问题提出优化策略,如正极材料纳米化、碳包覆和高导电添加剂等;负极采用大层间距材料,如硬碳或石墨掺杂 B 和 P 等元素,从而改善 Li^+ 的嵌入/脱嵌过程,提高低温快充性能;电解液采用低熔点、低黏度的溶剂作为电解液的主溶剂或助溶剂有利于提高 Li^+ 在低温下的液相传输能力。Liao 等^[77]以 LFP//硬碳为正负极材料,探究两种材料组成的全电池的电化学性能。结果表明,该全电池的电极/电解质界面阻抗远低于正/负极半电池,因此整体电池内阻降低,同时在 10 C 的高倍率下提供较长的循环寿命(2450 次循环)。可见 LIB 的低温和倍率等特性,是可以通过调节电池工艺参数而实现定向提升的,商业化 LIB 是兼顾成本与性能,所以独立的强调 SIB 的低温和倍率优势,这样与 LIB 进行比较是不合理的。

除此之外,随着 SIB 工业应用的发展,产品的安全性(特别是热稳定性)将成为下一个重要问题。Zhou 等^[78]以铜基层状氧化物阴极和硬碳负极的高功率 26650 圆柱形 SIB 为研究对象,分析热失控机理和本质安全特性。结果表明,SIB 具有更高的热失控的初始温度($T_1=110.14\text{ }^\circ\text{C}$)和热失控最高温度($T_3=349.87\text{ }^\circ\text{C}$),明显低于使用石墨作为负极的 LFP 电池(通常 $T_1<100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_3>400\text{ }^\circ\text{C}$)^[79],表现出良好的热稳定性。Bordes 等^[80]通过同时触发六个 18650 SIB(正极材料为氟磷酸钒钠)的热失控反应,分析热失控下产气情况。结果表明,主要溢出气体为 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_2 和 C_2H_4 等,其中 H_2 排放最多,占总气体体积的 10%,产气结果与 LFP//石墨电池^[81]类似。基于上述分析,SIB 在安全方面略优于 LIB。尽管如此,安全性与能量密度相关,电池能量密度越低其安全性越高,LFP//钛酸锂体系 LIB 可以做到不起火不爆炸。此外,电池安全性除了电解液和电极材料外,隔膜、集流体和黏结剂等各种功能添加剂材料的选择也对安全性和热稳定性有显著影响。同时,SIB 的安全数据积累还比较缺乏,其中包括全寿命、滥用测试和不同类型大容量单体(软包、铝壳、圆柱)等方面需要系统的

研究。

由上所述,从成本、低温快充和热稳定性角度而言,SIB 与现有的 LIB 相比优势不明显,但是在当今大规模储能快速发展和“全球锂资源争夺战”环境下,SIB 因具备无资源限制的特点尤为突出。Bloomberg 指出^[82],2022 年全球储能创纪录地增加了 35 GWh 的容量,比 2021 年增长了 68%。预估到 2030 年的复合年增长率将达到 23%,年增长将达到 278 GWh,是 2022 年预计装机容量的 5.3 倍,中国也将超过美国成为最大的储能市场(图 6)。储能材料的选择应该具备原料资源充裕、成本低、比容量高、电压平台高和循环稳定性好等特点,而 SIB 相应材料具备以上条件。SIB 正极材料中一些材料可以达到与 LIB 成本平衡点,如 $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 和 $\text{Na}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 等。即使无法达到与 LFP 相同的能量密度,但是在大规模储能布局背景下,依然可以发挥无资源限制的特点,抵御阶段性区域资源紧张问题,保证国家能源安全稳定战略,因此储能造就 SIB 的发展机遇。另外,我国低速两轮电动车保有量巨大,同时随着《电动自行车安全技术规范》国家标准的发布,对轻量化车身要求的提高,传统笨重的铅酸电池已难以满足长续航的需求,锂资源因紧张难以快速大规模普及,所以 SIB 资源优势随之凸显。

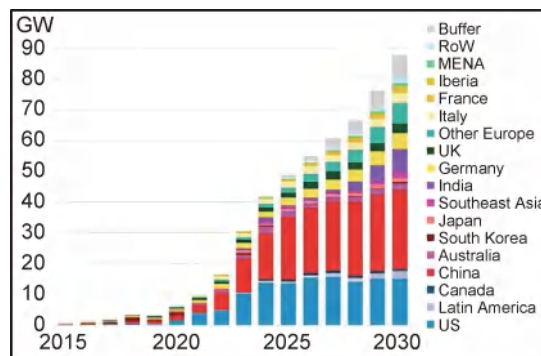


图 6 按主要市场划分的全球新增总储能容量预测图^[82]

Fig. 6 Forecast chart of global gross energy storage capacity additions by key market^[82]

综上所述,LIB 产能的迅速扩张及储能大规模发展导致供需失衡,使得碳酸锂价格的攀升,造成 LIB 价格波动明显,也促进了 SIB 产业的快速成长。因此高效的钠/锂资源整合可以缓解或潜在地解决 LIB 当前所面临的压力,尽管 SIB 在电化学性能及产业规模化上无法与 LIB 相比,但在此机遇下,其具备特有的优势和进一步开发的可能性,作为储能以及其他应用领域可选择体系。

4 结束语

随着绿色能源和绿色经济的社会转型,新能源市场的不断扩展以及资源紧张趋势造就SIB产业化快速发展,近些年备受关注。尽管与LIB相比,SIB的技术准备水平和规模化程度缺乏明显优势,但是依据当前数据,SIB在材料电化学性能、能量密度和规模化进程都取得了重要进展,有潜力成为未来绿色、安全、可持续和低成本储能技术的代表。从应用角度出发,存在如下挑战与机遇:

从材料体系看,首先,正极材料的性能突破,证明了SIB的应用潜能。但是正极材料技术路线较多,各路线规模化差异也在逐步显现,需要花时间用市场去选择不同应用场景下正极材料类型。其次,目前负极材料是制约SIB商业化发展的关键,仅硬碳可作为SIB负极材料,面临可选体系单一,储钠机制不明确等诸多问题。而且,电池材料设计、电极/电解质界面及化学体系匹配对SIB也至关重要,仍需深入研究,全面优化提升SIB性能。此外,就资源丰富度而言,我国镁和铝资源也较为丰富,镁离子电池和铝离子电池也值得关注。

从成本角度看,集流体、电解液和隔膜等材料成本并不高,正负极材料成本对SIB影响较大。目前负极材料难以兼顾低成本高性能需求,成本压力大。依据当前数据,在相同维度下,电池级碳酸锂价格低于20万元/吨时,当前SIB成本与LFP//石墨电池相比不占优势。当然,从LIB发展历程来看,成本在很大程度上取决于市场容量,随着大规模储能的应用,电池需求的增加,以及SIB逐步规模化的推进,其成本会继续下降。

从应用前景看,第三次能源革命过程中电化学储能市场巨大,SIB因相对不受资源限制优势,基础研究在短时间内就取得了突破性进展,但是与LIB相比依旧存在差距。未来SIB研究工作应遵循绿色低碳、长寿命和可持续理念,同时,高比能等性能指标对其部署也至关重要。通过优化电池工艺、材料类型及全电池结构以提高全工况下的综合性能,在工程车辆、储能和低速电动车等领域与LIB形成有利互补,确保国家能源安全稳定可持续发展。

参考文献

- [1] DIK A, OMER S, BOUKHANOUF R. Electric vehicles: V2G for rapid, safe, and green EV penetration[J]. *Energies*, 2022, 15(3): 803.
- [2] LEBROUHI B, BAGHI S, LAMRANI B, et al. Critical materials for electrical energy storage: Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105471.
- [3] WEYNELL M, WIECHERT U, SCHUESSLER J A. Lithium isotope signatures of weathering in the hyper-arid climate of the western Tibetan Plateau[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 293: 205-223.
- [4] 杨续来, 袁帅帅, 杨文静, 等. 锂离子电池能量密度特性研究进展[J]. *机械工程学报*, 2023, 59(6): 239-254.
YANG X L, YUAN S S, YANG W J, et al. Research progress on energy density of Li-ion batteries for EVs[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2023, 59(6): 239-254.
- [5] ABRAHAM KM. How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts? [J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3544-3547.
- [6] YU T, LI G, DUAN Y, et al. The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958: 170486.
- [7] NGUYEN-TIEN V, DAI Q, HARPER G D, et al. Optimising the geospatial configuration of a future lithium ion battery recycling industry in the transition to electric vehicles and a circular economy [J]. *Applied Energy*, 2022, 321: 119230.
- [8] WHITTINGHAM M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry[J]. *Science*, 1976, 192(4244): 1126-1127.
- [9] JOHNSON W, WORRELL W. Lithium and sodium intercalated dichalcogenides: properties and electrode applications [J]. *Synthetic Metals*, 1982, 4(3): 225-248.
- [10] MIZUSHIMA K, JONES P, WISEMAN P, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density[J]. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15(6): 783-789.
- [11] CHAYAMBUKA K, MULDER G, DANILOV D L, et al. From Li-ion batteries toward Na-ion chemistries: challenges and opportunities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(38): 2001310.
- [12] GE P, FOULETIER M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28/30: 1172-1175.
- [13] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): A803.
- [14] 杨涵, 张一波, 李琦, 等. 面向实用化的钠离子电池碳负极: 进展及挑战[J]. *化工进展*, 2023, 42(8): 4029-4042.
YANG H, ZHANG Y B, LI Q, et al. Practical carbon anodes for sodium-ion batteries: progress and challenge[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(8): 4029-4042.
- [15] ZHANG T, RAN F. Design strategies of 3D carbon-based electrodes for charge/ion transport in lithium ion battery and sodium ion battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(17): 2010041.
- [16] MIAO Y, LIU L, XU K, et al. High concentration from resources to market heightens risk for power lithium-ion battery supply chains globally[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(24): 65558-65571.

- [17] ZHAO L, ZHANG T, LI W, et al. Engineering of sodium-ion batteries: opportunities and challenges [J]. *Engineering*, 2023, 24: 172-183.
- [18] GIFFIN G A. The role of concentration in electrolyte solutions for non-aqueous lithium-based batteries [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5250.
- [19] BI J, DU Z, SUN J, et al. On the road to the frontiers of lithium-ion batteries: a review and outlook of graphene anodes [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(16): 2210734.
- [20] LIU Y, MERINOV B V, GODDARD W A. Origin of low sodium capacity in graphite and generally weak substrate binding of Na and Mg among alkali and alkaline earth metals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(14): 3735-3739.
- [21] LI J, PENG C, LI J, et al. Insight into sodium storage behaviors in hard carbon by ReaxFF molecular dynamics simulation [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(11): 5937-5952.
- [22] SAYAHPOUR B, HIRSH H, PARAB S, et al. Perspective: design of cathode materials for sustainable sodium-ion batteries [J]. *MRS Energy & Sustainability*, 2022, 9(2): 183-197.
- [23] WANG H, GAO X, ZHANG S, et al. High-entropy Na-deficient layered oxides for sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(13): 12530-12543.
- [24] ZHAO C, LU Y, CHEN L, et al. Ni-based cathode materials for Na-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2019, 12(9): 2018-2030.
- [25] LIU Z, LIU J. Structural evolution in P2-type layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Chemnanomat*, 2022, 8(2): e202100385.
- [26] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, et al. Research development on sodium-ion batteries [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [27] GUO Z, QIAN G, WANG C, et al. Progress in electrode materials for the industrialization of sodium-ion batteries [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2023, 33(1): 1-7.
- [28] JUNG K, CHOI J, SHIN H, et al. Mg-doped $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}] \text{O}_2$ with enhanced cycle stability as a cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Solid State Sciences*, 2020, 106: 106334.
- [29] 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 [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6928-6933.
- [30] LI L, SU G, LU C, et al. Effect of lithium doping in P2-type layered oxide cathodes on the electrochemical performances of sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136923.
- [31] MAUGHAN P A, NADEN A B, IRVINE J T S, et al. High energy density Li/Ni/Co-free O3/P2 sodium layered oxide intergrowth for sodium-ion batteries [J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(7): e202300089.
- [32] WANG Q, LI J, JIN H, et al. Prussian-blue materials: revealing new opportunities for rechargeable batteries [J]. *Infomat*, 2022, 4(6): e12311.
- [33] HE M, DAVIS R, CHARTOUNI D, et al. Assessment of the first commercial Prussian blue based sodium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 548: 232036.
- [34] BIE X, KUBOTA K, HOSAKA T, et al. Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 322-330.
- [35] QIAO S, DONG S, YUAN L, et al. Structure defects engineering in Prussian blue cathode materials for high-performance sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169903.
- [36] WANG B, LIU S, SUN W, et al. Intercalation pseudocapacitance boosting ultrafast sodium storage in Prussian blue analogs [J]. *Chemsuschem*, 2019, 12(11): 2415-2420.
- [37] LV Z, LING M, YUE M, et al. Vanadium-based polyanionic compounds as cathode materials for sodium-ion batteries: toward high-energy and high-power applications [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 361-390.
- [38] ZHAO L, ZHANG T, ZHAO H, et al. Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries [J]. *Materials Today Nano*, 2020, 10: 100072.
- [39] ZHAO A, LIU C, JI F, et al. Revealing the phase evolution in $\text{Na}_4\text{Fe}_x\text{P}_4\text{O}_{12+x}$ ($2 \leq x \leq 4$) cathode materials [J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(1): 753-761.
- [40] ZHAO A, YUAN T, LI P, et al. A novel Fe-defect induced pure-phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with high capacity and ultra-long lifetime for low-cost sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106680.
- [41] WANG D, CAI P, ZOU G, et al. Ultra-stable carbon-coated sodium vanadium phosphate as cathode material for sodium-ion battery [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(1): 115-124.
- [42] YANG Z, LI G, SUN J, et al. High performance cathode material based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 724-730.
- [43] KUCINSKIS G, NESTEROVA I, SARAKOVSKIS A, et al. Electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ cathode for sodium-ion batteries in electrolyte with fluoroethylene carbonate additive [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162656.
- [44] LIU-THÉATO X, INDRIS S, HUA W, et al. Self-standing, collector-free maricite NaFePO_4 /carbon nanofiber cathode endowed with increasing electrochemical activity [J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(22): 18768-18777.
- [45] TRUSSOV I A, KOKHMETOVA S T, DRISCOLL L L, et al. Synthesis, structure and electrochemical performance of Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, doped with SeO_4 , HPO_4 and PO_3F [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 289: 121395.
- [46] PRAJAPATI K A, BHATNAGAR A. A review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 83: 509-540.
- [47] LU B, LIN C, XIONG H, et al. Hard-carbon negative electrodes from biomasses for sodium-ion batteries [J]. *Molecules*, 2023, 28

- (10): 4027.
- [48] MITTAL U, DJUANDHI L, SHARMA N, et al. Structure and function of hard carbon negative electrodes for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Physics: Energy*, 2022, 4(4): 042001.
- [49] NITA C, ZHANG B, DENTZER J, et al. Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 207-218.
- [50] LI Y, HU Y, QI X, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 5: 191-197.
- [51] TIAN Z, ZOU Y, LIU G, et al. Electrolyte solvation structure design for sodium ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(22): 2201207.
- [52] JIANG L, LIU L, YUE J, et al. High-voltage aqueous Na-ion battery enabled by inert-cation-assisted water-in-salt electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(2): 1904427.
- [53] LI C, XU H, NI L, et al. Nonaqueous liquid electrolytes for sodium-ion batteries: fundamentals, progress and perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(40): 2301758.
- [54] VU T T, CHEON H J, SHIN S Y, et al. Hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries: challenges, progress, and prospects[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 61: 102876.
- [55] LI Y, WU F, LI Y, et al. Ether-based electrolytes for sodium ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(11): 4484-4536.
- [56] LI K, ZHANG J, LIN D, et al. Evolution of the electrochemical interface in sodium ion batteries with ether electrolytes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 725.
- [57] YAN L, ZHANG G, WANG J, et al. Revisiting electrolyte kinetics differences in sodium ion battery: are esters really inferior to ethers? [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(4): e12523.
- [58] OULD D M C, MENKIN S, SMITH H E, et al. Sodium borates: expanding the electrolyte selection for sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(32): e202202133.
- [59] ZHENG X, HUANG L, YE X, et al. Critical effects of electrolyte recipes for Li and Na metal batteries[J]. *Chem*, 2021, 7(9): 2312-2346.
- [60] CHENG F, CAO M, LI Q, et al. Electrolyte salts for sodium-ion batteries: NaPF_6 or NaClO_4 ? [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(18): 18608-18615.
- [61] JIN Y, LE P M L, GAO P, et al. Low-solvation electrolytes for high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(8): 718-725.
- [62] GAO L, CHEN J, CHEN Q, et al. The chemical evolution of solid electrolyte interface in sodium metal batteries[J]. *Science Advances*, 2022, 8(6): eabm4606.
- [63] YAMADA Y, CHIANG C H, SODEYAMA K, et al. Corrosion prevention mechanism of aluminum metal in superconcentrated electrolytes[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(11): 1687-1694.
- [64] 张福明,王静,张鹏,等.有机电解液在钠离子电池中的研究进展[J].*材料工程*,2021, 49(1): 11-22.
ZHANG F M, WANG J, ZHANG P, et al. Research progress of organic electrolytes for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering* 2021, 49(1): 11-22.
- [65] JIANG R, HONG L, LIU Y, et al. An acetamide additive stabilizing ultra-low concentration electrolyte for long-cycling and high-rate sodium metal battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 370-379.
- [66] YONG H, LU Z, LI L, et al. Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1808393.
- [67] YANG S, ZHONG J, LI S, et al. Revisiting aluminum current collector in lithium-ion batteries: corrosion and countermeasures[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 89: 610-634.
- [68] LI X, ZHANG J, GUO X, et al. An ultrathin nonporous polymer separator regulates Na transfer toward dendrite-free sodium storage batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): 2203547.
- [69] NUROHMAH A R, NISA S S, STULASTI K N R, et al. Sodium-ion battery from sea salt: a review[J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2022, 11(1): 71-89.
- [70] 曹余良. 钠离子电池机遇与挑战[J].*储能科学与技术*,2020, 9(3): 757-761.
CAO Y L. The opportunities and challenges of sodium ion battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(3): 757-761.
- [71] PETERS J F, PEÑA CRUZ A, WEIL M. Exploring the economic potential of sodium-ion batteries [J]. *Batteries*, 2019, 5(1): 10.
- [72] LI M, DU Z, KHALEEL M A, et al. Materials and engineering endeavors towards practical sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 520-536.
- [73] BLOOMBERG N E F. Battery pack prices cited below \$100/kWh for the first time in 2020, while market average sits at \$137/kWh[DB/OL]. (2020-12-16)[2023-08-27]. <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-cited-below-100-kwh-for-the-first-time-in-2020-while-market-average-sits-at-137-kwh/>.
- [74] BLOOMBERG N E F. Lithium-ion battery pack prices rise for first time to an average of \$151/kWh[DB/OL]. (2022-12-06)[2023-08-27]. <https://about.bnef.com/blog/lithium-ion-battery-pack-prices-rise-for-first-time-to-an-average-of-151-kwh/>.
- [75] 韩继龙,王奎虎,周理龙,等.废旧锂离子电池回收稀有金属锂的研究进展和展望[J].*硅酸盐学报*,2022, 50(10): 2722-2733.
HAN J L, WANG K H, ZHOU L L, et al. Development on recycling rare metal lithium from waste lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(10): 2722-2733.
- [76] CAO H, WEN L, GUO Z, et al. Application and prospects for using carbon materials to modify lithium iron phosphate materials

- used at low temperatures[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(1): 46-58.
- [77] LIAO X, YU J, GAO L. Electrochemical study on lithium iron phosphate/hard carbon lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16: 423-428.
- [78] ZHOU Q, LI Y, TANG F, et al. Thermal stability of high power 26650-type cylindrical Na-ion batteries[J]. *Chinese Physics Letters*, 2021, 38(7): 076501.
- [79] FENG X, ZHENG S, REN D, et al. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database[J]. *Applied Energy*, 2019, 246: 53-64.
- [80] BORDES A, MARLAIR G, ZANTMAN A, et al. Safety evaluation of a sodium-ion cell: assessment of vent gas emissions under thermal runaway[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(10): 3386-3391.
- [81] FERNANDES Y, BRY A, DE PERSIS S. Identification and quantification of gases emitted during abuse tests by overcharge of a commercial Li-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 106-119.
- [82] BLOOMBERG N E F. 1H 2023 energy storage market outlook [DB/OL]. (2023-03-21) [2023-08-27]. <https://about.bnef.com/blog/1h-2023-energy-storage-market-outlook/>.
-
- 基金项目:**安徽省科技重大专项项目(2021e03020001, 202203a05020017);安徽省质检院新能源汽车高压零部件检验检测公共服务平台项目(2021-445)
- 收稿日期:**2023-09-25; **录用日期:**2024-01-02
- 通讯作者:**杨续来(1983—),男,教授,博士,研究方向为电化学储能电池技术,联系地址:安徽省合肥市经开区锦绣大道99号合肥大学(230601),E-mail: yangxl@hfu.edu.cn
- (本文责编:解 宏)

引用格式: 吴凡, 魏鹏, 吴韶杨, 等. 钠离子电池正极材料技术路线及产业现状[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 15-28.

WU Fan, WEI Peng, WU Shaoyang, et al. Technical route and industrial status of positive electrode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 15-28.

钠离子电池正极材料技术路线 及产业现状

Technical route and industrial status of
positive electrode materials for
sodium-ion batteries

吴 凡, 魏 鹏, 吴韶杨, 梁 康, 李建斌, 任玉荣*
(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

WU Fan, WEI Peng, WU Shaoyang, LIANG Kang,
LI Jianbin, REN Yurong*

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou
University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

摘要:近年来钠离子电池已成为全世界的研究热点,并逐步走向产业化。然而它们在性能上仍存在不足,包括相变、结构退化和电压平台等问题。因此,研究开发性能更加优异的正极材料对钠离子电池的容量和能量密度起着至关重要的作用。本文详细介绍了主要的3类钠离子电池正极材料:过渡金属氧化物、聚阴离子以及普鲁士蓝,分别阐明了各类材料在不同领域的优势,以及目前仍存在的一些局限性,同时列举了一系列目前已经证实可以用来解决钠离子电池容量低、能量密度低等缺点的改进方法和手段。此外又通过调研各公司对钠离子电池正极材料的投资和布局,分析了目前3种体系的产业化路线和发展现状并对目前的总体研究进展和未来发展方向做出了总结和讨论。未来钠离子电池随着基础研发的逐渐完善,工业化程度逐步加深,有望逐步走进日常生活中。

关键词: 钠离子电池; 正极; 产业; 过渡金属氧化物; 聚阴离子; 普鲁士蓝

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000211

中图分类号: TB34; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0015-14

Abstract: In recent years, sodium-ion batteries have become a research hotspot in the world and are gradually moving toward industrialization. However, they still have shortcomings, including phase transition, structural degradation, and voltage plateau. Therefore, the development of positive electrode materials with better performance plays a crucial role in the capacity and energy density of sodium-ion batteries. This paper meticulously introduces three primary categories of positive electrode materials for sodium-ion batteries: transition metal oxides, polyanions, and Prussian blue. It elucidates the unique advantages of each material in diverse applications, acknowledges their inherent limitations, and presents a range of improvement strategies to address the challenges of low capacity and energy density. Additionally, by examining the investment trends and industrial layouts of sodium-ion battery positive electrode materials, this study analyzes the industrialization pathways and current development statuses of these three systems, summarizing the latest research advancements. Therefore, it is anticipated that with the ongoing maturation of theoretical foundations and industrial advancements, sodium-ion batteries will rapidly develop, and gradually integrate into daily life.

Key words: sodium-ion battery; positive electrode; industry; transition metal oxide; polyanion; Prussian blue

钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)具有成本低、循环寿命长、环境友好等优点^[1-2]。被视为新一代

能源体系的理想选择。经过数十年的发展,目前钠离子电池正极材料主要有3大类:过渡金属氧化物,聚阴

离子以及普鲁士蓝。不过,相较于锂离子电池,钠离子电池具有技术路线不够成熟、自身的理论容量低、能量密度低以及内阻较大等缺点^[3-5],因此认为在未来钠离子电池还需要进一步的提高和完善。但钠离子电池在成本以及安全性上要优于锂电池。在近年来的安全测试中发现,虽然钠离子电池电阻较锂离子电池大,会导致材料容量降低,但同时这也使得其在电池发热过程中瞬时产热减少,有效缓解了充电过程中电池过热的现象^[6-7]。此外,由于能与钠离子电池适配的电解液选择更多,使得其在高温和低温下都表现出更优越的性能。研究者在高温(55℃和80℃)下对其进行测试研究,发现其几乎保持100%的额定容量^[8],而在较低温度时,容量保持率也不低于额定容量的70%,同时在一20℃的较低温度下仍可以正常进行充放电循环测试且库仑效率接近100%^[9],这些性能均优于锂离子电池^[10]。在另一方面,由于我国锂资源主要依赖进口,成本非常高,而钠资源丰富,因此钠离子电池具有显著的成本优势。综上,钠离子电池有望与锂离子电池形成优势互补的局面。

目前钠离子电池仍处于起步阶段,其实际电化学性能还未能达到理论情况。为了开发更高性能的钠离子电池正极材料,研究者开始尝试运用碳包覆^[11-12]、离子掺杂^[13-14]等方法来提高材料的能量密度、倍率以及循环稳定性等性能,以实现钠离子电池产业化的目的。近年来,钠离子电池材料研发备受关注,多家公司逐步公布了量产钠离子电池的发展计划,并展示了其规模生产的潜力,这加速了钠离子电池的商业化进程。越来越多的制造商公开其钠离子电池产品的性能指标,产业链已初步形成^[15-16]。

在此,本文重点介绍了钠离子电池正极材料,分别充分阐述了3种钠离子电池正极材料的优劣势,介绍其结构特点、电化学性能及改性方法。此外,还列举了一些已经布局钠离子电池的公司及其研发进展。通过理论和实践相结合的方法,分析了未来钠离子电池3种体系的发展规划和前景。最后,对我国钠离子电池产业化面临的挑战提出建议并对钠离子电池未来的发展趋势做出总结与展望。

1 钠离子电池简介

1.1 钠离子电池的机理和特点

图1解释了钠离子电池的工作原理,钠离子电池和锂离子电池一样为“摇椅式”二次电池。当充电时,钠离子从正极经电解质向负极流动,此时正极表现为贫钠态,负极为富钠态;而在放电阶段,钠离子从负极

脱出嵌入到正极中,正极恢复到最初状态。在理论情况下, Na^+ 的脱嵌过程对材料的晶体结构破坏较小,这是其拥有良好可逆性的原因之一。就目前商业化的程度而言,钠离子电池的最高能量密度已经达到了160 Wh/kg,和市面上磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)电池的能量密度相当。然而钠离子的原子半径大于锂离子,所以对材料的结构稳定性和动力学都提出了更高的要求。因此,提高钠离子电池性能的关键在于解决其正极材料中一系列的复杂问题,这也是目前研究的主要方向。

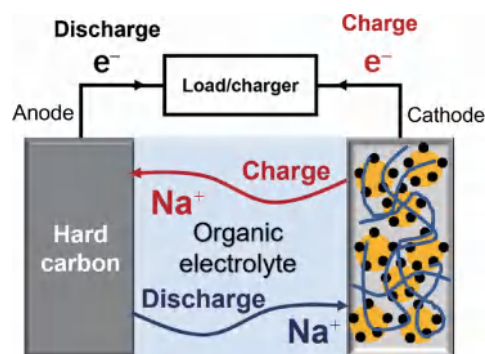


图1 钠离子电池的工作与结构原理

Fig. 1 Operation and structural principles for sodium-ion battery

目前,钠离子电池正极材料主要有3种类型。一是过渡金属氧化物,按照结构分成层状金属氧化物和隧道型金属氧化物^[17-19]。其拥有较高理论比容量,但在空气中的稳定性都很差,且层状材料在循环过程中会产生一系列复杂的相变,导致材料结构损坏,使得其循环性能恶化以及容量出现下降^[20-22]。二是普鲁士蓝及其衍生物,这类化合物都具有较为合适的工作电压、循环和倍率性能。但是该类材料存在晶格缺陷、热稳定性差、振实密度较低等问题,严重制约了该类材料的产业化。三是聚阴离子型化合物,由于其独特的晶格结构,使得其在充放电过程中具有较高的稳定性和较低的体积膨胀率,具有较好发展前景^[23-25]。但由于其电导率低以及容量低等问题限制了其商业化的步伐。所以,3种体系各有所长,未来极有可能会共存,表1^[17]展示了3种体系的具体性能对比。

1.2 钠离子电池优势

钠离子电池作为下一代最有希望部分替代锂离子电池的电池体系,拥有诸多优点。图2(a)为钠离子电池和磷酸铁锂电池的对比雷达图,分别从能量密度、快充、低温性能、长循环、成本、安全性等方面进行对比。可以看出,由于钠离子电池的能量密度较差,目前还不能够在新能源汽车领域大规模使用,仍需要

表 1 钠离子电池 3 种正极材料性能对比^[17]

Table 1 Comparison of properties of three positive electrode materials for SIBs^[17]

Positive electrode material	Chemical formula	Energy density/(Wh·kg ⁻¹)	Cycle life	Rate capability
Transition metal oxide	Na _x MO ₂	140-150	2000-4000	Excellent
Polyanion	Na _x M _y [(XO _m) _n] ^{-z}	100-140	4000	Excellent
Prussian blue	Na _x Ma[Mb(CN) ₆] ^z ·zH ₂ O	140-160	2500	Poor

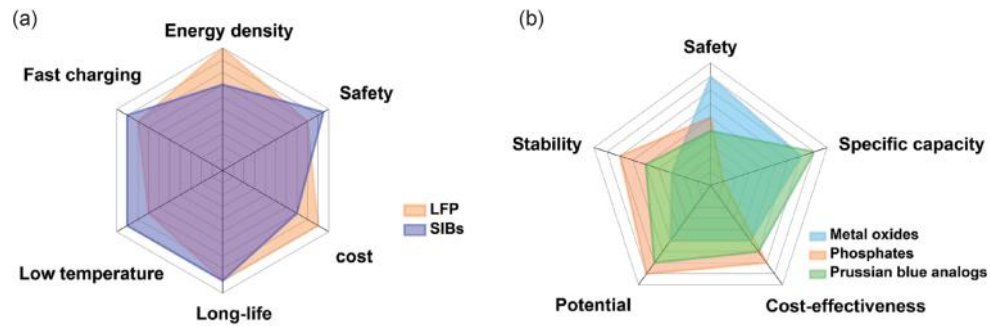


图 2 钠离子电池和磷酸铁锂电池(a)及钠离子电池不同类型的正极材料之间(b)对比雷达图

Fig. 2 Radar comparison maps of sodium ion battery and LFP battery(a) and contrast between different types of positive electrode materials for sodium-ion batteries(b)

深入研究。而钠离子电池拥有着接近甚至超过磷酸铁锂的循环性能且成本更低,在储能电池领域具有优势,是目前商业化发展的主要方向。

钠离子电池正极材料具有不同类型,选择何种路线也是未来产业化的关键之一。图 2(b)为钠离子电池正极材料几种主要类型的雷达对比图,分别从稳定性、潜力、性价比、比容量以及安全性能等方面进行了对比分析。从图中可以看出,层状金属氧化物拥有较好的安全性、比容量以及成本效应,因此未来可以作为动力电池,尝试用于新能源汽车上,特别是在宁德时代、中科海钠等公司的推动下,SIBs 正逐渐进入实践阶段。在未来的几年里,SIBs 的市场规模将继续扩大,它们在电动汽车和储能系统中的应用将增加。而磷酸盐、硅酸盐这类聚阴离子型钠离子电池正极材料拥有较好的循环稳定性,但其理论比容量较低,因此可以作为储能电池,适合用于太阳能和风能等储能领域的应用,实现商业化。同时其较大潜力和较低的成本,

值得进一步开发研究。而普鲁士蓝材料,虽然其稳定性、安全性和比容量较好,但由于氰化物的毒性影响着其商业化的进程,在未来还有待进一步的研究与发展。

1.3 钠离子电池主要应用领域

随着技术的进步,钠离子电池在市场上的应用前景日益明朗。凭借低成本和高稳定性的优势,钠离子电池尤其适用于大规模储能系统。然而,由于钠离子电池的能量密度较锂离子电池低,目前难以广泛应用于动力汽车领域。尽管如此,它仍能有效替代铅酸电池(lead-acid batteries, LABs),成为二轮或三轮电动车的理想选择。此外,钠离子电池展现出卓越的低温性能,即便在-40℃的极端环境下也能稳定工作,这使其有望成为室外一体化基站的电源解决方案^[26-27]。表 2^[27]总结了钠离子电池、锂离子电池以及铅酸电池 3 类电池的优缺点和主要应用场景。

表 2 钠离子电池、锂离子电池以及铅酸电池对比^[27]

Table 2 Comparison of sodium-ion batteries, lithium-ion batteries, and lead-acid batteries^[27]

Comparison	Energy density/(Wh·kg ⁻¹)	Cycle life	-20℃ low capacity retention	Safety	Environmental performance	Application field
SIBs	90-160	2000-14000	>88%	Excellent	Excellent	Two-wheel electric vehicle, energy storage, base station
LIBs	120-300	3000-1000	<90%	Fine	Excellent	New-energy vehicle, large equipment, electronic products
LABs	50-70	300-500	<60%	Excellent	Poor	Two-wheel electric vehicle

2 钠离子电池正极材料介绍

SIBs 正极材料是决定其容量和能量密度的关键因素。更好的发挥电池正极材料的性能,是目前研究的重点之一。

2.1 过渡金属氧化物

Na_xMO_2 为钠离子电池过渡金属氧化物正极材料的化学式通式, M 为过渡金属元素, 可以是 Al、Mg、Ti、Cu、Cr 等元素中的一种或多种; x 是在 $0 < x < 1$ 之间的钠的化学计量值^[28-29]。如图 3(a), 所示当 Na 含量大于等于 0.5 但小于 1 时, Na_xMO_2 呈现层状结构; 而在 0.5 以下的 Na_xMO_2 , 则呈现出三维隧道

结构。不同晶型的 Na_xMO_2 由于其晶体结构的差异而具有不同性能^[30]。根据不同的 Na^+ 占位与 O^{2-} 堆叠方式可以把层状材料分为大概 4 种类型, 分别为: O3、O2、P3、P2 相。需要注意, P 型和 O 型的层状氧化物中过渡金属层的钠离子的配位环境是不同的, 如图 3(b) 所示, O 型为八面体配位, 而 P 型为三棱柱配位。其中 P2 型和 O3 型层状金属氧化物是当前研究的热点, 但二者各有优缺点。P2 型较 O3 型更为稳定, 具有更高的钠扩散系数和更好的长循环稳定性。O3 型层状金属氧化物相较于 P2 型拥有更高的钠离子浓度, 因此 O3 型具有更高的理论比容量。

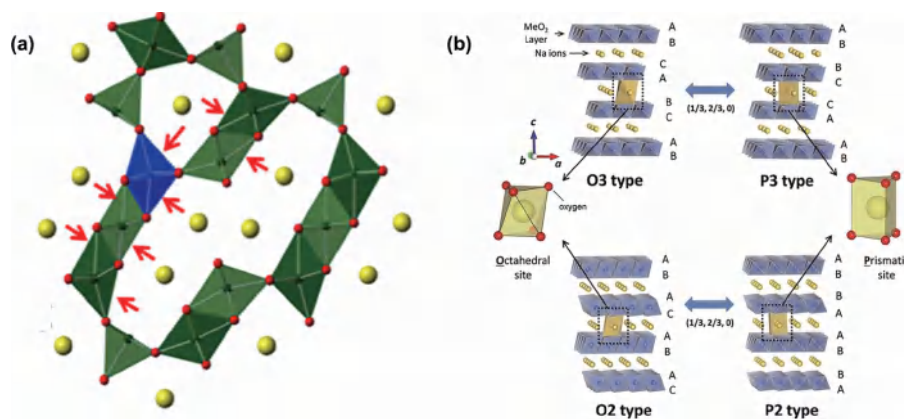


图 3 隧道型 Na_xMO_2 结构(a)^[23]和层状 Na_xMO_2 结构(b)^[30]

Fig. 3 Tunnel type Na_xMO_2 structure(a)^[23] and layered Na_xMO_2 structure(b)^[30]

2.2 聚阴离子

聚阴离子是一类材料的总称, 目前主要研究对象为磷酸盐, 包括正磷酸盐^[31-36]、氟磷酸盐^[37-39]、混合磷酸盐^[40-42]等。图 4 总结了一些常见的聚阴离子材料的结构^[31]。

2.2.1 正磷酸盐

在钠离子电池中, 正磷酸盐发挥着重要的作用, 通常是以磷酸铁钠(NaFePO_4)的形式存在, 具有相对较高的能量密度^[43-44]。由于其结构的稳定性, 使得其能够在多次充放电循环中维持较高的性能。这一点对于那些需要长期使用并对充放电循环要求较高的应用场景尤为重要。与锂离子电池相比, 正磷酸盐电池在安全性方面具有较高的竞争力。尽管正磷酸盐钠离子电池在钠离子电池领域具有一些优势, 但目前仍存在一些挑战, 如低电导率和相对较低的比容量等。因此, 研究者正在不断努力改进正磷酸钠电池的性能, 推动其在钠离子电池领域的应用^[45]。

2.2.2 氟磷酸盐

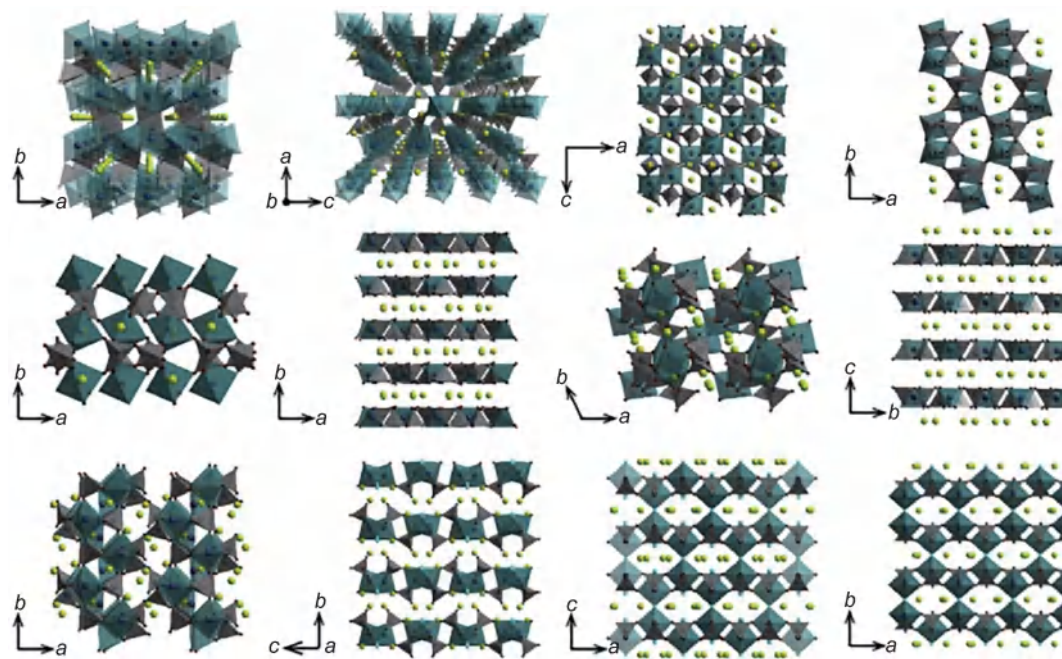
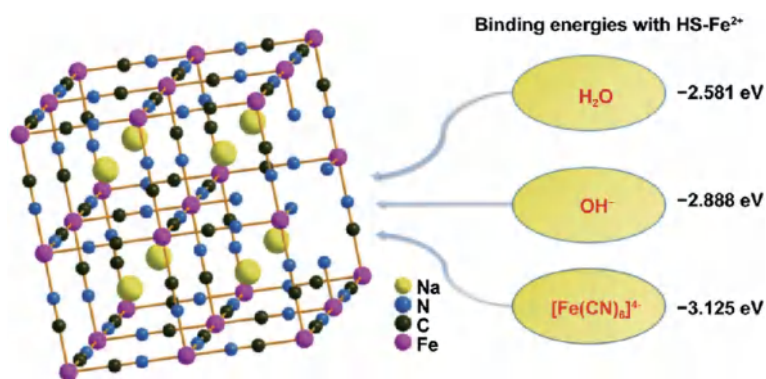
氟代磷酸盐具有较大的电负性, 能够有效提高工

作电压, 从而获得更高的能量密度。Barker 等^[46]在国际上率先发现了 NaVPO_4F 。其平均充放电平台在 3.7 V 左右, 且拥有较高的理论比容量 ($143 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。然而由于磷酸根的存在, NaVPO_4F 的电子电导率较差。所以目前研究者们尝试运用一系列的改性手段来提高其电化学性能, 有望实现大规模生产并商业化。

2.3 普鲁士蓝及其类似物

如图 5 为普鲁士蓝的结构图, 普鲁士蓝 ($\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$) 及其类似物 ($A_xM[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $0 \leq x \leq 2$, $A = \text{Na}$ 或 K 等碱金属, $M = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 等过渡金属), 其拥有开放的网格框架和较多的离子通道从而使得 Na^+ 能够快速进行脱嵌。因此, 普鲁士蓝类似物 (Prussian blue analogs, PBAs) 拥有 3.0 V (vs. Na^+/Na) 左右的放电电压平台以及较高的理论比容量 ($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[47-48]。

然而 PBAs 的使用受到限制, 因为它的内部结晶水和氰化物的毒性, 这阻碍了它的广泛应用。提高 PBAs 的结晶度可以有效提高材料的倍率和循环性能。目前提高 PBAs 结晶度的合成策略通常涉及引入

图 4 各类聚阴离子材料结构^[31]Fig. 4 Structure of various polyanionic materials^[31]图 5 普鲁士蓝结构图^[48]Fig. 5 Prussian blue structure^[48]

其他螯合剂或表面活性剂,但是在大规模生产过程中产生额外的成本和杂质。近年来,研究发现采用固相合成法替代传统的水共沉淀法,可直接制备出高结晶度的富钠PBAs,且无需任何额外添加剂。该发现不仅为优化PBAs的结晶度提供了简便途径,还为其大规模生产铺平了道路。尽管普鲁士蓝具有较高的理论比容量,但氰化物的毒性问题一直是制约其发展的主要障碍。因此,未来的研究仍需致力于解决这一难题,以推动其更广泛的应用。

3 SIBs正极材料发展现状

随着钠离子电池正极材料研发的逐步发展,钠离子电池技术已由实验室研究进入到工业化生产。国

内外 20 余家企业涉足钠离子电池领域,成果斐然。包括法国的 NAIADES 财团、英国的 FARADION、日本的 AsahiKASE、Panasonic 和 MGC、美国的 Natron 能源,以及中国的 Easpring、HiNa 和 Zhenhua 等公司。

3.1 层状氧化物正极材料

3.1.1 材料研究

3.1.1.1 元素掺杂

2015 年, Yue 等^[49]报道了一种由 5 种过渡金属组成的单相氧化物 $\text{NaNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/8}\text{Ti}_{1/8}\text{O}_2$ (NCFMT), 将高熵材料运用到钠离子电池层状材料中。该材料在 2~4 V 电压范围和 0.1C 倍率下拥有约 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首圈放电容量, 2 C 循环 100 圈后容量保持率为 97.7%, 具有较好倍率性能。为了证明高熵可以抑制材料的负相变, 通过原位 XRD 揭示了电池在

充放电过程中不同晶面的变化情况,证实了在 2.0~4.1 V 电压范围内测试能有效减少容量衰退。在 Na^+ 脱出/插入过程中, Ni 、 Co 、 Fe 参与了电荷补偿,而 Mn 和 Ti 稳定了结构而不改变其氧化态。从而提高了该材料的电化学性能。但是该材料仍存在缺陷,例如低电流下容量较低等,后续仍需要不断改进。2018 年, Deng 等^[50] 为解决 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应、空气中的稳定性以及钠离子脱嵌过程中的相变等问题,利用共沉淀设计出 O3 型 $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.10}\text{Mg}_{0.05}]\text{O}_2$, 材料拥有优异的电化学性能。0.1 C 的电流密度下能够释放出 $172 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 20 C 循环 1000 次后,容量保持率为 70.4%。此外,作者通过对钠离子电导率的计算以及电池阻抗的测量证明:通过锂、镁 2 种离子的掺杂,可以改善其导电性、扩散系数,进而改善其倍率性能。过渡金属与 Mn^{4+} 结合增强了结构的稳定性, Cu^{2+} 离子的存在又可以抑制相变进而保持结构稳定性。总之在各离子的协同作用下宏观上提高了材料的性能。

3.1.1.2 表面包覆

由于充放电过程中电解液和极片表面接触后产生的副反应会影响电池性能。所以采用表面涂层的方法来减少界面反应。表面涂层是指采用特定的物理或化学方法,在材料样品表面包覆稳定可靠的涂层

材料。这样做是为了防止材料与电解质直接接触,并防止与空气发生不良反应^[51]。根据包覆材料的不同,可分为碳涂层、金属氧化物层和导电聚合物层^[52]。Luo 等^[53]通过共沉淀的方法,制备出了一种梯度 Mg^{2+} 掺杂的 $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 正极材料,该材料在退火过程中,表面残留的 Mg^{2+} 会诱导形成 MgO 包覆层如图 6(a)所示,在 0.2 C 的电流下循环 100 圈后容量保持率为 69.7%(图 6(b)),未包覆的仅为 55.3%,证明了 MgO 的包覆有效提高了材料的循环性能。

3.1.1.3 混合结构设计

O3 材料因其高比容量和优异的结构稳定性而备受青睐,通常展现出更高的比容量和更出色的循环性能。相比之下, P2 材料虽然比容量稍低,但其更大的层间距显著提升了钠离子的扩散速率,使其在倍率性能方面表现更为突出。基于此,研究者开始探索将 O3 和 P2 材料的优势相结合,构建具有双相结构的复合材料。这一创新思路迅速激发了学术界的广泛兴趣,推动了混相结构材料的深入研究与发展^[54]。这些研究对今后层状材料的商业化进程具有重要的推动作用。Zhang 等^[55]利用溶胶-凝胶法,通过控制 Mg^{2+} 的掺杂量制备了 P2/O3 的混合双相层状材料,如图 6(c), (d) 所示,通过 XRD 分析,所有衍射峰均与 P2 相特征高度吻合。然而,随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加,材料中逐渐出

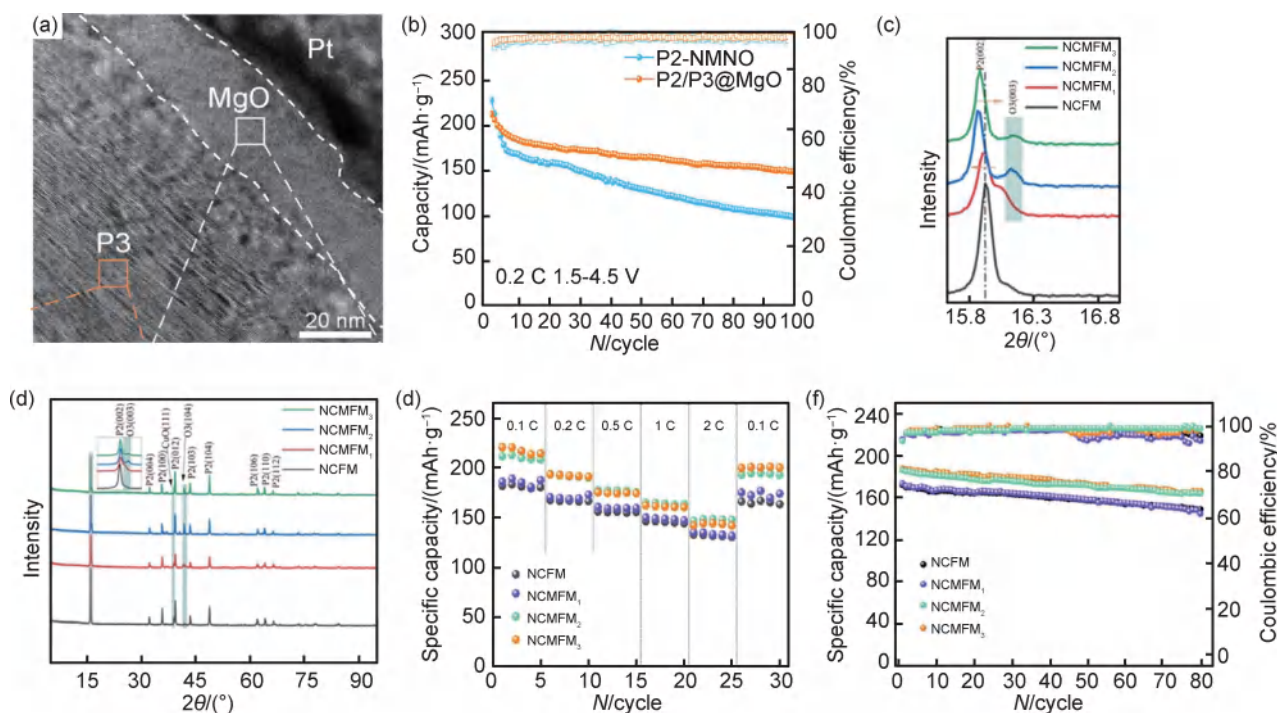


图6 P2/P3@MgO 的 HRTEM 图像(a)及循环性能(b)^[53], NCFM、NCMFM₁、NCMFM₂、NCMFM₃ 的(003)峰局部放大图(c),

及 NCFM、NCMFM₁、NCMFM₂、NCMFM₃ 的 XRD 图像(d), 倍率性能(e)和循环性能(f)^[55]

Fig. 6 HRTEM image of P2/P3@MgO(a) and cycle performance(b)^[53], peak local magnification (003) of NCFM, NCMFM₁, NCMFM₂, and NCMFM₃ (c), and XRD images(d), rate performance(e), and cycling performance(f) of NCFM, NCMFM₁, NCMFM₂, and NCMFM₃^[55]

现了 O3 相的衍射峰(003)和(104),这表明所制备的材料为 P2/O3 混合相。该材料在 0.1 C 倍率下展现出 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高比容量(如图 6(e)所示),并且在 0.2 C 倍率下循环 80 次后,仍保持了 88.1% 的容量保持率,显示出优异的电化学性能(图 6(f))。

近年来,层状材料的研究取得了显著进展,有效提升其电化学性能,但仍面临三大挑战:不可逆相变、湿度敏感性导致的结构不稳定以及产气引发的安全问题。针对不可逆相变问题,离子掺杂被认为是最有效的改性方法。通过元素掺杂,可以部分抑制材料的 Jahn-Teller 畸变,从而减少不可逆相变的发生。此外,优化材料的形貌和微观结构也是提升 Na^+ 扩散动力学和离子电导率的关键策略。例如,采用均匀尺寸的球形颗粒可以提高材料的压实密度,进而增加其体积能量密度;或者利用 ALD/MLD 技术对材料进行均匀涂层,以防止 P2 层状正极材料的溶解。对于过渡金属氧化物在潮湿环境中的不稳定性问题,表面改性是一种有效解决方案,可以减少材料表面绝缘残留物的形成,从而提高其稳定性和循环性能。此外,一些创新的结构设计,如双相复合结构、浓度梯度设计以及核壳结构等,也被证明能够显著提升材料的电化学性能。针对层状材料在循环过程中因晶格氧释放导致的产气问题,制备单晶材料或进行表面改性是有效缓解手段。单晶材料由于晶界数量和表面积减少,能够抑制表面副反应,从而减少气体产生。同时,由于氧气主要在材料表面释放,合理的表面改性工艺也能有效减少产气。总之,随着对层状材料研究的不断深入,其性能已逐步满足商业化需求,未来在储能领域具有广阔的发展前景。

3.1.2 产业发展

目前英国的钠离子电池生产商法拉典(Faradion)和中国的钠离子电池生产商中科海钠(HiNa)采用了层状金属氧化物作为正极材料。并且法拉典和中科海钠均有商业化产品。中科海钠、华阳集团(ADAYO)共同组建正、负离子电池生产线,已建成全球第一套 1 MWh 钠离子电池储能装置。2015 年,法拉典公司成功研发出首款钠离子电池,其能量密度达到 90 Wh/kg ,并率先应用于电动车等领域。到 2021 年,钠离子电池的性能显著提升,能量密度已突破 150 Wh/kg ,循环寿命超过 2000 达到 4000 次。与此同时,法拉典公司与多家企业展开合作,将钠离子电池技术拓展至储能系统和两轮摩托车等领域,并持续扩大其钠离子电池的生产规模。

中国在钠离子电池产业化领域处于全球领先地位,其中最具代表性的企业是中科海钠。如图 7 所示,

中科海钠于 2018 年成功研制出全球首辆钠离子电池电动汽车,采用创新的蜂窝式电池技术,电池容量为 250 kWh,续航里程达到 252 公里。2020 年 3 月,公司完成了钠离子电池的中试生产线建设,并于同年 9 月正式投产,电池产能达到 30 万支/月。在此期间,中科海钠还首次获得了 10 万支的海外订单,并与多家企业达成上万支的合作研发协议。到 2022 年底,公司进一步建成了产能达 1 GWh 的钠离子电池生产线,这是全球首条实现大规模工业化应用的层状金属氧化物材料生产线,标志着钠离子电池技术从实验室走向商业化的重要里程碑。



图 7 中科海钠制造的钠离子电池汽车

Fig. 7 Sodium-ion battery car by HiNa

传艺科技(Transimage)研发的钠离子电池能量密度已达到 $157 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,其正极材料生产线在批量生产方面处于行业领先地位。初期,公司采用高容量、高稳定性的层状氧化物作为工艺路线,生产的正极材料容量超过 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。目前,正极材料的量产工艺已趋于完善,设备安装调试完成,成功实现了大规模生产。传艺科技表示,钠离子电池具有显著的经济优势,竞争力强劲。随着工业化进程的推进,其生产成本有望逐步下降,预计规模化制备成本可降至 0.45 元/Wh,展现出显著的性价比优势。未来,随着聚阴离子型产品的引入,生产成本还可能进一步降低至 0.35 元/Wh。到 2026 年,钠离子电池的市场份额预计将超越铅酸电池。即使碳酸锂价格降至 10 万元/吨以下,锂电池的生产成本仍约为 0.60 元/Wh,仍高于钠离子电池,因此钠离子电池在未来具有广阔的发展空间。目前,钠离子电池的主要应用场景集中在储能和电动两轮车领域。在电动两轮车新国标推动铅酸电池向锂电池转型的背景下,钠离子电池凭借其优异的循环性能,且成本不受锂价波动影响,将在电动两轮车市场中占据显著优势。

受益于新能源行业的快速发展,钠离子电池的产业化进程正在加速。在钠离子电池的 3 种技术路线中,

层状氧化物率先实现商业化应用。然而,该类材料仍面临空气稳定性差、不可逆相变等问题,限制了其实际应用。随着掺杂、包覆、结构/组成设计等多种改性手段的深入研究,层状氧化物正极材料的性能正在不断

改进和提升。未来,层状氧化物正极材料有望在钠电储能和动力电池等领域发挥重要作用。因此,各大企业纷纷布局,为迎接钠电时代的到来做好准备。表3总结了一些企业在层状材料钠离子电池领域取得的进展。

表3 布局层状材料的企业名单
Table 3 List of companies that lay out layered materials

Company	Battery System	Product and performance
CATL	Full battery	Energy density is 160 Wh·kg ⁻¹ , fast charge performance is 15 minutes charge 80%
ADAYO	Full battery/positive electrode/anode	Energy density is 145 Wh·kg ⁻¹ , cycle life reaches 4500 times
GEM	Positive electrode	Layer oxides, high capacity, and low cost
RONBAY	Positive electrode	Energy density is 100-200 Wh·kg ⁻¹
EASPRING	Positive electrode	The specific capacity of the layered oxide is 177.2 mAh·g ⁻¹
CHANGYUANLICO	Positive electrode	Layout industrial line, a small amount of shipment, and performance in the upstream
XTC	Positive electrode	Energy density is 145 Wh·kg ⁻¹ , cycle number is 4000 times with 80% capacity retention
ZEC	Positive electrode	Energy density is 150-160 Wh·kg ⁻¹ , cycle life reaches 4000 times in normal temperature 1000 times in high temperature, 90% capacity retention under -20 °C low temperature, fast charge at 4 C to 5 C with first coulomb efficiency of 87%-88%
Transimage	Battery/positive electrode/electrolyte	Energy density is 145 Wh·kg ⁻¹ , cycle life reaches 4000 times, specific capacity is 140 mAh·g ⁻¹
VEKEN	Battery	Energy density is 150 Wh·kg ⁻¹ , cycle life reaches 3000 times

3.2 聚阴离子正极材料

3.2.1 材料研究

3.2.1.1 元素掺杂

通过元素掺杂、置换等手段在原子水平上调控电极材料的晶格结构,具有以下显著优势:首先,能够有效调控材料的能带结构,从而改善其导电性能;其次,通过改变钠离子的扩散通道和势垒,显著提升钠离子的电导率。这种结构调控不仅能够支撑材料的单元结构,还能增强材料的结构稳定性,同时提高电子导电性和钠离子扩散速率,从而全面提升电极材料的电化学性能。Cai等^[56]采用溶胶凝胶法制备了Cr³⁺掺杂的Na₃V₂(PO₄)₂F₃,研究表明采用同价位的Cr³⁺来替换V³⁺可以有效提高材料的离子电导率,从而使得材料的电化学性能提高,经过测试后发现掺杂过后的材料的CV曲线(图8(a))氧化还原峰更尖锐且面积更大,表明材料在极化减小的同时容量提高。同时,图8(b),(c)展示出其优异的倍率和循环性能。该材料的研发证明了掺杂对聚阴离子型材料的性能有着积极的影响,为后续的发展奠定了基础。

3.2.1.2 碳包覆

碳包覆是一种新型的导电材料,它可以通过在其晶体表面包覆一层或者多层碳来提高其电导率。此外,碳涂层会阻碍晶体生长。通过将聚阴离子材料与碳材料结合,可以显著提高聚阴离子材料的电化学性

能。Liu等^[57]以聚乙烯基吡咯烷酮为原料,合成氮掺杂碳包覆的Na₃V₂(PO₄)₃材料。材料呈现出球形形貌,外侧拥有一圈4 nm左右的碳层。同时,材料的CV曲线显示N掺杂有效减小材料的极化。Lu等^[58]采用溶胶凝胶和冷冻干燥结合的方法制备了含有氮和硫的碳层包覆的Na₃V₂(PO₄)₂F₃,制备出来的材料具有优异的电化学性能。TEM图像(图8(d))显示出材料中存在碳层,电化学测试也表明了碳层的加入有效提高了材料的倍率和循环性能(图8(e),(f)),证明了碳层的包覆能够提高材料的性能的观点。

3.2.1.3 正极材料纳米化

纳米化技术通过对材料的形貌进行精确调控或增加其比表面积,显著提升了材料的电化学性能。纳米结构为材料在充放电过程中的体积膨胀提供了有效缓冲空间,从而避免了材料破裂,延长了电池的循环寿命。这种结构优化不仅增强材料的机械稳定性,还进一步改善其电化学反应动力学。Jiang等^[59]合成一种三维纳米多孔花状复合材料NVP@C-BN,该复合材料使用N和B掺杂的碳层包覆。这种独特的结构显著提高电子导电性和Na⁺离子的扩散速率。同时,N和B掺杂后的碳层使得NVP@C-BN具有更多的Na⁺活性位点。此外,由于是纳米颗粒使得材料在循环过程中的产生膨胀较小从而不至于破裂,有效延长材料的寿命。

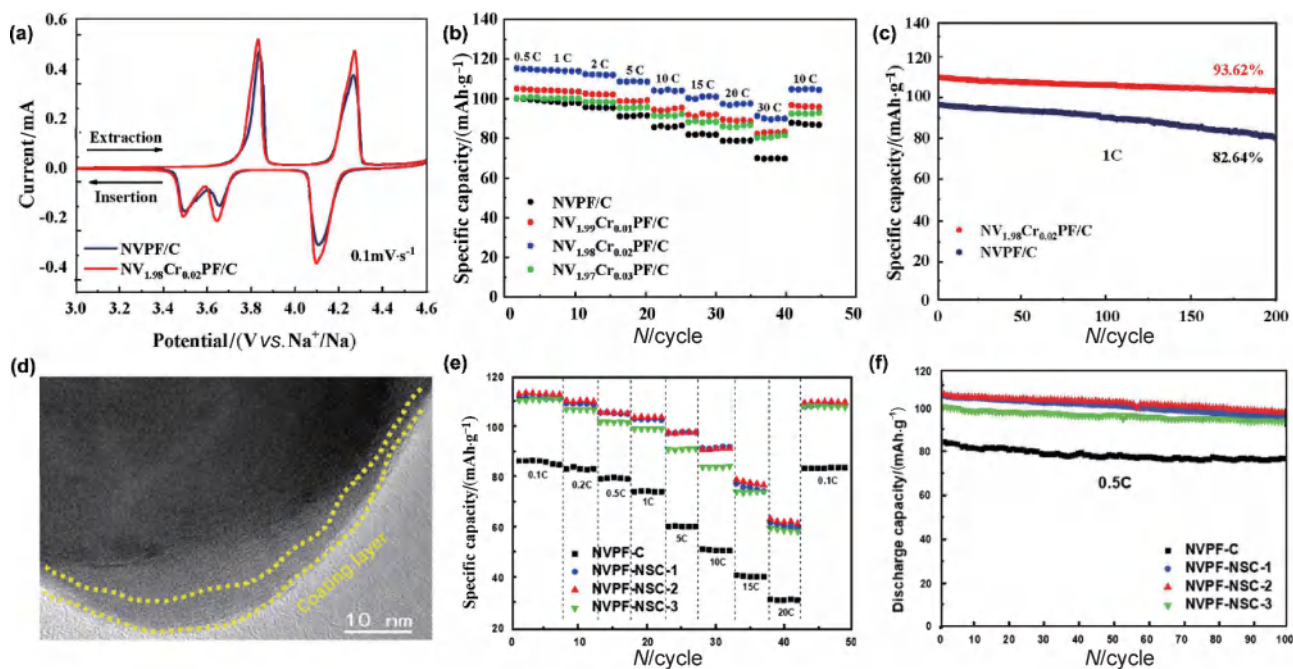


图8 NVPF/C 和 $\text{NV}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PF/C}$ 的 CV 曲线(a), NVPF/C、 $\text{NV}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{PF/C}$ 、 $\text{NV}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PF/C}$ 和 $\text{NV}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{PF/C}$ 的倍率性能(b)和循环性能(c)^[56], NVPF-NSC-2 的 TEM 图像(d), 及 NVPF、NVPF-NSC-1、NVPF-NSC-2、NVPF-NSC-3 的倍率性能(e)和循环性能(f)^[58]

Fig. 8 CV curves(a) and rate performance(b) of NVPF/C and $\text{NV}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PF/C}$, cycle performance of NVPF/C, $\text{NV}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{PF/C}$, $\text{NV}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{PF/C}$ and $\text{NV}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{PF/C}$ (c)^[56], TEM images of NVPF-NSC-2(d), rate performance(e) and cycle performance(f)^[58] of NVPF, NVPF-NSC-1, NVPF-NSC-2, and NVPF-NSC-3

总体而言,聚阴离子材料因其晶体结构中包含聚阴离子基团,能够实现较高的工作电压。然而,受限于其较差的导电性,材料的容量无法完全发挥,因此提升电导率成为当前研究的重点方向。目前,针对聚阴离子型正极材料的改性方法主要包括过渡金属或阴离子掺杂、碳材料包覆或复合材料的制备、界面设计与调控等。其中,结构设计能够显著提升材料的电压耐受性和电荷转移动力学,从而有效改善其电化学性能,尤其是在能量密度和功率密度方面。经过近年来的深入研究,聚阴离子材料的实际性能与理论潜力以及商业化需求之间的差距已逐步缩小。然而,其较低的理论容量仍是限制其市场应用的主要障碍。

3.2.2 产业发展

聚阴离子正极材料理论循环寿命最长,接近磷酸铁锂正极材料,具备较好的倍率性能、循环性能和安全性能。但聚阴离子正极材料导电性差,且某些含钒化合物成本高,限制了其工业应用,因此提升电导率以及降低成本是目前相关公司积极改进的方向。工业生产通常采用碳包覆、纳米化合离子掺杂^[60-68]进行改性以提高电子电导率。低成本的研发路径主要有:(1)探索以机械法制备为代表的低成本制备方法;(2)研究开发新型的无钒型聚阴离子正极材料。与层状材

料相比,聚阴离子材料成本低大约为0.1~0.15元/(Wh),同时循环稳定性更好(>8000次)。

小米公司(XIAOMI)旗下的顺为团队宣布领投珈钠能源(JNION)数千万元。珈钠能源在6个月两次融资,融资总额接近一亿元。启钠新能源(Qina)致力于复合磷酸铁钠材料的研发,复合磷酸铁钠的理论比容量可达 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,理论成本可以控制在2万元/吨以内,完成数千万元天使轮融资。千吨磷酸铁钠复合生产线即将投产。同时,正在积极规划建设万吨正极材料及其前体生产线,预计年内建成投产。

众钠能源(ZOOLNASM)为聚阴离子路线中最具代表的企业,采用了硫酸铁钠体系技术路线,因具备低成本、高安全、高循环寿命等多重优势,受到广泛关注。在聚阴离子中硫酸铁系的成本优势是最大的,原材料成本仅为1~2万元/吨。相较于 LiFePO_4 的3~4万元/吨优势明显。此外,众钠能源签订了多份两轮车的钠离子电池订单,标志着该公司钠离子电池开始实质性交付。众钠能源正加速推进一体化布局,已在正极材料、电芯和PACK系统三大领域实现了量产能力,确保了钠电关键材料的自给自足。然而,硫酸盐离子在高温下易分解的特性,成为材料开发中的一大瓶颈。因此,探索能够在较低温度下合成高结晶度和

高纯度材料的方法,成为材料发展的核心挑战。这一问题的解决将是未来推动钠离子电池技术进一步突

破的关键所在。表4总结了一些布局聚阴离子产业的企业及研究进展。

表4 布局聚阴离子的企业名单
Table 4 List of companies that distribute polyanions

Company	Battery system	Product and performance
ZOOLNASM	Positive electrode	The 2 C cycling performance is 1500 cycles, with an energy density of 122 Wh·kg ⁻¹ . The fast charge performance allows more than 90% charge in 30 min
JNION	Positive electrode	The composite sodium ferric phosphate material shows 1 C cycling for 500 times with 98.2% capacity retention. At 0.2 C, it has a specific capacity of 102 mAh·g ⁻¹
LIFUN	Battery	The energy density is 140 Wh·kg ⁻¹ , cycle life is more than 2000 times

3.3 普鲁士蓝正极材料

3.3.1 材料研究

3.3.1.1 螯合剂辅助

溶液共沉淀法是一种成本效益高、无毒、易于控制且可扩展的普鲁士蓝类似物大规模生产方法。然而,传统的共沉淀法由于成核速率过快,往往导致PBAs颗粒结晶度较低,并伴随明显的颗粒团聚现象,同时不可避免地引入大量晶格空位和水分。为解决这一问题,通常在前体溶液中加入螯合剂。螯合剂能够降低成核速率,从而提高最终产物的结晶度。螯合配体对过渡金属离子具有强亲和力,能够与M₂(CN)₆⁴⁻离子竞争,从而抑制PBAs的自发成核。此外,通过引入负电性配位离子,原始晶核表面会形成较强的吸附能力,延缓晶核生长,避免晶粒过度团聚。在螯合剂的作用下,结晶成核趋向一致,缺陷减少,晶粒质量显著提升。例如,含有3个羧基的柠檬酸钠能够与二价或三价金属离子按1:1的比例形成络合物,具体比例取决于物质浓度。因此,柠檬酸钠常被用作PBAs制备中的螯合剂,尤其适用于Ca²⁺、Fe²⁺和Mn²⁺等金属离子的调控^[69-72]。Jiang等^[73]运用羧甲基纤维素钠作为螯合剂,采用溶胶凝胶法制备普鲁士蓝(LD-PB)材料,由于羧甲基纤维素钠的存在,可以有效调节LD-PB的沉淀,使得LD-PB拥有较高的结晶度,而高结晶的开放框架允许超快和高度可逆的钠插入/萃取,从而提高材料的电化学性能(图9(a),(b))。如图9(b),(c)所示,作者通过拟合不同扫速CV证实了螯合剂的合理使用可以有效提高钠离子扩散系数。图9(d)显示其容量更多来自赝电容,解释了材料具有高容量的原因。

3.3.1.2 提高Na⁺浓度

制备高Na含量的PBAs,必须在前驱体中提高Na⁺的含量。这样在材料中添加适当过量的钠盐,既可以提高材料的容量,又可以提高样品的结晶度使其更稳定。同时,按照钠离子的浓度又可把PBAs分为

柏林绿(BA)、普鲁士蓝(PB)和普鲁士白(PW)。为了进一步研究Na⁺浓度对PABS性能和结构的影响,还需要进行更详细的研究。Chen等^[74]通过在合成过程中控制Na⁺离子浓度合成了富含Na的PBAs。通过提高合成过程中Na⁺浓度,使用浓度为0、1、2、3、4 mol/L的NaCl溶液制备了一系列PBAs,在合成过程中逐渐增加Na⁺的浓度。PABS的SEM图像显示,随着钠盐浓度的增加,PBAs的形貌出现了明显变化,由最初的长方体逐渐变为多级棒状,然后又变为多孔结构。受益于多孔结构,PB-4 M拥有最大比表面积,从而使得电极和电解质之间更加充分的接触,使得Na⁺更快的传输。

总而言之,普鲁士蓝材料虽然拥有着较高的理论比容量,但是其内部的结晶水的存在依然没有很好的办法解决,这会使得材料的循环性能大打折扣。同时由于其内部氰根基团的存在,使得材料具有一定的毒性,这也是普鲁士蓝材料商业化进程较慢的原因。目前尝试通过多种手段对其进行改性研究,尝试提高该材料的性价比,相信在不久的未来普鲁士蓝材料能够实现大规模产业化。

3.3.2 产业发展

作为普鲁士蓝合成的关键原料氰化钠,属于危化品,受到严格管控。而美联新材作为全国产能最高的氰化钠上游生产商。因此,美联新材(MALION)在钠离子电池正极材料生产方面早有布局,且具有极大的优势。此外,生产过程中会有副产品硫酸亚铁产生,而硫酸亚铁既是生产硫酸铁钠的原料也是普鲁士蓝的原料,具有极高的成本优势。同时星空科技(ISTAR)也发布了普鲁士蓝作为正极的铁基-硫系化合物电池。

目前,美联新材已经和多家企业签订了合作协议,就普鲁士蓝(白)进行合作。同月,美联新材收购了集邦新能源(Energytrend)并联合五家公司,承担了世界上首项普鲁士蓝钠离子电池储能示范工程,经过

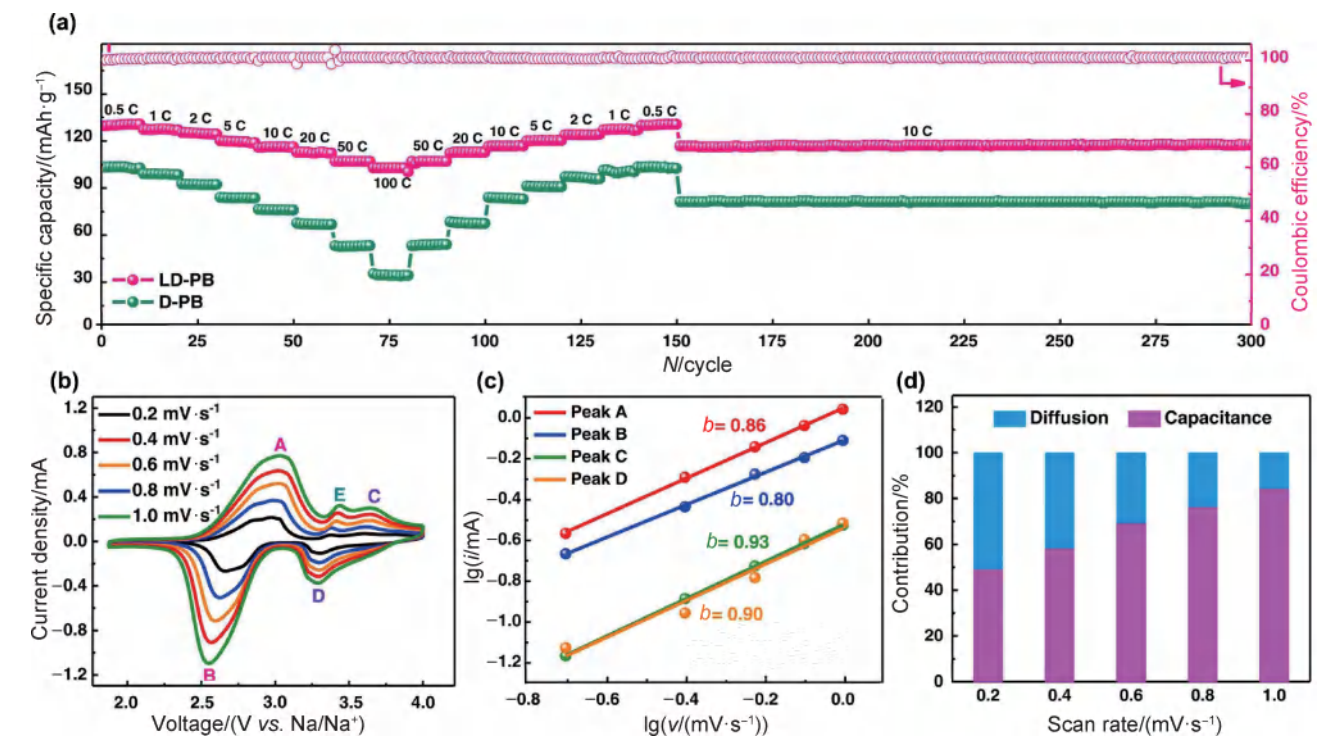


图9 LD-PB和D-PB的倍率性能(a),LD-PB的不同扫速CV(b)和线性拟合b值(c),
及LD-PB在不同扫描速率下的扩散控制和电容贡献比(d)^[73]

Fig. 9 Rate performance of LD-PB and D-PB (a), CV of different sweep rates (b) and linear fitting of b values (c) for LD-PB,
and diffusion control and capacitance contribution ratio of LD-PB at different scan rates (d)^[73]

严格的培训考核后,已经正式投产。预计年底,将继续完成其他钠离子电池储能示范项目,储能能量将逐步增加,同时 100 kWh、2 MWh 系统示范项目也有望投入使用。表 5 是一些具有代表性的公司及其研发进展。

表 5 布局普鲁士蓝的企业名单

Table 5 List of companies that distribute Prussian blue

Company	Battery system	Product and performance
MALION	Prussian blue (white) positive electrode	The probability of thermal runaway is extremely low ,the safety performance is commendable
HIFICHEM	Prussian blue (white) positive electrode	Cooperate with MALION to lay out a 50 T pilot production line. Provide support for the upstream key raw materials sodium cyanide raw materials
BRUNP RECYCLING	Prussian blue positive electrode	The problem of rapid capacity decay during the cycle is improved, and the cycle life reaches 2500-3000 cycles
Natron Energy	Prussian blue positive electrode	The battery can be fully charged in 8 min and has a cycle life of over 50000 cycles, but it is currently at the laboratory stage

4 未来发展趋势

钠离子电池具有突出的成本优势,具有良好的应用前景。但其仍存在一些缺陷,如理论比容量较低、能量密度较低等。通过元素掺杂、表面包覆等手段可以有效解决这些问题。

未来钠离子电池主要的应用领域可以重点考虑以下方面:

(1)对于层状材料来说,其特点和锂离子电池中

的三元材料类似,具有较高的理论比容量和能量密度。但目前来说,由于其特殊的层状结构导致材料在循环过程中会发生不可逆的结构崩塌从而减少寿命。因此,后续研究应围绕着解决材料寿命低的问题展开。层状材料主要的应用场景较为广泛,可以作为动力电池取代部分锂离子电池应用在汽车上,也可以作为储能电池运用在二轮车、遥控器电池、手机电池上。总的来说,层状材料是钠离子电池 3 种体系中最先实现产业化的,也是未来钠离子电池产业的主力军。

(2)对于聚阴离子型化合物,此类材料的最大优点是其具有极高的循环稳定性。它类似于锂离子电池中的磷酸铁锂材料,但稳定性要更优于铁锂材料,目前已有报道循环寿命达到10000次以上。然而,其自身理论比容量较低,已经几乎达到研究的顶端。因此未来的研究方向主要围绕着提高其倍率性能,提高材料耐大电流的能力,从而提高其快充性能。对于聚阴离子型化合物,主要应用场景集中在储能领域,例如风力发电站、光伏发电站等方面。同时其可以通过和磷酸铁锂材料相结合的方法,实现材料成本进一步下降的同时提高材料的使用寿命。目前多家公司已经布局万吨以上的聚阴离子材料生产线,具有巨大的商业潜力。

(3)对于普鲁士蓝材料,目前受限于其氰根有毒以及结晶水的影响,商业化的进展较慢。对其布局的产商主要是化工产或者塑料产转型而来。但是,普鲁士蓝有较高的能量密度且可以作为水系电池,这使得研究者们对它依然充满着兴趣,相信在未来通过各类的改性手段有望解决这些问题,从而提高普鲁士蓝材料的性价比,实现大规模的商业化应用。

综上,钠离子电池是一种新型的储能体系,因其比容量高、成本低、资源丰富等诸多优点而受到各界的广泛关注。目前钠离子电池的市场还处于起步阶段,具有较大的潜力。作为新一代的新型能源,未来很有希望能够取代铅酸电池或者部分取代磷酸铁锂电池,实现在生活中的大规模应用。

参考文献

- [1] WANG H, GAO X, ZHANG S, et al. High-entropy Na-deficient layered oxides for sodium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2023, 17(13): 12530-12543.
- [2] WANG X, REN L, WANG Y, et al. A strategy to enhance rate capability by doping titanium into $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{C}$ cathode materials for Na-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 557: 232533.
- [3] XU H, MA J, HE X, et al. Single-crystalline Mg-substituted $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ nanoparticles as a high capacity and superior cycling cathode for sodium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2023, 15: 4830-4838.
- [4] YANG A, HUANG X, LUO C, et al. High-rate-capacity cathode based on Zn-doped and carbonized polyacrylonitrile-coated $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(18): 22132-22141.
- [5] ZHANG B, CHEN G, YANG Y, et al. Heterovalent chromium-doped $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with superior rate and stability performance for sodium-ion storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(27): 10083-10094.
- [6] 彭晨熹, 刘军. 钠离子电池层状过渡金属氧化物正极材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(10): 1-12.
- [7] LI J, LI Z, TANG S, et al. Boosted electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ at low temperature through synergistical F substitution and construction of interconnected nitrogen-doped carbonaceous network[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 150: 159-167.
- [8] LIANG H, LIU H, GUO J, et al. Self-purification and silicon-rich interphase achieves high-temperature (70 °C) sodium-ion batteries with nonflammable electrolyte[J]. Energy Storage Materials, 2024, 66: 103230.
- [9] BAI Z, YAO Q, WANG Met al. Low-temperature sodium-ion batteries: challenges and progress[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14: 2303788.
- [10] 韩富娟, 常增花, 赵金玲, 等. 高镍三元锂离子电池低温放电性能研究进展[J]. 材料工程, 2022, 50(9): 1-17.
HAN F J, CHANG Z H, ZHAO J L, et al. Research progress in low-temperature discharge performance of Ni-rich ternary lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(9): 1-17.
- [11] CAO Z, ZHU G, ZHANG R, et al. Biological phytic acid guided formation of monodisperse large-sized carbon@LiFePO₄/graphene composite microspheres for high-performance lithium-ion battery cathodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 382-390.
- [12] HOU Y, CHANG K, WANG Z, et al. Rapid microwave-assisted refluxing synthesis of hierarchical mulberry-shaped $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}/\text{C}$ as high performance cathode for sodium & lithium-ion batteries[J]. Science China Materials, 2019, 62: 474-486.
- [13] WANG H, LIU Q, LIU Y, Multi-ion doped P_2/O_3 biphasic layered oxides cathodes $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Cu}_{0.14}\text{Ti}_y\text{Zn}_z\text{O}_2$ for sodium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 962: 171053.
- [14] 吕奕菊, 梁勇清, 谭家棚, 等. 改性水系钠离子电极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及性能[J]. 材料工程, 2023, 51(9): 158-166.
LYU Y J, LIANG Y Q, TAN J X, et al. Preparation and properties of modified aqueous sodium-ion electrode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 158-166.
- [15] 王瑞琦, 牟连山, 尚永健, 等. 钠离子电池产业化进展[J]. 盐湖研究, 2024, 32(2): 72-79.
WANG R Q, MOU L S, SHANG Y J, et al. Industrial progress of the sodium ion batteries[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(2): 72-79.
- [16] 黄登甲, 陈钊. 钠离子电池关键材料技术研究[J]. 信息记录材料, 2023, 24(6): 14-16.
HUANG D J, CHEN M, Research on key material technology of sodium-ion battery [J]. Information recording materials, 2023, 24(6): 14-16.
- [17] ZHAO L N, ZHANG T, ZHAO H L, et al. Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. Materials Today Nano, 2020, 10: 100072.
- [18] DING F, ZHAO C, XIAO D, et al. Using high-entropy configuration strategy to design Na-ion layered oxide cathodes with super-

- rior electrochemical performance and thermal stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(18): 8286-8295.
- [19] ANANG D A, PARK J H, BHANGE D S, et al. O3-type layer-structured $\text{Na}_{0.8}[\text{Ni}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}]\text{O}_2$ as long life and high power cathode material for sodium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 23164-23171.
- [20] LIN C C, LIU H Y, KANG J W, et al. *In-situ* X-ray studies of high-entropy layered oxide cathode for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 51: 159-171.
- [21] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(28): 14943-14953.
- [22] WALCZAK K, PLEWA A, GHICA C, et al. $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ high-entropy layered oxide-experimental and theoretical evidence of high electrochemical performance in sodium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 47: 500-514.
- [23] ZHONG W T, HUANG Q H, ZHENG F H, et al. Structural insight into the abnormal capacity of a Co-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode for sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(42): 47548-47555.
- [24] JOSHI A, CHAKRABORTY S, AKELLA S H, et al. High-entropy Co-free O3-type layered oxyfluoride: a promising air-stable cathode for sodium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35: 2304440.
- [25] KANG J, ZHU L, TENG F Y, et al. High-rate performance and super long-cycle stability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material coated by diatomic doped carbon[J]. Rare Metals, 2023, 42: 1570-1582.
- [26] LI J, CHEN Y, SHI H, et al. One step *in-situ* synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_3\text{V}_3(\text{PO}_4)_4$ biphasic coexisted cathode with high energy density by inducing of polyvinylpyrrolidone for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 562: 232802.
- [27] 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[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 515-522.
- RONG X H, LU Y X, QI X G, et al. Na-ion batteries: from fundamental research to engineering exploration[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(2): 515-522.
- [28] LIU Y, FANG X, ZHANG A, et al. Layered $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ as high-voltage cathode for sodium-ion batteries: the capacity decay mechanism and Al_2O_3 surface modification[J]. Nano Energy, 2016, 27: 27-34.
- [29] LIU H, XU J, MA C, et al. A new O3-type layered oxide cathode with high energy/power density for rechargeable Na batteries[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 4693-4696.
- [30] 孙媛媛, 李思卿, 王成儒, 等. 钠离子电池层状过渡金属氧化物正极材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(6): 776-795.
- SUN Y Y, LI S Q, WANG C R, et al. Research progress of layered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries[J]. Rare Metals, 2022, 46(6): 776-795.
- [31] ZHAO L, YU L, WAN G, et al. Co-manipulation of ultrafine nanostructure and uniform carbon layer activates maricite-structured NaFePO_4 as a high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. Small Science, 2023, 3: 2300122.
- [32] CASAS-CABANAS M, RODDATIS V V, SAUREL D, et al. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 - NaFePO_4 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(34): 17421-17423.
- [33] JEONG S, KIM B H, PARK Y D, et al. Artificially coated NaFePO_4 for aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 720-726.
- [34] KLEE R, ARAGÓN M J, ALCÁNTARA R, et al. High-performance $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode for sodium-ion batteries prepared by a ball-milling-assisted method[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 2016: 3212-3218.
- [35] LI H, BI X, BAI Y, et al. High-rate, durable sodium-ion battery cathode enabled by carbon-coated micro-sized $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles with interconnected vertical nanowalls[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(9): 1500740.
- [36] LIANG J, FAB K, WEI Z, et al. Porous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocubes as improved anode for sodium-ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 99: 343-348.
- [37] JIN T, LIU Y, LI Y, et al. Electrospun $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers as self-standing cathode material for ultralong cycle life Na-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(15): 170087.
- [38] CAO Y, LI X L, DONG X, et al. Pilot-scale synthesis sodium iron fluorophosphate cathode with high tap density for a sodium pouch cell[J]. Small, 2022, 18(45): 2204830.
- [39] ZHAO C D, GUO J Z, GU Z Y, et al. Robust three-dimensional carbon conductive network in a NaVPO_4F cathode used for superior high-rate and ultralong-lifespan sodium-ion full batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(34): 17454-17462.
- [40] LI J, KUANG Q, WEN N, et al. Dual-carbon decorated $\text{Na}_3\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ nanocomposite *via* freeze drying: a zero-strain cathode material for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230927.
- [41] LI X, ZHANG Y, ZHANG B, et al. Mn-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ facilitating Na^+ migration at low temperature as a high performance cathode material of sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230922.
- [42] BEN Y H, ESSEHLI R, AMIN R, et al. Sodium intercalation in the phosphosulfate cathode $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2018, 382: 144-151.
- [43] ARCELUS O, NIKOLAEV S, CARRASCO J, et al. Magnetism of NaFePO_4 and related polyanionic compounds[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(19): 13497-13507.
- [44] ALI G, LEE J H, Susanto D, et al. Polythiophene-wrapped olivine NaFePO_4 as a cathode for Na-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15422-15429.
- [45] WANG R, WU S, ZHANG F, et al. Stabilizing the crystal structures of NaFePO_4 with Li substitutions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(25): 13975-13980.
- [46] BARKER J, SWOYER J, SAÏDI M Y, A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F [J]. Electrochemical and Solid-State Letters. 2006, 160: A1-A4.
- [47] LIU X, GONG H, HAN C, et al. Barium ions act as defenders to prevent water from entering Prussian blue lattice for sodium-ion battery[J]. Energy Storage Materials, 2023, 57: 118-124.
- [48] HUANG Y, ZHANG X, JI L, et al. Boosting the sodium storage performance of Prussian blue analogs by single-crystal and high-entropy approach[J]. Energy Storage Materials, 2023, 58:

- 1-8.
- [49] YUE J L, YIN W W, CAO M H, et al. A quinary layer transition metal oxide of $\text{NaNi}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/8}\text{Ti}_{1/8}\text{O}_2$ as a high-rate-capability and long-cycle-life cathode material for rechargeable sodium ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 15712-15715.
- [50] DENG J, LUO W B, LU X, et al. High energy density sodium-ion battery with industrially feasible and air-stable O3-type layered oxide cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(5): 1701610.
- [51] YU C, YANG L, SUN S, et al. Enhanced Na-storage properties of O3-type $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathodes by doping and coating dual-modification strategy [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (24): 36715-36722.
- [52] YANG Y, DANG R, WU K, et al. Semiconductor material ZnO-coated P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries with superior electrochemical performance [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 124(3): 1780-1787.
- [53] LUO X, HUANG Q, FENG Y, et al. Constructing a composite structure by a gradient Mg^{2+} doping strategy for high-performance sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 46: 51846-51854.
- [54] LIU J, ZHOU J, ZHAO Z, et al. Deciphering the formation process and electrochemical behavior of novel P2/O3 biphasic layered cathode with long cycle life for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* 2023, 560: 232686.
- [55] ZHANG Y, CHEN J, WANG R, et al. P2/O3 biphasic cathode material through magnesium substitution for sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(9): 11349-11360.
- [56] CAI C, LIU Q, HU Z, et al. Construction of superior performance $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ cathode by homovalent doping strategy toward enhanced sodium ion storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 571: 233080.
- [57] LIU X, LI M, YANG X, et al. Carbon encapsulation and chlorine doping enable $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ superior sodium ion storage properties as cathode material for sodium ion battery [J]. *Powder Technology* 2020, 364: 70-77.
- [58] LU T, YU X, LI X, et al. Zwitterionic polymer-derived nitrogen and sulfur co-doped carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ as a cathode material for sodium ion battery energy storage[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45 (41): 19391-19401.
- [59] JIANG Y, ZHOU X, LI D, et al. Highly reversible Na storage in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by optimizing nanostructure and rational surface engineering [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (16): 1800068.
- [60] WAN M, ZENG R, MENG J, et al. Post-synthetic and *in situ* vacancy repairing of iron hexacyanoferrate toward highly stable cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14: 9.
- [61] LIU L, XIAO W, GUO J, et al. Nanocomposite $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized by freeze-drying assisted sol-gel method and its magnetic and electrochemical properties[J]. *Science China Materials*, 2017, 61: 39-47.
- [62] 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[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1480.
- [63] DING H, HE X, TAO Q, et al. N-doped carbon-layer-modified $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(17): 10384-10394.
- [64] KIM H, PARK I, SEO D H, et al. New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries: combined first principles calculations and experimental study [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (25): 10369-10372.
- [65] CAO Y, YANG C, LIU Y, et al. A new polyanion $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode with high electrochemical performance for sodium-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5 (12): 3788-3796.
- [66] ZHAO A, YUAN T, LI P, et al. A novel Fe-defect induced pure-phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with high capacity and ultra-long lifetime for low-cost sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106680.
- [67] CHEN M, CORTIE D, HU Z, et al. A novel graphene oxide wrapped $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ cathode composite for long life and high energy density sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1800944.
- [68] NI Q, BAI Y, WU F, et al. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2017, 4 (3): 1600275.
- [69] JIANG Y, ZHOU Y, CHU D, et al. Ionic liquid-assisted Prussian blue for stable sodium-ion battery cathodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6): 7822-7829.
- [70] WANG W, GANG Y, HU Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 980.
- [71] HU P, PENG W, WANG B, et al. Concentration-gradient Prussian blue cathodes for Na-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(1): 100-108.
- [72] LI Q Y, XU C, LIANG Y R, et al. Reforming magnet waste to Prussian blue for sustainable sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(42): 47747-47757.
- [73] JIANG M, HOU Z, WANG J, et al. Balanced coordination enables low-defect Prussian blue for superfast and ultrastable sodium energy storage[J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107708.
- [74] CHEN Y C, WOO H J, FADZIL S A F S M, et al. Cage-like porous Prussian blue as high-capacity cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials* 2022, 5(4): 4833-4840.

基金项目:国家自然科学基金区域重点项目(U22A20420)

收稿日期:2024-03-25;录用日期:2024-04-21

通讯作者:任玉荣(1973—),女,教授,博士,主要从事锂离子电池的研究工作,联系地址:江苏省常州市武进区湖塘镇常州大学测试实验楼D座(213164),E-mail:ryrchem@cczu.edu.cn

(本文责编:齐 新)

引用格式:汪书苹,刘齐军,李昌豪,等.快充型钠离子电池非水电解液研究进展[J].材料工程,2025,53(7):29-41.
WANG Shuping, LIU Qijun, LI Changhao, et al. Research progress in non-aqueous electrolyte for fast-charging sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 29-41.

快充型钠离子电池非水电解液 研究进展

Research progress in non-aqueous electrolyte
for fast-charging sodium-ion batteries

汪书苹^{1*}, 刘齐军^{2,3*}, 李昌豪¹, 曾子琪², 章彬彬¹, 谢佳²

(1 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院 电力火灾与安全防护
安徽省重点实验室(国家电网公司输变电设施火灾防护实验室),
合肥 230601; 2 华中科技大学 电气与电子工程学院, 武汉 430074;
3 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

WANG Shuping^{1*}, LIU Qijun^{2,3*}, LI Changhao¹,
ZENG Ziqi², ZHANG Binbin¹, XIE Jia²

(1 Anhui Province Key Laboratory of Electric Fire and Safety Protection
(State Grid Laboratory of Fire Protection for Transmission and
Distribution Facilities), State Grid Anhui Electric Power Research
Institute, Hefei 230601, China; 2 School of Electrical and
Electronic Engineering, Huazhong University of Science and
Technology, Wuhan 43000, China; 3 School of Materials
Science and Engineering, Huazhong University of
Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要:钠离子电池由于钠元素储量丰富、成本低廉以及与锂离子电池相似的工作原理而备受瞩目,在规模化储能领域展现出巨大的应用潜力。开发具有快速充放电能力的钠离子电池,可有力支撑规模储能的调频应用。电解液作为钠离子电池的关键组分在电极/电解液界面反应中扮演着重要角色,成为决定钠离子电池快充特性的关键因素。本文首先分析了钠离子电池中快充型电解液所面临的机遇和挑战。其次,从电解液的传输特性和电化学稳定性两方面着手,探讨了钠离子电池快充性能和电解液性质之间的密切关系。最后,基于不同溶剂体系,总结了快充型电解液的发展现状,提出一般性的设计策略。通过本文的综合分析,将为快速充放电能力的钠离子电池的研发提供有益的指导和启示。

关键词:钠离子电池;规模储能;电解液;快充;界面反应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000185

中图分类号: TM910.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0029-13

Abstract: Sodium-ion batteries have garnered significant attention owing to their abundant sodium reserves, cost-effectiveness, and operational principles akin to lithium-ion batteries, exhibiting immense potential for large-scale energy storage applications. The advancement of sodium-ion batteries with rapid charge-discharge capabilities can effectively cater to frequency modulation needs in large-scale energy storage systems. As a pivotal component, the electrolyte in sodium-ion batteries plays a crucial role in electrode/electrolyte interface reactions and significantly influences the fast-charging characteristics of these batteries. This paper delve into the opportunities and challenges associated with fast-charging electrolytes in sodium-ion batteries. Furthermore, we discuss the intimate relationship between the fast-charging performance of sodium-ion batteries and the properties of the electrolyte, focusing on the electrolyte's transmission characteristics and electrochemical stability. Lastly, we summarize the current development

status of fast-charging electrolytes based on various solvent systems and propose a general design strategy. The comprehensive analysis presented in this paper offers valuable insights and guidance for the research and development of sodium-ion batteries with rapid charge-discharge capabilities.

Key words: sodium ion batteries; scale energy storage; electrolyte; fast-charging; interfacial reaction

锂离子电池技术日趋成熟,市场份额呈现出快速增长的趋势,但其进一步应用和发展面临着多项挑战。首先,随着锂离子电池的广泛应用,锂资源储量和价格的危机凸显。全球地壳中仅含0.0065%的锂资源,且主要分布在南美洲等有限的地区。锂资源开采和应用极易受到政治和地域因素的影响,加之锂离子电池正极材料需要昂贵的过渡金属,导致锂离子电池价格进一步上升。因此,迫切需要开发新的储能技术,兼顾资源丰富和制造成本低廉的特性。近年来,钠离子电池重新受到研究者的关注,取得了多方面的进展^[1-4]。钠离子电池基于钠资源,其在地壳中的丰度较高,原材料可获取性更强,生产成本更低廉。与锂离子电池类似,钠离子电池也采用摇椅式电池储能原理,其开发经验和规律可以直接借鉴锂离子电池^[5-6]。此外,基于硬碳(hard carbon, HC)负极的钠离子电池展示出更优越的安全性和环境适应性,在规模储能中具有重要优势。因此,钠离子电池技术成为一种低成本且具有高安全性的新型储能技术。

在快充应用方面,钠离子电池展现出了独特的动力学特性。首先,具有框架结构的晶体材料能够容忍快速充放电过程中的体积变化,在钠离子电池正极材料方面得到了广泛研究,例如聚阴离子磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)^[7-8]和普鲁士蓝类似物(PBA)^[9-10]。Qin等^[11]报道高结晶度普鲁士蓝 $\text{Na}_2\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$,即使在超高倍率(100 C)下仍能够实现 $78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。其次,钠离子电池使用的硬碳负极具有合适的嵌钠电位(0.1~0.3 V),从而降低了在快充条件下析钠的风险,提高了安全性^[12-13]。此外,石墨负极和醚类电解质的匹配会引发溶剂可逆共嵌入行为,该反应无需经历去溶剂化过程,表现出快速的 Na^+ 传输动力学。Wang等^[14]发现,在醚类电解液中,高结晶单层石墨在 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下可保持 $106 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。最后,钠基电解液具有高的离子电导率(在EC/DEC体系中达到 $9.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)和低的溶剂化能^[15],在设计快充型钠离子电池时展现出一定的优势。尽管如此,在高倍率下,实现钠离子电池的长期稳定运行仍面临着多项挑战。首先,快充条件下,材料体积变化容易导致界面劣化和电解液分解的风险;其次,缓慢的动力学导致钠离子电池容量下降,析钠引发安全事故;最后,不合理的界面设计可能会导致

电解液持续消耗,电池快速失效。近年来,虽然在快充型正负极材料方面取得了一系列突破,但是针对快充型钠离子电池电解液的相关研究仍处于初级阶段,缺乏系统的总结和归纳。鉴于电解液的关键作用以及钠离子电解液独特的溶剂化学性质,有必要对钠离子电池快充电解液的发展进行系统总结,以指导快充型钠离子电池的设计与开发。

本文总结了快充型钠离子电池电解液的设计思路和发展现状。首先,从离子电导率、电化学稳定性等方面探讨了快充型电解液的基本要求。随后,综述了快充型碳酸酯类、醚类和其他新型电解液体系,并强调了电解液组成与界面特性以及电化学性能之间的构效关系。最后,对快充型电解液的发展进行了展望。

1 快充型钠离子电池电解液的机遇与挑战

相比于 Li^+ , Na^+ 具有更大的离子半径和更弱的Lewis酸性,在电解液中展现出独特的体相传输特性。例如,在碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)中, Na^+ 的斯托克斯半径为0.46 nm,而 Li^+ 的为0.48 nm^[16],所以 Na^+ 迁移速率更高。因此,基于高氯酸钠(NaClO_4)和PC溶剂的电解液离子电导率为 $9.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,而锂基电解液的离子电导率仅为 $8.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[17]。其次,由于 Na^+ 的半径更大、电荷更分散,与溶剂和阴离子的相互作用更弱,因此钠基电解液往往展现出更低的界面去溶剂化能垒。Okoshi等^[18]系统对比了不同有机电解液溶剂中 Na^+ 和 Li^+ 的去溶剂化能(图1(a)),发现 Na^+ 的去溶剂化能均较低(在PC溶剂中为 $158.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远低于 Li^+ 的 $215.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。得益于更快的体相离子传输以及更低的界面去溶剂化能垒,钠基电解液在快充和低温领域应用方面具有巨大的潜力。

钠基电解液具有不同于锂基电解液的溶剂化结构。Shakourian等^[19]研究了 Na^+ 在碳酸酯中的配位行为,发现 Na^+ 倾向于与碳酸酯的羰基氧络合,构成第一层溶剂化结构。Pham等^[20]进一步研究了碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)与 Na^+ 和 Li^+ 的配位结构差异。如图1(b)所示, Li^+ 的第一溶剂化壳只涉及EC分子的羰基氧,而 Na^+ 的第一溶剂化壳既包括羰基氧,也包括醚氧。因此, Na^+ 的氧配位数达到5.7,高于 Li^+ 的氧配位数(4)。 Li^+ 倾向于形成四面体溶剂化结构,而

Na^+ 表现出更无序和灵活的配位结构,形成介于三角双锥体和方锥体的中间构型^[20]。这种配位构型差异源于 Na^+ 更强的电荷离域效应和更弱的离子-偶极相互作用。因此,在电解液中, Na^+ 周围配位溶剂数量更少,形成较小的溶剂化壳层,有利于 Na^+ 在电解液中的运输^[21]。在醚类溶剂中, Na^+ 也展现出不同的配位环境。Vitoriano 等^[22]通过理论计算的方法研究了在不同醚类溶剂中 Na^+ 的配位数。结果表明,随着溶剂链长的增加,与 Na^+ 配位的溶剂分子数量减少[乙二醇二

甲醚(ethylene glycol dimethyl ether, DME)、二乙二醇二甲醚(diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME/G2)和四乙二醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGME/G4)的数量分别为 3、2~3、1~2]。同时,溶剂链长增加会导致电解液黏度的上升,离子电导率降低。对比不同醚类电解液的倍率性能,发现 DEGDME 能够很好地平衡离子电导率和去溶剂化能,基于 DEGDME 的电解液表现出最佳的电化学反应动力学。

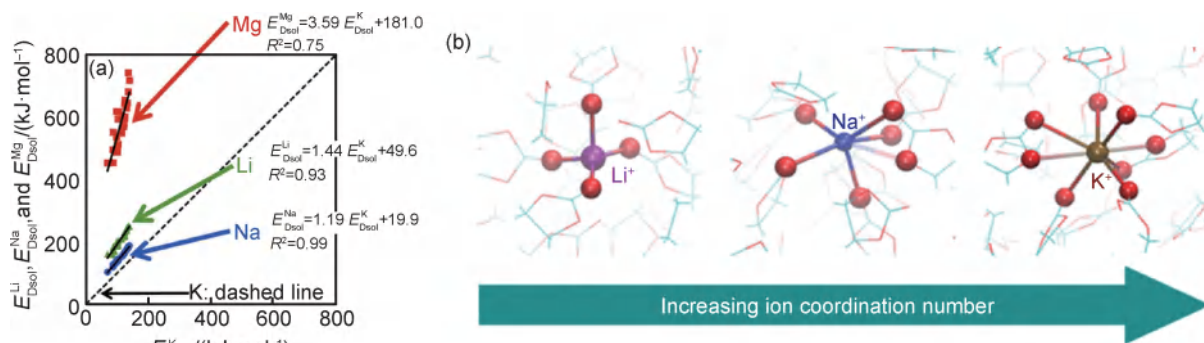


图1 不同离子的去溶剂化能和溶剂化结构对比

(a) Li^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 去溶剂化能对比^[18]; (b) Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 在EC溶剂中的溶剂化结构^[20]

Fig. 1 Comparison of desolvation energy and solvation structure of different ions

(a) comparison of desolvation energy of Li^+ , Na^+ , and Mg^{2+} ^[18]; (b) solvation structures of Li^+ , Na^+ , and K^+ in EC solvents^[20]

尽管钠基电解液在快充方面展现出独特的优势,但其应用仍面临多项挑战^[23]。首先,钠盐的溶解度更低。盐的熔点在一定程度上反映其晶格能, NaPF_6 的熔点(302 °C)远高于 LiPF_6 (200 °C),表明 NaPF_6 具有更高的晶格能,溶解度相对更低^[24]。其次,相比于 Li^+ , Na^+ 的Lewis酸性较弱,因此钠基SEI更容易溶解,稳定性更差。Mogensen等^[25]研究了钠电池中SEI的溶解度及其对自放电行为的影响规律。发现钠电池满电存储后自放电严重,容量损失非常快,这主要源于钠基SEI的大量溶解。此外,在电池安全性方面,常规电解液衍生的SEI不能够有效抑制钠枝晶,其不断生长可能刺穿隔膜引发安全事故^[26]。最后,高倍率条件下,电解液和界面处的极化严重,导致电池过早达到放电截止电压,从而无法充分释放电池的能量^[27]。优化电解液可以有效改善电解液体相传输特性,降低电解液/电极界面阻抗,为设计高倍率钠离子电池提供了一种简单有效的途径。

2 快充型钠离子电池电解液的影响因素

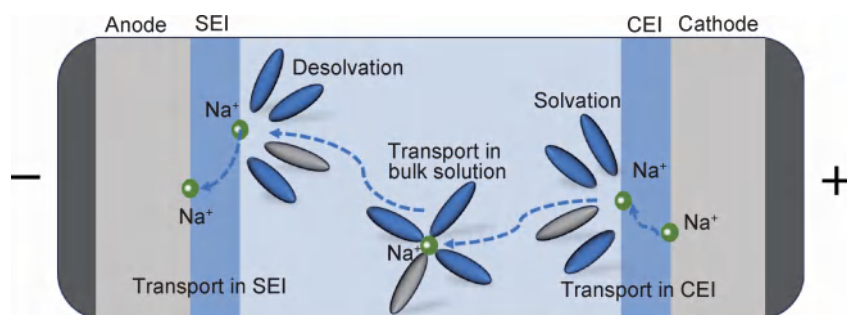
为了清楚地了解电解液对快充性能的影响,从微观尺度上分析 Na^+ 的传输过程至关重要。同传统 Li^+

传输过程相似, Na^+ 的传输通常经历以下几个步骤^[28-29](图(2)):(1)溶剂化的 Na^+ 在体相中传输,(2)溶剂化的 Na^+ 在界面处的去溶剂化过程,(3) Na^+ 在界面相(SEI/CEI)中的传输,(4)在电极材料晶格内扩散。前3个步骤与电解液直接相关,对应电解液的3个参数,即离子电导率、去溶剂化能垒和穿越SEI能垒,其对电池的快充性能有着重要影响。高的离子电导率允许 Na^+ 快速达到电极表面;此外,低去溶剂化和穿越SEI/CEI能垒有助于界面处离子的快速传输。因此,满足电池快充性能的理想电解液需具备高离子电导率和低界面能垒,但是一般很难同时满足体相和界面的快速离子传输。因此,针对不同的电极材料体系及工作环境,明晰离子传输的决速步至关重要。例如,在薄电极体系或零下温度时,去溶剂化这一步往往成为决速步^[30]。

温度作为一个关键因素,对以上3个步骤有着重要影响,并最终影响电池的快充性能。离子电导率和界面阻抗与温度的关系可用以下VTF式(1)和阿伦尼乌斯方程(2)表示^[31]:

$$\sigma = AT^n e^{-\frac{E_a}{R(T-T_0)}} \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率; A 为预指数因子; T 为绝对温度; n 为温度相关指数; E_a 为活化能; R 为气体常数; T_0

图2 充电过程中Na⁺传输示意图Fig. 2 Schematic diagram of Na⁺ transport during charging

为经验参数。

$$\frac{1}{R_{CT/SEI}} = A e^{-\frac{E_{CT/SEI}}{RT}} \quad (2)$$

式中： $R_{CT/SEI}$ 为去溶剂化或穿越SEI过程的阻抗； $E_{CT/SEI}$ 为去溶剂化或穿越SEI活化能。在合适的温度范围内，一般温度升高，电解液的离子电导率越高，界面阻抗越低，电池的快充性能越好。当温度变化超过一定区间后，电池内部与温度相关的其他反应不可忽视。例如，在高温下，电解液在界面处的副反应会加剧，界面相会增厚导致阻抗增大，最终导致电池在大倍率下容量急剧下降^[32]。

电解液的溶剂化结构不仅决定着体相离子传输行为，而且决定了界面相的组成和结构，是影响电池快充性能的重要因素。从浓度的角度出发，将电解液体系分为低浓体系(0.3 mol/L)、常规1 mol/L体系、高浓体系(>3 mol/L)和稀释高浓体系，并探讨4种体系下溶剂化结构的差异及其对电池快充的影响。在低浓体系下，Na⁺被完全溶剂化，电解液中存在大量自由的阴离子和溶剂分子。相较于常规1 mol/L体系，低浓体系中Na⁺-溶剂之间的作用强度更弱，在去溶剂化过程中表现出更低的能垒^[33]。在低温下，去溶剂化过程愈发成为离子传输的决速步^[34]；同时独特的弱溶剂化结构赋予电解液低温下优异的流动性和高离子电导率。因此，基于低浓体系的钠离子电池在低温下表现出更好的快充性能。在高浓体系下，阴离子占据溶剂化结构的主体，形成大量接触离子对和阴阳离子聚集体^[35]；这种溶剂化结构中，钠离子传导主要通过其与阴离子的解离、结合来完成，表现出高的离子迁移数^[36]。同时，富阴离子的溶剂化结构衍生的界面相均匀致密，且存在更多无机成分，离子传输快。得益于高离子迁移数和界面处快速的离子传输，高浓体系下电池的倍率性能得到显著提升。通过在高浓体系中引入稀释剂，可以改善电解液的黏度同时降低成本。稀释剂的引入不改变高浓体系中特殊的溶剂化结构，

但是大幅改善了电解液的流动性，离子传输能力得到增强^[37-38]。最终，在稀释高浓体系下，电池的倍率性能得到进一步提升。溶剂化结构作为一个重要因素，对其进行合理设计，可以构造具有快速体相离子传输和优异界面动力学的电解液，最终实现电池的快充性能。

3 快充型钠离子电池电解液基本要求

在追求快充型钠离子电池电解液性能时，除了具备高离子电导率和低黏度等特性外，还必须具有较宽的电化学稳定窗口、适当的液程范围、良好的化学稳定性和可靠的安全性。此外，为确保电解液与特定电极材料的优异界面兼容性，需要深入研究电解液的传输特性和电化学稳定性。

3.1 电解液的传输特性

作为电池中正负极材料氧化还原反应的媒介，电解液的离子电导率对正负极之间的电荷交换效率至关重要。离子电导率可通过式(3)表示：

$$\sigma = \sum_i n_i u_i z e \quad (3)$$

式中： n_i 为载流子数； u_i 为离子迁移速率； z 为离子所带电荷数。这些参数受到电解液中钠盐和溶剂种类的密切关联，并受到外界环境(如温度和黏度)的影响。接下来，将分别从钠盐和溶剂两方面探讨电解液组成和离子电导率之间的关系。

钠盐的晶格能决定了其解离难易程度，从而影响电解液的离子电导率^[39]。Pan等^[40]对比了基于六氟磷酸钠(NaPF₆)和NaClO₄电解液的离子电导率(图3(a))，发现在所有溶剂中，NaPF₆的解离程度高于NaClO₄，可实现更高的离子电导率。钠盐的浓度也会引起离子电导率的变化。Bhide等^[41]研究NaPF₆、NaClO₄和NaOTf(三氟甲基磺酸钠)三种钠盐在EC/DMC溶剂(3:7,质量比)中，离子电导率随钠盐浓度变化的规律。离子电导率随浓度呈抛物线变化趋势，如图3(b)所示。在低浓度下，离子电导率主要受自由离子浓度

的影响,增加钠盐浓度可以提高自由离子的含量,进而提高离子电导率。然而,当超过临界值之后,进一步增加钠盐浓度会导致黏度上升,离子电导率下降。因此,选择合适的钠盐并调控浓度,可以构造高离子电导率的电解液,有助于实现电池的快充性能。此外,离子电导率随温度的关系呈现出S形曲线(图3(b)),这种规律可以通过 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF)方程来预测。在高温下,钠盐的解离度高,同时溶液的黏度下降,离子电导率与温度呈正相关。当温度低于 -5°C 时,EC凝固析出,导致曲线偏离VTF方程,随着温度进一步降低,DMC也发生凝固,离子电导率急剧下降。近年来,高浓盐体系展现出较好的界面兼容性,在钠金属电池和钠离子电池中得到了广泛的研究和应用^[42]。Lee等^[43]构造了5 mol/L双氟磺酰亚胺钠

(NaFSI)/DME电解液体系,浓度从1 mol/L提升到5 mol/L时,黏度从0.92 mPa·s增加到330.4 mPa·s,导致离子电导率急剧下降。引入惰性稀释剂可显著降低高浓电解液的黏度,改善界面的浸润性。Wang等^[44]将1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropylether, TTE)作为稀释剂引入3.8 mol/L NaFSI/DME电解液中,虽然改性后电解液离子电导率变化不大(从 $4.82\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下降到 $4.20\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),但电解液的黏度大幅下降,与电极材料界面的浸润性显著提升。一些低密度小分子量的稀释剂(如氟苯、三氟甲基苯等)能进一步降低电解液密度,提高电池能量密度^[45-46]。为了达到最大的离子电导率,有必要合理调控锂盐浓度,平衡电解液黏度和自由离子的数量。

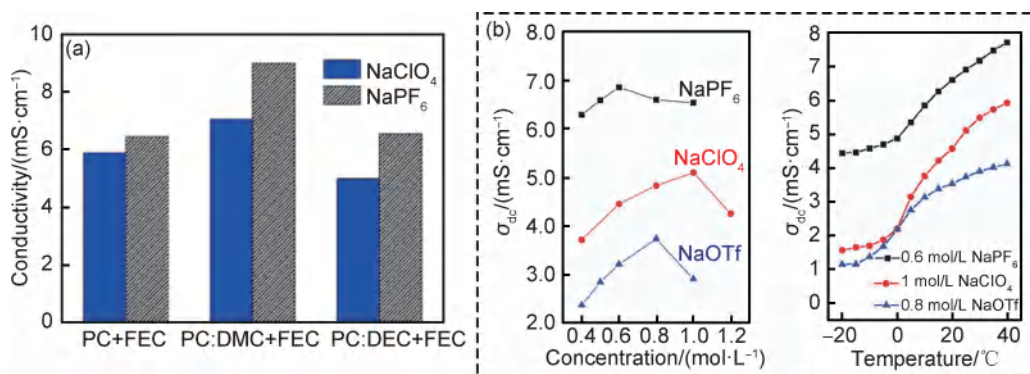


图3 不同电解液的离子电导率对比

(a) NaPF_6 和 NaClO_4 在不同电解液中的离子电导率^[40]; (b) NaPF_6 、 NaClO_4 和 NaOTf 在 EC/DMC 中的离子电导率与浓度和温度的关系^[41]

Fig. 3 Comparison of ionic conductivity of different electrolytes

(a) ionic conductivity of NaPF_6 and NaClO_4 in different electrolytes^[40]; (b) ionic conductivity of NaPF_6 , NaClO_4 , and NaOTf in EC/DMC as a function of concentration and temperature^[41]

除了钠盐之外,溶剂对离子电导率的影响主要有两个方面:一溶剂对钠盐解离的能力,影响着电解液中自由离子浓度;二是溶剂的黏度,影响离子的迁移速率。线性碳酸酯介电常数和黏度均较低,配置的电解液电导率和黏度都很低^[47]。目前应用最广泛的电解液体系即是两者的组合。Ponrouch等^[5]研究发现,在单一碳酸酯溶剂中,电解液的离子电导率较差,但 EC/DMC 二元体系具有较高离子电导率。Kamath等^[48]通过理论计算验证了环状碳酸酯和线性碳酸酯组合的合理性,发现 EC/碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, EMC)和 EC/DMC 体系的电解液具有更好的离子传输特性。Kankanamg等^[49]将 NaOTf 溶解在不同链长的醚中制备一系列电解液,并对比了它们的离子电导率,发现 2 mol/L NaOTf /DME 电解液的离子电导率最高,达到 $5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

在 0~2 mol/L 浓度范围内,基于 DME 和 DEGDME 的电解液离子电导率随钠盐浓度上升单调增加。然而,在高浓度下,基于长链分子的醚类电解液黏度急剧上升,导致离子电导率下降,而基于短链分子的醚类电解液电导率受黏度影响较小。此时电解液中离子传输不遵循传统扩散机制,更符合 Na^+ 在不同团簇之间的跃迁机制。通过优化溶剂组合并深入理解离子的微观迁移机制,有助于设计具有高离子电导率的电解液。

3.2 电解液的电化学稳定性

电解液的氧化还原稳定性区间决定了钠离子电池的工作电压窗口,对循环稳定性、安全性和反应可逆性产生影响。循环伏安法 CV 和线性扫描伏安法 LSV 广泛用于定性研究电解液的稳定性。尽管不同文献中报道的数值随测试条件变化而异,但是其基本

趋势仍为钠离子电池电解液的设计提供了指导。电解液的电化学稳定窗口与钠盐的种类、溶剂的搭配密切相关,同时还受到与之匹配电极材料的影响。

不同钠盐展现出不同的氧化还原稳定性。Bhide 等^[41]研究发现,基于 NaPF_6 的电解液展现出最佳的抗氧化稳定性,其稳定电压能达到 5.0 V。相比之下,含有 NaClO_4 和 NaOTf 的电解液在 5.0 V 以下就产生明显的氧化分解。Chen 等^[50]在 EC/DMC 体系中比较了二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、 NaClO_4 和 NaPF_6 的抗氧化稳定性。如图 4(a)所示, NaDFOB 的电化学窗口比 NaClO_4 宽,甚至与 NaPF_6 相当。另一方面,提高钠盐

的浓度也能改善电解液的抗氧化稳定性。Lee 等^[43]对比了不同浓度下 NaFSI/DME 体系的高电压稳定性。如图 4(b)所示,1 mol/L NaFSI/DME 在 4.0 V 开始产生明显的氧化电流,这主要是因为高压下,FSI⁻ 会腐蚀 Al 箔。进一步提高钠盐的浓度,电解液的抗氧化能力显著提升。主要原因是高浓条件下游离分子较少,只溶解小部分 Al-FSI 配合物。该物质能够很好地保护铝电极,从而提高了电解液的氧化电位。通过选择合适的钠盐并调控其浓度,有望拓宽电化学窗口,提高电池的能量密度,在大倍率条件下能发挥更多的容量。

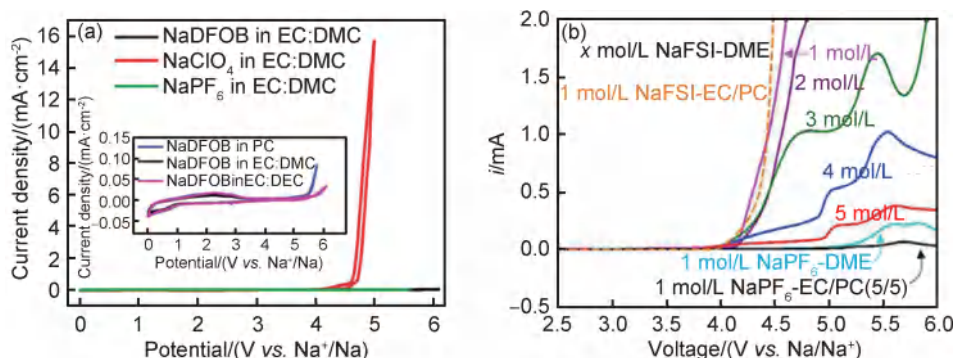


图4 不同电解液的氧化稳定性

(a) NaDFOB , NaClO_4 和 NaPF_6 在 EC/DMC 体系中的氧化稳定性^[50]; (b) 不同浓度 NaFSI/DME 的氧化稳定性^[43]

Fig. 4 Comparison of oxidative stability of different electrolytes

(a) oxidation stability of NaDFOB , NaClO_4 and NaPF_6 in EC/DMC systems^[50]; (b) oxidation stability of NaFSI/DME at different concentrations^[43]

溶剂的调控影响着电解液的电化学窗口。醚类溶剂具有较差的氧化稳定性,在锂离子电池中应用较少。然而,由于钠离子电池中电极材料的氧化还原电势通常较低(相比于锂离子电池低 0.3 V),醚类溶剂在钠离子电池中有一定的应用空间。醚类溶剂最低未占据轨道(lower unoccupied molecular orbital, LUMO)更高,表现出优异的还原稳定性,但其最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)也较高,容易在高电压正极侧发生分解。因此,研究者们致力于开发高电压稳定的醚类电解液,通过溶剂化结构设计可以实现这一目标。Liang 等^[51]将 3.04 mol/L NaPF_6 溶解到 DEGDME,并添加 1,3-二恶烷(1,3-dioxolane, DOL)稀释剂(体积比 10:1)改善黏度,通过减少游离溶剂分子数量,抑制溶剂分解,电解液表现出高度的抗氧化稳定性(适用于 4.5 V 高压 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ 阴极)。得益于均匀分布的富无机界面成分,匹配的石墨/NVPF 全电池同时表现出优异的倍率性能,在大电流密度 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下容量保持率达到 57%(对比 $0.05 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)。Ponrouch 等^[5]系统比较了碳酸酯类和醚类溶剂后电解液的电化学窗口,结果

显示,碳酸酯基的电解液表现出更宽的电化学稳定窗口。此外,由于氟原子的强吸电子效应,氟取代后溶剂的 HOMO 能级提升,从而增强了电解液的抗氧化能力。Deng 等^[52]将 NaPF_6 溶解到氟代溶剂 FEC 和二氟碳酸乙烯酯(di-fluoro ethylene carbonate, DFEC)中,由于 F 原子的强电负性,削弱了溶剂的配位能力,构筑了一个阴离子主导的溶剂化结构,衍生了富无机物的正极电化学界面(chemical-electrochemical interface, CEI)层,组装的 $\text{Na}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 电池在 4.5 V 高压下循环 200 周后容量保持率达到 85.9%。将碳酸酯溶剂和氟代溶剂作为共溶剂加入醚类溶剂中,能够有效提升电解液的抗氧化性能。针对四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)氧化稳定性差的问题,Yin 等^[53]通过引入 PC 和乙氧基(五氟)环三磷腈[ethoxy(pentafluoro)cyclotriphosphazene, PFPN]溶剂,既保留了电解液低温特性,同时提高了其抗氧化能力。合理设计溶剂化结构、对溶剂进行氟取代以及尝试不同类型溶剂的组合,有助于电解液在宽的电化学窗口内保持稳定,从而拓宽电解液的应用领域。

4 快充型钠离子电池电解液设计策略

4.1 碳酸酯类电解液

与锂离子电池中的情况相似,碳酸酯溶剂在钠离子电池领域得到了广泛的研究和应用。然而,单一类的碳酸酯溶剂难以满足钠离子电池对快充电解液的综合要求。常见的碳酸酯溶剂 EC 具有高熔点(36 °C)和高黏度(2.1 Cp)的特点,因此不能单独作为溶剂使用。通过多溶剂组合,发挥协同作用,可以获得兼具高离子电导率、低黏度以及与电极材料界面兼容的快充型电解液。Nagmani 等^[54]研究了超微孔硬碳微球在不同 EC 基碳酸酯电解液中(EC/PC、EC/DEC、EC/DMC)的电化学性能(图 5(a)),强调了电解液组成对电极材料界面兼容性的重要性。超微孔硬碳微球在 EC/PC 电解液中展现出最佳的倍率性能,在 10 C 条件下仍能发挥 100 mAh·g⁻¹ 的比容量。引入低黏度线性碳酸酯和醚类共溶剂可以提高电解液的离子电导率。Ponrouch 等^[55]将 DMC、DEC 和 DME 引入

EC/PC 的电解液中,发现电解液黏度显著降低,离子电导率提高。在大倍率下,硬碳负极在 DMC 基电解液中容量发挥最好(图 5(b))。虽然引入黏度最低的 DME 对离子电导率提升最大(接近 12 mS·cm⁻¹),但是由于 DME 能自发且持续的在硬碳负极上形成较厚的钝化层,导致电池在循环和倍率性能方面表现不佳。引入低黏度羧酸酯能进一步提高电解液的离子电导率。Desai 等^[56]在 EC、PC、DMC 中引入低黏性的共溶剂乙酸甲酯(methyl acetate, MA)。MA 的引入显著提升了电解液的离子电导率(13.65 mS·cm⁻¹),在添加 NaDFOB 和碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate, VC)后,18650 钠离子电池在 12 min 可充至 84% 的荷电状态。同时,羧酸酯还具有低熔点和弱极性的特点,加入后使电解液的去溶剂化能显著降低,可支持电池低温下高倍率放电^[57]。碳酸酯电解液的设计思路主要集中于开发多元溶剂体系,力求将不同溶剂的优势最大化(例如,环状碳酸酯的高解离钠盐能力,线性碳酸酯的低黏度等),构筑具有低黏度、高离子电导率的电解液。

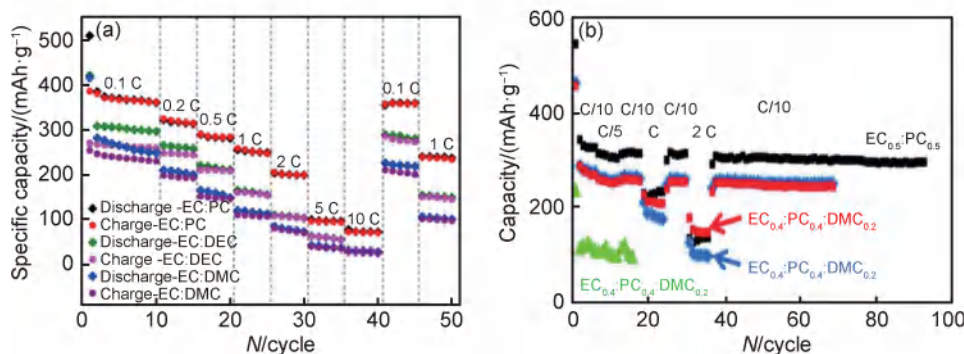


图 5 硬碳负极在 EC 基电解液中^[54] (a) 及不同电解液中的倍率性能^[55] (b)

Fig. 5 Rate performance of HC anode in the EC-based electrolyte^[54] (a) and in different electrolytes^[55] (b)

对溶剂进行氟化处理有助于在界面构建富氟化物的 SEI;同时氟代溶剂与 Na⁺ 结合能力相对较弱,去溶剂化能垒下降,有助于提高钠离子电池的快充性能。Zheng 等^[58]以弱溶剂化的 FEC、EMC 为基础,进一步引入 TTE 来削弱溶剂与 Na⁺ 的结合力,同时降低了电解液黏度和可燃性,构建了一种高氟化弱溶剂化电解液。结合人工 SEI 的构建,显著减低了 Na⁺ 去溶剂化能和穿过 SEI 活化能,组装的 Na₃V₂(PO₄)₂O₂F/Na 电池在 30 °C 条件下拥有高达 89.2 mAh·g⁻¹ 的容量保持。氟代碳酸酯与 Na⁺ 的结合力弱,有助于构建富无机物的界面相,是一种极具快充应用前景的溶剂。然而,氟代溶剂也存在一些弊端。过多氟代溶剂的引入显著提高了电解液成本,降低了电解液的离子电导率。此外,FEC、FEMC 等氟代碳酸酯在高温下容易生

成氟化氢(HF),这种物质会导致界面恶化,电池性能不佳^[59]。Zhang 等^[60]的研究发现,氟代芳香烃如氟苯(FB, fluorobenzene),三氟苯(1,3,5-trifluorobenzene, TFB)中存在共轭结构,β-H 键能较高,难以断裂形成 HF。因此,在保证一定离子电导率的情况下,引入氟代溶剂来构建优异的界面相,可以提升电池的倍率性能。同时,氟代芳香烃的引入可以提升电池的高温性能。

碳酸酯基电解液的快充特性还受到阴离子种类的影响^[61]。Hou 等^[62]从溶剂化结构的角度出发,揭示了 PF₆⁻ 和 ClO₄⁻ 在 EC/DEC (体积比 1:1) 电解液中的动力学行为和成膜特性。研究发现,PF₆⁻ 与 Na⁺ 之间库仑相互作用较弱,促进了 Na⁺ 在电解液中的快速传输,同时 PF₆⁻ 优先还原形成薄而紧凑的 SEI。此外,PF₆⁻ 弱的库仑效应有助于添加剂进入到溶剂化结构

中,抑制了溶剂的分解,进一步提高了电池性能。组装的 5 Ah $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{HC}$ 电池在 5 C 下容量保持率达到 90%。Gao 等^[63]对比了 NaDFOB 和 NaPF_6 在酯基电解液中的差异。实验发现,NaDFOB 基电解液在钠金属负极衍生了坚固而高离子电导的 SEI。利用固体核磁共振和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析了 SEI 的组分,主要包括二硼酸钠、四氟硼酸钠和碳酸盐组成的混合相。这种混合相具有优异的化学和结构稳定性,并有助于快速离子传输。组装的普鲁士蓝/Na 电池在 15 C 高倍率下可逆容量达到 $83 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Wan 等^[64]将双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)引入到钠电池酯基电解液中。 LiTFSI 与 FEC 的竞争性还原有利于形成无机物均匀分散的 SEI;同时, LiTFSI 衍生高离子电导的氮化锂(Li_3N)给 Na^+ 提供了快速传输通道和高通量的成核位点,有助于在高倍率下的快速钠沉积。组装的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}$ 软包电池在 10 C 条件下循环 2000 周有 92.05% 的超高容量保持率。钠盐的选择影响到电解液体相传输过程,以及界面相的组成和结构,针对不同体系选择合适的钠盐是构造快充型电解液的关键之一。

4.2 醚类电解液

在钠离子电池中,醚类溶剂在快充电解液设计中

发挥了重要作用。醚类溶剂能够与 Na^+ 共嵌入石墨层中,形成稳定的三元石墨插层化合物(ternary graphite intercalation compound, t-GIC)^[65-68](图 6(a)^[67])。这种共嵌入反应无需经历去溶剂化过程,具有高度的可逆性和快速的嵌钠动力学,为高倍率钠离子电池的开发提供了可能性^[69-70]。Kim 等^[71]从热力学的角度对比了 Na^+ -醚共嵌入石墨和裸露的 Na^+ 插入石墨的可行性,结果表明,裸露的 Na^+ 嵌入石墨在热力学上是不利的,需要克服极高的反应能垒。该团队^[67]进一步系统研究了醚溶剂种类与共嵌入电压的关系。随着醚类分子链的增长,石墨平均嵌钠电位上升。例如,二甲醚(dimethyl ether, G1)、G2、G4、聚乙二醇二甲醚 G_{n-250} (平均分子量 250)和 G_{n-500} (平均分子量 500)的平均嵌钠电位分别为 0.60、0.66、0.77、0.78 V 和 0.81 V。较长链的醚类溶剂导致石墨层间距加大,排斥能下降,从而形成更稳定的 t-GIC(图 6(b))。较高的共嵌入电位有利于抑制醚类溶剂的分解,同时稳定的插层结构避免了石墨层的剥落,这些特性使得共嵌入机制在钠离子电池中变得可行。基于 G1 电解液设计的石墨/ $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ 全电池表现出优异的性能,功率密度达到 $3863 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$,能量密度达到 $112 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (基于所有电极材料计算)。

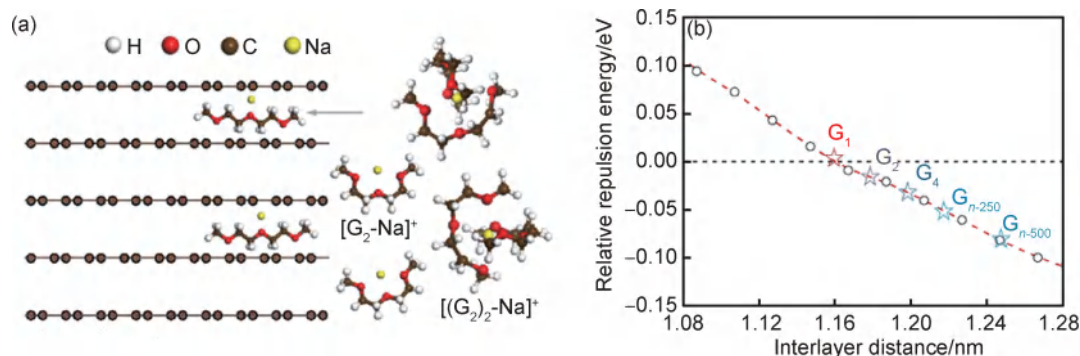


图6 三元插层化合物的结构示意图(a)及石墨层间距与排斥能之间的关系(b)^[67]

Fig. 6 Structure diagram of t-GIC(a) and relationship between graphite interlayer distance and relative repulsion energy^[67](b)

硬碳由于具有高的比容量、优异的稳定性和低成本等优势,被认为是钠离子电池中最有前途的负极材料^[72]。一般认为,HC 在醚类电解液中的倍率性能优于酯类电解液。例如,Yin 等^[73]系统对比了基于两种电解液 HC 的倍率性能。研究发现,在醚类电解液中, Na^+ 扩散系数比在碳酸酯类中的高约 2.5 倍;界面处的去溶剂化能垒更低;HC 上衍生的 SEI 更薄,阻抗更小。最终,HC 在醚类电解液中的倍率性能更优异。此外,Zhu 等^[74]的研究也证实,HC 在醚类电解液中的电化学极化更小,在高倍率下容量损失更少。然而,这些结论都是基于半电池体系,对特定电极或电解液

开展的基础研究。钠离子电池的实际应用是基于全电池体系,因此全电池的性能对比会更具说服力。Yan 等^[75]在全电池体系中,评估了醚类和碳酸酯类电解液的动力学差异。研究发现,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, $\text{Na}(\text{NiFeMn})_{1/3}\text{O}_2/\text{HC}$ 全电池在碳酸酯类电解液中有 $270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量发挥,高于醚类电解液中的 $194 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。分析表明,传统半电池测试方案忽略了 Na 金属负极的过电位和阻抗,导致 HC 实际的倍率性能被低估。因此,在全电池体系下评估电解液的性能,能够更真实地指导电解液设计。

除了石墨负极以外,醚类电解液在搭配其他负极

材料时也表现出卓越的倍率性能。Zhang 等^[76]研究了 rGO(氧化还原石墨烯)/Na 半电池在醚类(1 mol/L NaOTf 溶于 G2)和酯类电解液(1 mol/L NaOTf 溶于 EC/DEC)中的电化学性能。XPS 结果显示,醚类电解液衍生的 SEI 具有多层结构。外层包含薄且致密的有机物,内层主要是有机/无机的混合物,这种多层结构不仅确保了 SEI 的稳定性,同时也缩短了界面处 Na^+ 的传输距离。基于醚类电解液的 rGO 半电池首次达到了 74.6%,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,可逆容量仍保持在 $196 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Liu 等^[77]使用 1 mol/L NaPF_6 /DME 电解液构造了快充钠离子电池。他们采用甲酰基改性的酞基二钠盐作为有机负极材料,组装的半电池在 40°C ($7.16 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 的条件下循环超过 35000 周后,仍然保持了 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。该有机负极与 $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_2$ 组装的全电池能在 2 C 倍率下稳定循环超过 1000 周。此外, Yang 等^[78]制备的空心二氧化钛(TiO_2)纳米球在醚类电解液中也能获得优于酯类电解液的倍率性能,同等电流密度下比容量高约 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些研究结果表明,在搭配不同类型的负极材料时,醚类溶剂都表现出更优异的倍率性能。因此,在设计快充型钠离子电池时,电解液溶剂选择可优先考虑醚类溶剂。

醚类溶剂可在钠金属负极界面形成稳定的 SEI,保证了 Na^+ 的高效传输,电化学兼容性较好。Schafzahl 等^[79]的研究表明,Na/Cu 电池在 DME 基电解液中平均库仑效率高达 97.7%,且能够稳定循环超过 250 周。相反,在酯基电解液(EC/PC)中,Na/Cu 电池不仅库仑效率低于 50%,且仅能循环 100 周。Zhou 等^[80]对不同钠盐和溶剂在锂金属负极界面的行为进行了比较。研究发现,高自由度的 ClO_4^- 以及和 Na^+ 存在强相互作用的 CF_3SO_3^- 更容易靠近 Na 金属表面,导致严重的副反应。而 PF_6^- 具有适中的相互作用能力和自由度,可以远离 Na 金属表面,避免发生副反应。相较于 PC、EC/DEC 溶剂,DME 与 Na^+ 的相互作用更强,能够更好地隔离 PF_6^- 和钠金属表面的接触。最终, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /Na 全电池搭配 1 mol/L NaPF_6 /DME 电解液表现出优异的倍率性能(10 C 下可逆容量达到 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。同样, Cheng 等^[81]系统对比了商业钠电池中最常用的钠盐(NaClO_4 、 NaPF_6)对电池性能的影响。研究发现, Na^+ 和 PF_6^- 弱的相互作用有利于去溶剂化过程;包含 PF_6^- 的溶剂化结构诱导阴离子优先分解,生成薄且富含无机物的界面,促进了电荷转移动力学。最终,使用 NaPF_6 基电解液的钠电池在高倍率下有更高的容量发挥。以上结果表明,醚类电解液具有较好的还原稳定性和界面兼容性,对设计高倍率

钠金属电池具有明显的优势。然而,大倍率条件下电池界面劣化加剧,因此需要进一步提高界面稳定性以改善电池的快充特性。提高钠盐的浓度是一种有效的策略。Cao 等^[82]设计了一种高浓度醚类电解液(4 mol/L NaFSI /DME),其中阴离子优先在界面分解成膜,形成富含无机物的 SEI,很好地保护了钠金属负极。 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /Na 电池在上述电解液中展现出良好的倍率性能。尽管高浓度电解液能有效改善界面稳定性,但高黏度和低离子电导率限制了其实际应用^[83]。Zhou 等^[84]将 1H, 1H, 5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(1H, 1H, 5H-Perfluoropentyl-1,1,2,2-tetrafluoroethylether, OTE)稀释剂引入到高浓度的 NaFSI /DME 电解液中,构造了一种稀释高浓电解液。稀释剂的引入使更多阴离子进入到溶剂化结构中,衍生的 SEI 中无机组分含量更多,增强了界面动力学。在稀释高浓体系中, Na^+ 的去溶剂化能垒和穿越 SEI 能垒都显著降低(对比高浓体系)。组装的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /Na 电池在 24 C 条件下有 $79.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高容量保持。在搭配 Na 金属负极时,高浓和稀释高浓体系表现出优异的倍率性能。

相较于线性醚类溶剂,环状醚类溶剂具有较弱的溶剂化能力和低去溶剂化能垒,表现出快速的 Na^+ 传输动力学^[85]。Tang 等^[86]以 THF 为单一溶剂,构建了一种适用于大倍率和低温条件的电解液。动力学分析表明,低去溶剂化能和均匀的 SEI 组成有助于电解液和电极界面快速离子传输。HC 负极在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下发挥出 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。Zhou 等^[87]进一步将 THF 作为共溶剂加入到 DME 基电解液中,观察到 THF 的加入显著降低了 Na^+ 的脱溶剂化能垒,并且更多的阴离子进入到溶剂化结构中。由此衍生的富 NaF 的 SEI 抑制了钠枝晶的生长,保证了在低温下的高倍率循环。在 -40°C 下,Na/Na 对称电池可以承受 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度。当设计的快充型电解液需要兼顾低温性能时,环状醚类溶剂是较优的选择。

4.3 低浓电解液

由于 Na^+ 的斯托克斯半径比 Li^+ 小,且去溶剂化能垒更低,在低盐浓度下也可实现优异动力学性能。考虑到电解液中盐的成本远高于溶剂,减少钠盐的使用显著地降低了电解液的成本。这些优势推动了低盐浓度钠基电解液的研究。Li 等^[88]开创性地将钠盐浓度降低到 0.3 mol/L,构筑的低浓电解液(0.3 mol/L NaPF_6 溶于体积比 1:1 的 EC/PC 中)表现出低黏度、高离子电导率($5.64 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)以及显著降低的成本(图(7))。层状 $\text{O}_3\text{-Na}[\text{Cu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ /无定形

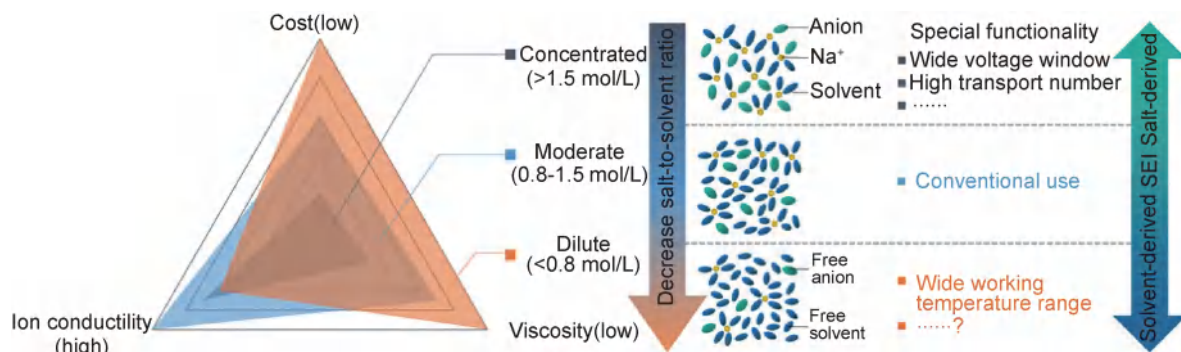
图7 低浓和高浓电解液性质^[88]

Fig. 7 Properties of low and high concentration electrolytes

碳电池在该电解液中表现出高的可逆比容量 ($119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

Deng 等^[33]通过分子动力学模拟研究了在低浓度下 Na^+ 的溶剂化结构。研究发现电解液中自发形成了弱的溶剂化结构, Na^+ 的脱溶剂化过程明显加快。进一步通过 XPS 和飞行时间二次质谱测试, 观察到均匀且致密的 CEI 膜。在 -25°C 下, 由于界面化学调控和溶剂化结构优化的协同作用, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{HC}$ 全电池在低浓电解液中表现出更优异的倍率性能(对比常规 1 mol/L 电解液)。Deng 等^[89]进一步对比了在低浓度 (0.3 mol/L)、常规浓度 (1 mol/L) 和高浓度 (3 mol/L) 下, 衍生的 CEI 成分和结构。发现在高浓度下, 溶剂化结构中具有较高的阴离子/溶剂比, 导致界面相含有更多的阴离子衍生物 ($-\text{C}_x\text{ClO}_y$) 和无机物 (Na_2CO_3 、 NaF), 进而增大了界面 Na^+ 运输阻力。相反, 低浓度下, 低的阴离子/溶剂比有助于构建稳定的阴离子和溶剂衍生的复合界面, 提高了电池的循环耐久性和界面动力学性能。在 55°C 工作温度下, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{HC}$ 全电池在 70°C 大倍率下循环 900 周容量保持率为 75.5% 。低浓盐电解液体系表现出优异的动力学行为, 更宽的工作温度以及显著降低的成本, 为快充型电解液设计提供了新思路。

5 结束语

电解液作为钠离子电池中不可或缺的组成部分, 对电池的循环稳定性、倍率特性、安全性和运行环境有着重要影响。为了提升钠离子电池的快充特性, 有必要设计新型电解液, 其应该具备高离子电导率、高离子迁移数、宽液程区间、优异的电化学稳定性、界面兼容性、安全性和环境友好性等, 具体设计思路主要包括以下几方面:

(1) 优化电解液组成: 基于单一溶剂的电解液难

以同时满足电解液的多项需求, 将不同溶剂进行合理设计和搭配, 发挥协同效应, 是设计高电导、低黏度和宽液程电解液的有效途径。此外, 将不同的钠盐进行组合, 利用不同阴离子的成膜特性, 能够优化界面的组成和结构, 满足不同的性能需求。

(2) 关注电解液与电极材料的界面反应: 在钠离子电池中, 常见的酯类电解液无法应用于石墨负极, 但醚类电解液可以基于共嵌入的机制与石墨负极搭配。此外, 溶剂化的 Na^+ 在界面经历去溶剂化、穿越 SEI 等步骤, 降低这些步骤的能垒对设计快充型电解液至关重要。

(3) 利用先进的测试分析手段: 厘清电解液组成与体相传输特性、界面成膜特性和电化学行为之间的关系, 对于设计快充型电解液具有指导意义。基于拉曼光谱 Raman, 液体核磁共振 NMR, 分子动力学模拟 MD 等方法来研究电解液溶剂化结构和体相传输行为。

(4) 快充条件下安全特性研究: 在大倍率充放电过程中, 电池内部热量聚集, 易引发安全事故。开发新型阻燃添加剂或使用热稳定性高的电解液是解决安全问题的手段之一。此外, 电池内部温度的升高加剧液态电解液在界面处的副反应, 影响循环寿命。因此构造稳定、致密的 SEI 对于快充钠离子电池的安全性具有重要意义。

参考文献

- [1] ZHANG J, WANG D W, LV W, et al. Ethers illumine sodium-based battery chemistry: uniqueness, surprise, and challenges [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(26): 1801361.
- [2] HUANG Y X, ZHAO L Z, LI L, et al. Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application [J]. Advanced Materials, 2019, 31(21): 1808393.
- [3] 张福明, 王静, 张鹏, 等. 有机电解液在钠离子电池中的研究进展 [J]. 材料工程, 2021, 49(1): 11-22.

- ZHANG F M, WANG J, ZHANG P, et al. Research progress of organic electrolyte for sodium ion battery [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(1): 11-22.
- [4] ZHANG J, LI J, WANG H, et al. Research progress of organic liquid electrolyte for sodium ion battery [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2023, 11: 1253959.
- [5] PONROUCH A, MARCHANTE E, COURTY M, et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8572-8583.
- [6] RUIZ-MARTINEZ D, KOVACS A, GOMEZ R. Development of novel inorganic electrolytes for room temperature rechargeable sodium metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(9): 1936-1941.
- [7] BROUX T, FAUTH F, HALL N, et al. High rate performance for carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ in Na-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2019, 3(4): 1800215.
- [8] XU Y N, WEI Q L, XU C, et al. Layer-by-layer $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ embedded in reduced graphene oxide as superior rate and ultralong-life sodium-ion battery cathode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(14): 1600389.
- [9] LAMPRECHT X, SPECK F, MARZAK P, et al. Electrolyte effects on the stabilization of prussian blue analogue electrodes in aqueous sodium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(2): 3515-3525.
- [10] QIN M S, REN W H, MENG J S, et al. Realizing superior prussian blue positive electrode for potassium storage via ultrathin nanosheet assembly [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(13): 11564-11570.
- [11] QIN M, REN W, JIANG R, et al. Highly crystallized prussian blue with enhanced kinetics for highly efficient sodium storage [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(3): 3999-4007.
- [12] PATRA J, HUANG H T, XUE W J, et al. Moderately concentrated electrolyte improves solid-electrolyte interphase and sodium storage performance of hard carbon [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 146-154.
- [13] BAI P X, HAN X P, HE Y W, et al. Solid electrolyte interphase manipulation towards highly stable hard carbon anodes for sodium ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 324-333.
- [14] WANG J, WANG H, ZHAO R, et al. Mechanistic insight into ultrafast kinetics of sodium intercalation in few-layer graphitic carbon [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(15): 6359-6365.
- [15] LANDESFEIND J, HOSAKA T, GRAF M, et al. Comparison of ionic transport properties of non-aqueous lithium and sodium hexafluorophosphate electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 040538.
- [16] ZHANG W, LIU Y, GUO Z. Approaching high-performance potassium-ion batteries *via* advanced design strategies and engineering [J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaav7412.
- [17] MATSUDA Y, NAKASHIMA H, MORITA M, et al. Behavior of some ions in mixed organic electrolytes of high energy density batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(12): 2552.
- [18] OKOSHI M, YAMADA Y, KOMABA S, et al. Theoretical analysis of interactions between potassium ions and organic electrolyte solvents: a comparison with lithium, sodium, and magnesium ions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): A54.
- [19] SHAKOURIAN-FARD M, KAMATH G, SMITH K, et al. Trends in Na-ion solvation with alkyl-carbonate electrolytes for sodium-ion batteries: Insights from first-principles calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(40): 22747-22759.
- [20] PHAM T A, KWEON K E, SAMANTA A, et al. Solvation and dynamics of sodium and potassium in ethylene carbonate from *ab initio* molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(40): 21913-21920.
- [21] KUMAR H, DETSI E, ABRAHAM D P, et al. Fundamental mechanisms of solvent decomposition involved in solid-electrolyte interphase formation in sodium ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(24): 8930-8941.
- [22] ORTIZ V N, RUIZ DE L I, SACCI R L, et al. Goldilocks and the three glymes: how Na^+ solvation controls Na- O_2 battery cycling [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 235-245.
- [23] LIU Y, ZHU Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 540-550.
- [24] HUANG Z, HOU Y, WANG T, et al. Manipulating anion intercalation enables a high-voltage aqueous dual ion battery [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3106.
- [25] MOGENSEN R, BRANDELL D, YOUNESI R. Solubility of the solid electrolyte interphase (SEI) in sodium ion batteries [J]. *Acs Energy Letters*, 2016, 1(6): 1173-1178.
- [26] ASLAM M K, NIU Y B, HUSSAIN T, et al. How to avoid dendrite formation in metal batteries: innovative strategies for dendrite suppression [J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106142.
- [27] NYMAN A, ZAVALIS T G, ELGER R, et al. Analysis of the polarization in a Li-ion battery cell by numerical simulations [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(11): A1236-A1246.
- [28] LEI S, ZENG Z, CHENG S, et al. Fast-charging of lithium-ion batteries: a review of electrolyte design aspects [J]. *Battery Energy*, 2023, 2(5): 20230018.
- [29] QIN M, ZENG Z, CHENG S, et al. Challenges and strategies of formulating low-temperature electrolytes in lithium-ion batteries [J]. *Interdisciplinary Materials*, 2023, 2(2): 308-336.
- [30] CAI W, YAO Y X, ZHU G L, et al. A review on energy chemistry of fast-charging anodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(12): 3806-3833.
- [31] XU K. "Charge-transfer" process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of Li^+ in nonaqueous electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3): A162.
- [32] ZHOU X, CHEN X, YANG Z, et al. Anion receptor weakens ClO_4^- solvation for high-temperature sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2302281.
- [33] DENG L, GOH K, YU F-D, et al. Self-optimizing weak solvation effects achieving faster low-temperature charge transfer kinetics for high-voltage $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 82-92.

- [34] LI J, HUANG S, YU P, et al. Unraveling the underlying mechanism of good electrochemical performance of hard carbon in PC/EC-based electrolyte [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 657: 653-663.
- [35] LIU T, HAN X, ZHANG Z, et al. A high concentration electrolyte enables superior cycle ability and rate capability for high voltage dual graphite battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 437: 226942.
- [36] SUO L, HU Y S, LI H, et al. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1481.
- [37] CAO X, REN X, ZOU L, et al. Monolithic solid-electrolyte interphases formed in fluorinated orthoformate-based electrolytes minimize Li depletion and pulverization [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 796-805.
- [38] CHEN S, ZHENG J, YU L, et al. High-efficiency lithium metal batteries with fire-retardant electrolytes [J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1548-1558.
- [39] OULD D M C, MENKIN S, O'KEEFE C A, et al. New route to battery grade NaPF_6 for Na-ion batteries: expanding the accessible concentration [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(47): 24882-24887.
- [40] PAN K H, LU H Y, ZHONG F P, et al. Understanding the electrochemical compatibility and reaction mechanism on Na metal and hard carbon anodes of PC-based electrolytes for sodium-ion batteries [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(46): 39651-39660.
- [41] BHIDE A, HOFMANN J, KATHARINA D A, et al. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(5): 1987-1998.
- [42] WU H Z, YE Z C, ZHU J L, et al. High discharge capacity and ultra-fast-charging sodium dual-ion battery based on insoluble organic polymer anode and concentrated electrolyte [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49774-49784.
- [43] LEE J, LEE Y, LEE J, et al. Ultraconcentrated sodium bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolytes for high-performance sodium metal batteries [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3723-3732.
- [44] WANG Y, JIANG R, LIU Y, et al. Enhanced sodium metal/electrolyte interface by a localized high-concentration electrolyte for sodium metal batteries: first-principles calculations and experimental studies [J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2021, 4(7): 7376-7384.
- [45] QIN M, LIU M, ZENG Z, et al. Rejuvenating propylene carbonate-based electrolyte through nonsolvating interactions for wide-temperature Li-ions batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(48): 2201801.
- [46] QIN M, ZENG Z, LIU X, et al. Revealing surfactant effect of trifluoromethylbenzene in medium-concentrated PC electrolyte for advanced lithium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(12): 2206648.
- [47] LI C, XU H, NI L, et al. Nonaqueous liquid electrolytes for sodium-ion batteries: fundamentals, progress and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(40): 2301758.
- [48] KAMATH G, CUTLER R W, DESHMUKH S A, et al. In silico based rank-order determination and experiments on non-aqueous electrolytes for sodium ion battery applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(25): 13406-13416.
- [49] KANKANAMGE S R G, LI K, FULFER K D, et al. Mechanism behind the unusually high conductivities of high concentrated sodium ion glyme-based electrolytes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(44): 25237-25246.
- [50] CHEN J, HUANG Z, WANG C, et al. Sodium-difluoro(oxalato)borate (nadfob): a new electrolyte salt for Na-ion batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(48): 9809-9812.
- [51] LIANG H J, GU Z Y, ZHAO X X, et al. Ether-based electrolyte chemistry towards high-voltage and long-life Na-ion full batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51): 26837-26846.
- [52] DENG Y, FENG S, DENG Z, et al. Rationalizing Na-ion solvation structure by weakening carbonate solvent coordination ability for high-voltage sodium metal batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 87: 105-113.
- [53] YIN L, WANG M, XIE C, et al. High-voltage cyclic ether-based electrolytes for low-temperature sodium-ion batteries [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(7): 9517-9523.
- [54] NAGMANI, KUMAR A, PURAVANKARA S. Optimizing ultramicroporous hard carbon spheres in carbonate ester-based electrolytes for enhanced sodium storage in half-/full-cell sodium-ion batteries [J]. *Battery Energy*, 2022, 1(3): 20220007.
- [55] PONROUCH A, DEDRYVÈRE R, MONTI D, et al. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2361-2369.
- [56] DESAI P, ABOU-RJEILY J, TARASCON J-M, et al. Practicality of methyl acetate as a co-solvent for fast charging Na-ion battery electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 416: 140217.
- [57] HE M, ZHU L, YE G, et al. Tuning the electrolyte and interphasial chemistry for all-climate sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(21): e202401051.
- [58] ZHENG X, GU Z, FU J, et al. Knocking down the kinetic barriers towards fast-charging and low-temperature sodium metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(9): 4936-4947.
- [59] ZHENG Y, SOTO F A, PONCE V, et al. Localized high concentration electrolyte behavior near a lithium-metal anode surface [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(43): 25047-25055.
- [60] ZHANG H, ZENG Z, MA F, et al. Juggling formation of HF and LiF to reduce crossover effects in carbonate electrolyte with fluorinated cosolvents for high-voltage lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(4): 2212000.
- [61] ESHETU G G, DIEMANT T, HEKMATFAR M, et al. Impact of the electrolyte salt anion on the solid electrolyte interphase formation in sodium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 327-340.
- [62] HOU X, LI T, QIU Y, et al. Weak coulomb interaction between anions and Na^+ during solvation enabling desirable solid electrolyte interphase and superior kinetics for HC-based sodium

- ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139932.
- [63] GAO L, CHEN J, LIU Y, et al. Revealing the chemistry of an anode-passivating electrolyte salt for high rate and stable sodium metal batteries [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2018, 6 (25): 12012-12017.
- [64] WAN S, SONG K, CHEN J, et al. Reductive competition effect-derived solid electrolyte interphase with evenly scattered inorganics enabling ultrahigh rate and long-life SPAN sodium metal batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(39): 21661-21671.
- [65] ZHU Z Q, CHENG F Y, HU Z, et al. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 626-634.
- [66] COHN A P, SHARE K, CARTER R, et al. Ultrafast solvent-assisted sodium ion intercalation into highly crystalline few-layered graphene [J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 543-548.
- [67] XU Z L, YOON G, PARK K Y, et al. Tailoring sodium intercalation in graphite for high energy and power sodium ion batteries [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2598.
- [68] MOYER K, DONOHUE J, RAMANNA N, et al. High-rate potassium ion and sodium ion batteries by co-intercalation anodes and open framework cathodes [J]. Nanoscale, 2018, 10(28): 13335-13342.
- [69] KIM H, HONG J, YOON G, et al. Sodium intercalation chemistry in graphite [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8 (10): 2963-2969.
- [70] SEIDL L, BUCHER N, CHU E, et al. Intercalation of solvated Na-ions into graphite [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(7): 1631-1642.
- [71] KIM H, HONG J, PARK Y-U, et al. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(4): 534-541.
- [72] LI Y, YUAN Y, BAI Y, et al. Insights into the Na⁺ storage mechanism of phosphorus-functionalized hard carbon as ultrahigh capacity anodes [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(18): 1702781.
- [73] YIN X, WANG Z, LIU Y, et al. Insight into the influence of ether and ester electrolytes on the sodium-ion transportation kinetics for hard carbon [J]. Nano Research, 2023, 16(8): 10922-10930.
- [74] ZHU YE, YANG L, ZHOU X, et al. Boosting the rate capability of hard carbon with an ether-based electrolyte for sodium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(20): 9528-9532.
- [75] YAN L, ZHANG G, WANG J, et al. Revisiting electrolyte kinetics differences in sodium ion battery: are esters really inferior to ethers? [J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6 (4): e12523.
- [76] ZHANG J, WANG DW, LV W, et al. Achieving superb sodium storage performance on carbon anodes through an ether-derived solid electrolyte interphase [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(1): 370-376.
- [77] LIU Y, YAO Z, VANAPHUTI P, et al. Stable fast-charging sodium-ion batteries achieved by a carbomethoxy-modified disodium organic material [J]. Cell Reports Physical Science, 2023, 4(2): 101240.
- [78] YANG R, SUN L, LIU W, et al. Bio-derived 3D TiO₂ hollow spheres with a mesocrystal nanostructure to achieve improved electrochemical performance of Na-ion batteries in ether-based electrolytes [J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2019, 7(7): 3399-3407.
- [79] SCHAFZAH L, HANZU I, WILKENING M, et al. An electrolyte for reversible cycling of sodium metal and intercalation compounds [J]. ChemSusChem, 2017, 10(2): 401-408.
- [80] ZHOU L, CAO Z, ZHANG J, et al. Engineering sodium-ion solvation structure to stabilize sodium anodes: universal strategy for fast-charging and safer sodium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2020, 20(5): 3247-3254.
- [81] CHENG F, CAO M, LI Q, et al. Electrolyte salts for sodium-ion batteries: NaPF₆ or NaClO₄? [J]. ACS Nano, 2023, 17 (18): 18608-18615.
- [82] CAO R, MISHRA K, LI X, et al. Enabling room temperature sodium metal batteries [J]. Nano Energy, 2016, 30: 825-830.
- [83] CHEN S, ZHENG J, MEI D, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes [J]. Advanced Materials, 2018, 30(21): 1706102.
- [84] ZHOU X, ZHANG Q, ZHU Z, et al. Anion-reinforced solvation for a gradient inorganic-rich interphase enables high-rate and stable sodium batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(30): e202205045.
- [85] ZHANG J, LI Q, ZENG Y, et al. Weakly solvating cyclic ether electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. Acs Energy Letters, 2023, 8(4): 1752-1761.
- [86] TANG Z, WANG H, WU P-F, et al. Electrode - electrolyte interfacial chemistry modulation for ultra-high rate sodium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61 (18): e202200475.
- [87] ZHOU J, WANG Y, WANG J, et al. Low-temperature and high-rate sodium metal batteries enabled by electrolyte chemistry [J]. Energy Storage Materials, 2022, 50: 47-54.
- [88] LI Y, YANG Y, LU Y, et al. Ultralow-concentration electrolyte for Na-ion batteries [J]. Acs Energy Letters, 2020, 5(4): 1156-1158.
- [89] DENG L, YU F-D, SUN G, et al. Constructing stable anion-tuned electrode/electrolyte interphase on high-voltage Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode for thermally-modulated fast-charging batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61 (48): e202213416.
- 基金项目:**国网安徽省电力有限公司科技项目(B31205230027)
- 收稿日期:**2024-03-15;**录用日期:**2024-04-07
- 通讯作者:**汪书苹(1977—),女,正高级工程师,博士,研究方向为电力储能安全防护技术研究,联系地址:安徽省合肥市经开区紫云路299号国网安徽省电力有限公司电力科学研究院(230601),E-mail: wangshuping516@126.com;刘齐军(2000—),男,硕士,研究方向为电化学储能材料,联系地址:湖北省武汉市洪山区区喻路1037号华中科技大学电气与电子工程学院(430074),E-mail: qijunliudurant@163.com

(本文责编:张宝玲)

引用格式: 杨欢, 李纯纯, 和亮, 等. 普鲁士蓝类储钠正极材料的改性策略进展[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 42-56.

YANG Huan, LI Chunchun, HE Liang, et al. Advances in modification strategies of Prussian blue-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 42-56.

普鲁士蓝类储钠正极材料的 改性策略进展

Advances in modification strategies of
Prussian blue-type cathode materials
for sodium-ion batteries

杨欢¹, 李纯纯¹, 和亮¹, 牛玉斌^{2*}

(1 西安外事学院 工学院, 西安 710077; 2 西南大学
材料与能源学院, 重庆 400715)

YANG Huan¹, LI Chunchun¹, HE Liang¹, NIU Yubin^{2*}
(1 College of Engineering, Xi'an International University,
Xi'an 710077, China; 2 School of Materials and Energy,
Southwest University, Chongqing 400715, China)

摘要: 普鲁士蓝及其类似化合物 (Prussian blue analogous, PBAs) 因其固有的热力学稳定性、宽广的离子插层/脱嵌通道、丰富的电化学活性位点以及可调节的化学组成与元素比例, 已经成为下一代钠离子电池正极材料的有力候选者。然而, 这类材料的电化学性能常常受到晶体缺陷和高含量结晶水及间隙水的影响。本文论述了 PBAs 的结构, 并从单电子和双电子的角度概括了其分类, 探讨了当前这类材料面临的挑战, 并从结晶度控制、缺陷控制、形貌调控、离子掺杂/取代、组分优化以及碳包覆/复合六个方面系统地综述了现有的典型改性策略, 评述了这类材料从实验室研究向产业化应用过渡的现状。此外, 本文还展望了 PBAs 在钠离子电池领域的发展前景, 通过材料工程和表面科学的进步, PBAs 有望从实验室阶段迈向工业化应用。

关键词: 钠离子电池; 普鲁士蓝及其类似物; 改性策略; 正极材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000625

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0042-15

Abstract: Prussian blue analogous compounds (PBAs) have emerged as promising candidates for cathode materials in next-generation sodium-ion batteries (SIBs), attributed to their inherent thermodynamic stability, expansive ion intercalation/deintercalation pathways, abundant electrochemically active sites, as well as their adjustable chemical compositions and elemental ratios. However, the electrochemical performance of these materials is frequently compromised by crystal defects and high levels of crystalline and interstitial water content. This review delves into the structure of PBAs, categorizing them from both single-electron and two-electron perspectives. It examines the prevalent challenges faced by PBAs, systematically reviewing existing typical modification strategies across six dimensions: crystallinity control, defect mitigation, morphology modulation, ion doping/substitution, component optimization, and carbon coating/compositing. Furthermore, it offers insights into the current status of PBAs in transitioning from laboratory research to industrial applications. Looking ahead, this paper anticipates the development of PBAs in the realm of SIBs, expecting them to advance from the laboratory stage to industrialized applications through advancements in materials engineering and surface science.

Key words: sodium-ion battery; Prussian blue analogues; modification strategy; cathode material

在全球能源转型的背景下, 清洁、可持续的化学
储能技术已成为推动经济社会绿色发展的关键引擎。

钠离子电池 (sodium-ion batteries, SIBs), 作为一种极
具前景的储能技术, 因钠元素在地壳中的丰富储量、

较低的材料成本以及优异的电化学性能,被寄予厚望,特别是在低速电动汽车和大规模固定储能系统中展现出巨大潜力^[1-2]。SIBs的核心构成要素包括正极、负极活性物质、电解质、隔膜和集流体,其中,正极材料的性能直接决定了电池整体的能量密度、循环稳定性和安全性。

理想的SIBs正极材料需具备一系列关键属性:结构与电化学稳定性确保长期循环能力,高浓度的氧化还原活性位点支持高效的电荷存储过程,晶体结构中的宽敞钠离子迁移通道利于快速离子传输。此外,高比容量、卓越的电导性、简便的制备工艺、广泛的原料来源以及环境兼容性,是评判正极材料优劣的重要指标。当前,层状金属氧化物 Na_xMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)^[3-4]、聚阴离子类化合物 $\text{Na}_x\text{M}_y[(\text{XO}_m)^{n-}]$ (M 为具有可变价态的金属离子, X 为P、S和V等元素)^[5-8]以及普鲁士蓝类似物 $\text{AM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (M 为过渡金属离子)^[9-14]构成了SIBs正极材料研究的三大主流方向^[15]。其中,普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogues, PBAs)凭借其卓越的循环耐久性(通常可达到数千次循环)、较高的理论比容量(约为170 mAh/g)、低廉的生产成本和优秀的低温性能,成为了该领域内备受瞩目的研究焦点之一^[16-17]。

目前,针对PBAs的性能优化与材料改性已成为近年来科研领域的热点议题,旨在通过策略创新来缓解或克服这类材料的性能瓶颈,从而提升PBAs在SIBs应用中的竞争力。本工作将系统梳理PBAs在SIBs正极材料领域的研究进展,深入剖析其面临的关键问题,总结相关改性策略,并对产业化应用及未来的研究方向进行前瞻性的探讨,以期为推动PBAs材料的性能突破和SIBs技术的商业化进程贡献力量^[16]。

1 普鲁士蓝类正极材料

普鲁士蓝类正极材料,其通式可表述为 $\text{NaM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$,其中 M 代表一系列过渡金属离子(包括Fe、Mn、Ni、Co和Cu等),形成了一个独特的材料家族。当 M 为Fe时,该结构即为经典的普鲁士蓝(Prussian blue, PB)构型,而Fe可被其他过渡金属置换,却依然保持晶体结构的完整性,这类化合物统称为PBAs。PBAs以其开放式的骨架结构、卓越的结构稳定性、宽敞的离子通道与晶格空隙,以及丰富的氧化还原活性位点,成为少数能够有效容纳大半径钠离子的正极材料之一,展现出在SIBs领域的巨大应用潜力^[18-22]。

PBAs的晶体结构由交替排列的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和过渡

金属 M 单元构成,形成了一个三维的 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-M$ 网状结构,其中过渡金属 M 占据面心立方晶格的顶点位置, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键则沿立方体棱边延伸,而钠离子则占据立方体间隙位(图1)。这种独特的框架结构,为钠离子的快速嵌入与脱嵌提供了便捷通道。与传统的过渡金属氧化物和磷酸盐类化合物相比,PBAs的晶格内存在较大的钠离子储藏空间(直径约0.46 nm),并在 $\langle 100 \rangle$ 方向上拥有宽阔的离子迁移路径(宽度约0.32 nm)。此外,PBAs展现出较高的离子扩散系数($10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$),理论上赋予其比传统氧化物和磷酸盐材料更优越的离子导电性能^[19]。

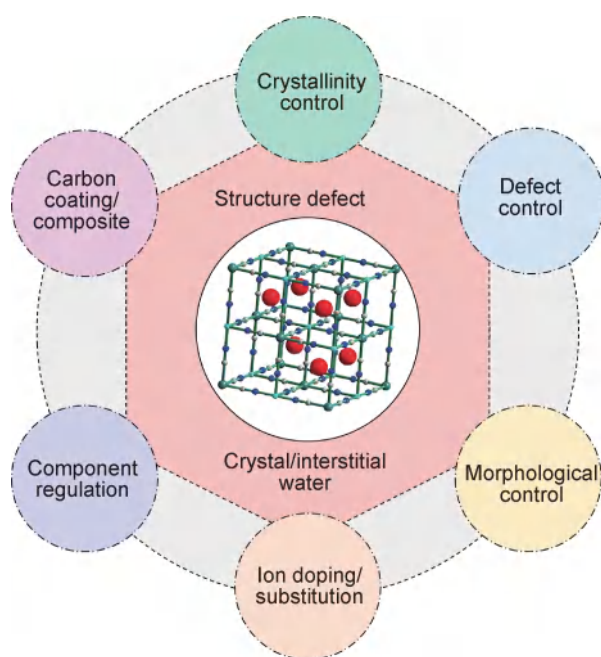


图1 PBAs的微观结构、问题与改性策略示意图

Fig. 1 Schematic illustration of microstructure, issues and modification strategies of PBAs

值得注意的是,PBAs包含一对($\text{Fe}^{2+/3+}$)或两对不同的氧化还原对($M^{2+/3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+/3+}$),这使得在含有两对氧化还原对的PBAs中, $M^{2+/3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 均能经历完整的氧化还原循环,实现双电子转移,从而赋予材料更高的理论容量^[20]。例如, $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的理论比容量高达170 mAh/g^[13],显著超过了多数过渡金属氧化物(100~150 mAh/g)和磷酸盐类材料(120 mAh/g)的理论容量^[4,6]。因此,基于嵌钠比例的不同,PBAs正极材料可细分为单电子转移型和双电子转移型。前者仅涉及一个氧化还原对的电荷变化,而后者则能够利用两个氧化还原对的电子转移,展现出更高的电化学活性和理论容量。

单电子转移型普鲁士蓝类化合物是钠离子电池正极材料的一个重要分支,普遍报道的电荷补偿中心

是Fe,因此这类材料的理论容量在90 mAh/g左右,如 $\text{Na}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[23-25]和 $\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[26-29]等。就反应机理来看,在充电过程中钠离子从材料中脱出,同时每个Fe(II)离子氧化成Fe(III),即发生了一个电子的转移。相反,在放电过程中,钠离子重新嵌入材料中,Fe(III)还原回Fe(II)。单电子转移过程使得材料在充放电过程中结构变化较小,应力应变低,有助于保持材料的结构完整性和循环稳定性。但是,由于每次反应只能转移一个电子,所以理论上其容量会受到限制。

双电子转移型普鲁士蓝类化合物是继单电子型正极兴起的又一重要分支,电荷补偿中心除了常规的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之外,还可以是Mn、Co和Cu等,如 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[30-32]、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[33-36]和 $\text{Na}_x\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[37]等。研究显示,不同晶型对电化学性能有至关重要的影响。如立方晶相的 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[30]在钠离子嵌入脱出过程中能够保持结构的完整性,不会发生相转变;相比之下,单斜晶相的 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在相同过程中会经历严重的相变,即从单斜相到立方相再到四方相的转变,导致晶格严重形变。因此,立方结构的 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 展现出更优的电化学性能,在25 mA/g电流密度下,比容量约为120 mAh/g;即便在200 mA/g的高电流密度下,循环500次后的容量保持率仍维持在70%左右,表现出了良好的稳定性和倍率性能。总体而言,双电子转移型普鲁士蓝的优势在于具有更高的理论容量,由于每次反应可以转移更多的电荷,理论上材料的比容量会显著提升(可达170 mAh/g左右),同时,双电子转移过程能够支持更快的电化学反应速率,这有助于提高材料的倍率性能和功率密度。然而,双电子转移型材料也面临着一些挑战,首先,由于更复杂的反应动力学和可能的副反应,材料的循环稳定性和效率可能会受到影响,其次,材料在充放电过程中的结构变化可能会更加剧烈,这可能导致材料的结构稳定性下降。尽管存在这些挑战,但双电子转移型普鲁士蓝类化合物凭借其在提高电池能量密度方面的巨大潜力,仍然是钠离子电池领域研究的热点之一。

2 普鲁士蓝类正极材料的改性策略

PBAs作为钠离子电池的正极材料面临着多方面的挑战,其中包括化学与结构稳定性的不足,这一问题主要源自于材料内部固有的结晶水以及空位的无序分布。在PBAs的快速合成过程中,结晶水和空位的存在会导致在钠离子的脱嵌过程中出现晶格畸变

乃至结构坍塌的现象,进而引发容量的迅速衰减。此外,PBAs的晶体结构可以是立方、单斜、菱形和三角形,根据钠离子的数量和水含量而变化。一般来说,缺钠的PBAs呈立方结构,而富钠的PBAs呈单斜相。脱水处理后,由于水的含量减少,相结构将转变为菱形或三角形^[10,16]。因此,在电池的充放电过程中,PBAs可能存在的不可逆相转变也会导致其循环寿命变差。同时,由于电子导电性较低,PBAs在实际应用中还面临着倍率性能不佳的困扰。由于PBAs通常通过诸如化学共沉淀或水热/溶剂热等液相化学方法制备,而这些方法所得到的材料晶体框架中普遍含有 $[\text{M}_2(\text{CN})_6]$ 空位和配位水,因此这对电化学性能造成了显著的负面影响。配位水分子不仅与钠离子形成竞争性吸附,占据晶体间隙,阻碍钠离子向晶格内部的迁移,从而降低了PBAs框架的容量利用率^[38]。另一方面,还可能在电化学过程中转移到电解液中,引发电解液的电化学分解,不仅恶化了电解液性能,甚至可能引发安全风险^[39]。鉴于此,当前研究聚焦于开发低空位缺陷及低配位水含量的PBAs材料,以期优化其电化学性能。PBAs材料的改性策略涵盖了多个层面,旨在全面改善材料的性能(图1)。首先,优化材料的微观形貌与尺寸,通过调控合成条件,获得具有高比表面积和短离子扩散路径的纳米结构或超薄片状结构,以提高活性物质的利用率和离子传输效率。其次,利用螯合剂等添加剂改变合成条件,提升PBAs的结晶度,减少结构缺陷,增强材料的结构稳定性和离子导电性。再者,通过包覆或复合的方式引入高导电性材料,如碳纳米管、石墨烯或导电聚合物,形成复合材料,有效提高PBAs的电子导电性,促进电荷传输,增强材料的电化学活性。最后,调控PBAs中金属元素的种类及比例,合成具有协同效应的多活性位点PBAs,通过引入第二金属离子,不仅增加氧化还原活性位点,提升理论容量,还能调节材料的电子结构,优化离子迁移路径,提高电化学稳定性和循环性^[10]。

2.1 结晶度及含水量优化

精确控制普鲁士蓝类似物(PBAs)的结晶过程是提高材料电化学性能的关键。通过减少晶体中的空位缺陷和配位水含量,不仅可以显著提升材料的比容量,还能增强循环稳定性。研究表明,优化合成方法是实现高结晶度、低缺陷PBAs材料制备的直接途径。当前,酸辅助单铁源法和螯合剂法是常用的技术手段,但前者由于NaCN产量低且易生成剧毒副产品,适用范围受限于Fe-Fe基PBAs材料,不利于大规模应用。相比之下,螯合剂法,尤其是使用柠檬酸作为螯合剂,能够有效降低溶液中金属离子浓度,精细调控

晶体成核与生长速度,更有利于合成高结晶度、低缺陷的 PBAs 材料。Yang 团队^[40]利用柠檬酸三钠作为螯合剂成功合成了 $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 原位 UV-vis 光谱分析发现合成过程中结晶动力学大大降低,这是获得高结晶度材料的关键。优化后的 $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在 10 mA/g 电流密度下展现出 150 mAh/g 的可逆比容量,即使在 100 mA/g 的大电流密度下,循环 200 次后容量保持率仍高达 90% (图 2(a))。Han 团队^[23]采用柠檬酸三钠作为螯合剂,通过低速共沉淀法合成了高结晶性且低缺陷的 NiHCF 材料(图 2(b)), 该材料在 15 mA/g 电流密度下比容量为 80 mAh/g (接近理论比容量 85 mAh/g), 在 170 mA/g 的电流下循环 1200 次后比容量仍有 78 mAh/g。

为了深入探究合成方法与 PBAs 晶体结构及电化学性能之间的关联,Chou 团队^[41]研究了水热反应条件对 PBAs 相变的调控作用。结果显示,通过引入柠檬酸钠减缓结晶速率,加入 NaCl 提高溶液中钠离子浓度,使用抗坏血酸和氩气作为抗氧化剂和保护气体,以及调控酸浓度控制晶体刻蚀效应,可以合成具有优异电化学性能的 PBAs 材料。最终,所制备的 $\text{Na}_{1.75}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9743} \cdot 2.76\text{H}_2\text{O}$ 在 0.1 C (17 mA/g) 电流密度下具有 150 mAh/g 的高充电容量和出色的倍率性能 (50 C (8500 mA/g) 时比容量为 74 mAh/g)。原位 XRD 和拉曼表征显示,该材料在充放电过程中在单斜与立方相之间高度可逆地转换。

与多晶相比,单晶设计在电化学性能提升方面显示出较好的优越性。Jiang 团队^[42]采用共沉淀法成功制备了 kg 级别的单晶高熵 PBAs 材料,这种材料在 100 mA/g 电流密度下具有 115 mAh/g 的高比容量,1000 次循环后容量保持率为 79.6%,且保持 3.25 V 的稳定电压。通过电化学表征和结构分析发现,单晶策略可以消除晶界,减少缺陷,抑制金属溶解,提高热稳定性,同时提高振实密度,而高熵策略则有效增强了材料的结构稳定性。进一步的原位粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析显示,材料在钠离子嵌入脱出过程中晶格体积变化极小 (低至 2.6%), 充放电过程中的相转变 (单斜 $\leftrightarrow$ 立方 $\leftrightarrow$ 四方) 高度可逆。

除了合成方法优化之外,合成后端的材料精修显得同样重要。Chou 团队^[43]通过热重分析 (TGA) 探究了不同温度下 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的水分损失情况,发现低于 100 °C 时, $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 几乎不脱水,当温度升至 200 °C 时, $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的结构框架中的间隙水开始脱除,当温度升至 200 ~ 260 °C 时,配位水也开始脱除,这个过程存在从原始三角相向立方和三角相混合相,最后到新三角相的转变过程(图 2(c))。

基于以上现象,该团队将 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在 270 °C 下热处理 2 h, 最终得到水含量极低的 $\text{Na}_{2-x}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 。热处理后的材料表现出极高的循环稳定性,在 5 C 电流密度下循环 2000 次后其容量保持率为 82.5%,其倍率性能也明显优于未处理材料的。这些研究表明,合成参数对 PBAs 材料的性能有显著影响,通过螯合作用可以提升目标产物的结晶度,而辅以热处理工艺可进一步降低其含水量。

2.2 碳复合

导电碳材料的引入,如炭黑、石墨烯等,已成为显著提升 PBAs 材料电导率,进而改善其倍率性能和循环稳定性的关键策略。通过混合或包覆导电碳材料,不仅能够促进电子传输,还能缩短钠离子的扩散路径,从而有效提升 PBAs 材料的电化学性能。例如,Wei 团队^[44]通过水热反应,利用苯甲酸逐步刻蚀 FeHCFe 纳米立方体,制备了空心 FeHCFe 纳米壳,随后与碳纳米管 (CNTs) 复合,形成了独特的薄膜复合物(图 3(a))。该复合物在 0.1 C 电流密度下能输出 149.2 mAh/g 的高比容量,即使在 100 C 的高电流密度下,比容量仍能维持在 35 mAh/g,在 5 C 电流密度下循环 500 次后,容量保持率达到 92%,体现了优异的倍率性能和循环稳定性。Dou 团队^[9]直接在碳链上生长纳米立方体 PBAs 以制备 PB@C 复合材料。该材料在 90 C 电流密度下可逆比容量为 77.5 mAh/g, 20 C 电流密度下循环 2000 次后,比容量保持在 90 mAh/g,容量保持率高达 90%。这些优异的性能归功于 PB 纳米颗粒在碳链上的均匀分散,有效缩短了钠离子的扩散路径,同时碳链的导电性显著提升了电子转移速率。

此外,Chen 团队^[45]采用苯二甲酸逐步刻蚀法制备了中空结构的 PB 立方体,并与介孔碳 (CMK) 复合形成 N-PB@CMK 复合物(图 3(b))。该复合物具备高电子导电性、低阻抗和超大比表面积的特点。相较于未复合 CMK 的 PB 材料,N-PB@CMK 展现出了更佳的倍率性能,放电比容量可达 120 mAh/g,经过 200 次充放电循环后,容量保持率仍为 85%。深入的电化学分析表明,材料在从初始状态向 4.2 V 充电的过程中,氧化还原反应主要发生在 $\text{Fe}^{2+}(\text{C})$ 与 $\text{Fe}^{3+}(\text{C})$ 之间,晶体结构保持立方相,放电过程则为上述过程的逆反应,显示出极高的结构稳定性和可逆性。当进一步放电至 2 V,晶体结构将经历从立方相向菱形相的转变,伴随 $\text{Fe}^{2+/3+}(\text{N})$ 氧化还原对的反应。

为了进一步优化 PBAs 的电化学性能,Liu 团队^[46]采用共沉淀法合成了掺杂 Mn、Co、Cu、Ni 的高熵 HE-PBAs,再将其与导电石墨碳复合,形成三维 (3D) 碳包覆的 HE-PBAs@C 复合材料。该材料在 10 mA/g 的

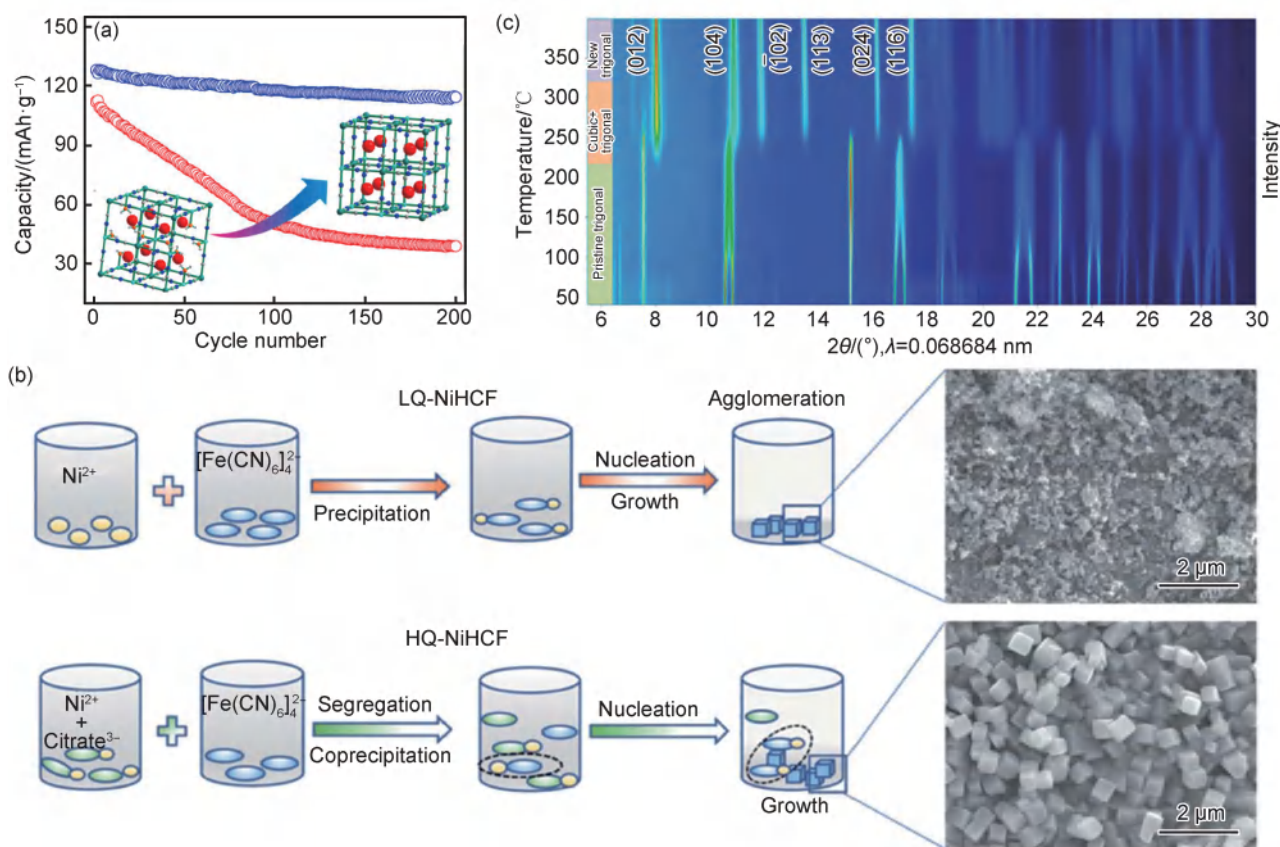


图2 100 mA/g 电流密度下不同方法合成的 $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的循环性能对比(a)^[40]和常规沉淀法与低速沉淀法对形貌的影响(b)^[23]及 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在氩气保护和不同温度下的 XRD 图谱(c)^[43]

Fig. 2 Comparison of cycling properties of $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ synthesized by different methods at 100 mA/g (a)^[40], effect of the conventional precipitation method on the morphology *versus* the low-speed precipitation method (b)^[23] and XRD patterns of $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ protected by argon gas and at different temperatures (c)^[43]

电流密度下,比容量高达 120.2 mAh/g,在 2 A/g 的电流密度下,经过 4000 次循环后,容量保持率仍高达 80.1%。通过结构和形貌分析发现,3D 石墨碳的存在不仅构建了高效的导电网络,加速了 PBAs 粒子间的电子传递,提高了倍率性能,还有效缓解了钠离子嵌入脱出过程中材料本身的体积变化,提升了循环稳定性。类似的, Yang 团队^[47]通过化学气相沉积法、浸渍-氧化以及单铁源方法相结合,合成了生长在碳纳米管阵列 (CNTs-CC) 上的 FeHCF 纳米立方体 (FeHCF/CNTs-CC)。CNTs 的引入显著增大了 FeHCF 颗粒与电解液的接触面积,促进了电化学反应动力学,同时提高了材料的电子导电性。因此, FeHCF/CNTs-CC 在 0.1 A/g 的电流密度下,比容量达到 135 mAh/g,而在 2 A/g 的电流密度下,比容量达到 90 mAh/g,在 0.5 A/g 的电流密度下经过 1000 次循环后,容量保持率为 85%。

总体而言,目前已有不同维度的碳被用来优化 PBAs 的性能并显示出积极的效果,主要原因在于这类材料的电子导电性相对较差。此外,碳的引入还改

善了电极-电解液界面的接触特性,保证了材料的结构稳定性。

2.3 纳米尺寸及形貌优化

PBAs 正极材料的尺寸与形貌对材料性能有显著影响,高比表面积有助于增强材料与电解液的浸润性,而适中的尺寸则有利于钠离子的快速脱嵌,从而提升电化学性能^[10]。例如, Liu 团队^[48]用定向自组装法成功制备了三维花状结构的 $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{F-PB}_x)$ 。通过对比实验发现,直径约为 100 nm 的小尺寸 F-PB1 具有更大的比表面积,在充放电过程中, F-PB1 与电解液的接触面积更大,钠离子的扩散效率更快。因此, F-PB1 展现出优于 F-PB2 的倍率性能(图 4(a)),在 1600 mA/g 的高电流密度下仍能保持 113 mAh/g 的比容量,且在 800 mA/g 的电流密度下循环 400 次后,容量保持率高达 80%。

除了尺寸优化之外,不同的材料形貌也表现出不同的电化学特性。 Qiao 团队^[49]聚焦于水热反应过程的精细调控,通过改变酸的种类、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 含量以及反应温度,成功合成了不同形貌的

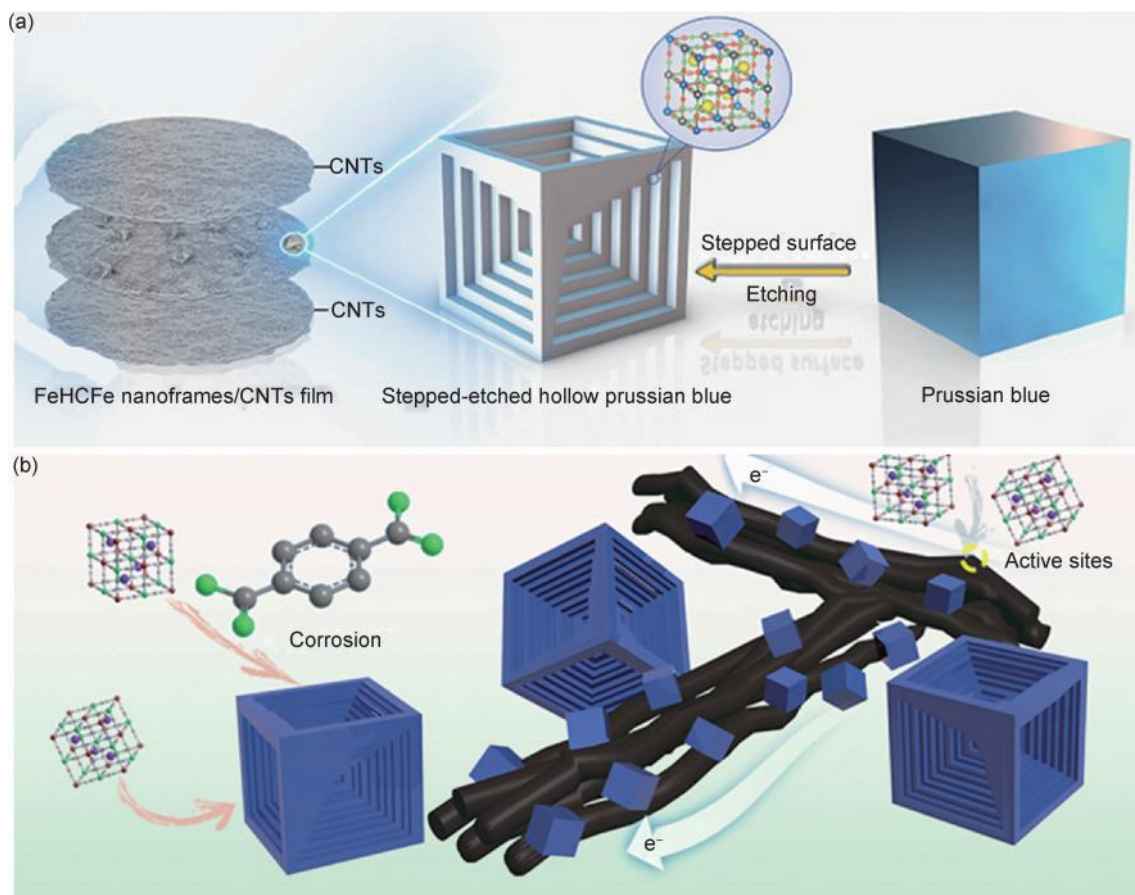


图3 FeHCF纳米花与CNTs的复合过程(a)^[44]和N-PB@CMK复合材料结构示意图(b)^[45]

Fig. 3 Composite process of FeHCF nanoflowers with CNTs(a)^[44] and schematic structure of N-PB@CMK composite(b)^[45]

$\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PB-H}x)$ 材料,如立方体(PB-H1)、面凹陷立方体(PB-H2)和面凹陷球体(PB-H3)(图4(b))。电化学测试结果显示,PB-H2具有更高的比容量、更佳的循环稳定性和倍率性能。可见,不同浓度的酸不仅对PB合成过程起到调控作用,还具有刻蚀效果,这也为材料形貌与电化学性能之间的内在联系提供了有力证据,强调了在PBAs材料设计与优化中形貌控制的重要性。

受上述事实启发,目前更多的研究倾向于以纳米化为前提的形貌设计。例如,Wang团队^[50]采用酸刻蚀技术,成功制备了纳米尺度立方体结构的 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ 材料。电化学测试表明,经刻蚀处理的 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ 材料展现出更快的钠离子扩散速率、更低的晶格水含量以及更大的电极-电解液接触面积。这些特性共同作用,使材料在0.5 C的电流密度下实现了153.3 mAh/g的高放电容量。尤其值得一提的是,即使在2C的高电流密度下,经过200次循环后,其容量保持率仍高达83.3%。结合密度泛函理论(DFT)计算发现,在 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ 材料中钠离子从材料表面扩散至晶格内部所需能量仅为0.04 eV,远低于其在晶

格内部迁移所需的0.19 eV(图4(c))。这一发现表明,凹槽结构的引入为钠离子提供了低能垒的扩散通道,促进了钠离子向材料体相的有效渗透。

在纳米化和形貌设计基础上,研究者们还进行了进一步的高比面设计,最典型的的就是空心化。例如,Cao团队^[51]利用柠檬酸钠辅助法成功合成了钾离子部分取代钠离子的空心Mn基PBAs纳米立方体材料(H-KMF)。与非空心Mn基PBAs材料(KMF)相比,H-KMF在结构稳定性、钠离子迁移速率和电子导电性方面表现更为出色。其可逆比容量在50 mA/g的电流密度下达到了128 mAh/g,即使在3200 mA/g的超大电流密度下,依然保持着72 mAh/g的可逆比容量。这些性能的显著提升,一方面得益于 K^+/Na^+ 的协同效应,另一方面则源于其空心结构的特殊优势,为空心结构在PBAs材料中的应用提供了新视角。Wang团队^[52]利用乙二醇作为表面活性剂,实现了高比表面积管状 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{T-PB})$ 纳米材料的自组装合成。管状结构显著增加了电极材料与电解液的接触界面,优化了反应动力学,促使T-PB形成了快速表面穿插控制的伪电容型钠存储机制。该创新

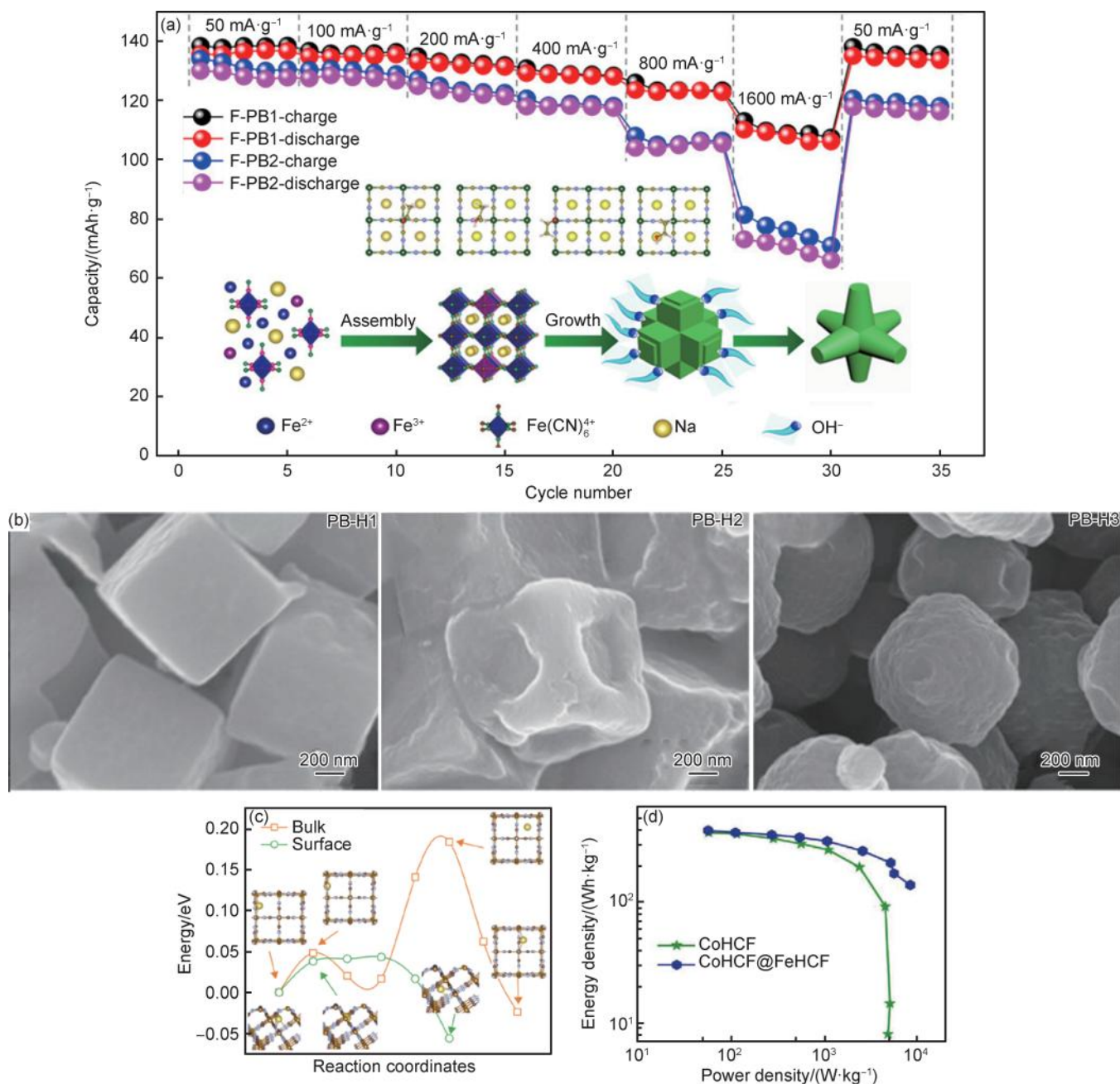


图4 形貌对PBAs电化学性能及动力学行为的影响

(a) F-PB样品的倍率性能对比及形貌演变示意图^[48]; (b) PB-H1, PB-H2和PB-H3三种材料的形貌对比^[49]; (c) 钠离子在 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ (111)体相和从 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ (111)表面到其体相的扩散能垒对比^[50]; (d) 没有和具有FeHCF壳时CoHCF的能量密度与功率密度对比^[53]

Fig. 4 Effect of morphology on electrochemical properties and kinetic behavior of PBAs

(a) comparison of the multiplicative properties and schematic diagram of the morphology evolution of the F-PB samples^[48]; (b) comparison of the morphology of the three materials PB-H1, PB-H2, and PB-H3^[49]; (c) comparison of diffusion energy barriers of sodium ions in the bulk phase of $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ (111) and from the surface of $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{HCF}$ (111) to its bulk phase^[50]; (d) energy density vs. power density of CoHCF without and with FeHCF shell^[53]

设计使得 T-PB 材料在 5 A/g 的高电流密度下, 仍能保持 94.4 mAh/g 的高容量, 且在循环过程中展现了 83% 的容量保持率。Kong 团队^[53]则采取两步共沉淀法制备了 CoHCF@FeHCF 核壳结构纳米材料。FeHCF 的优异倍率性能与循环稳定性, 结合 CoHCF 因双电子反应而具备的高比容量特性, 使得 Co-

HCF@FeHCF 材料在 20 °C 的极端倍率条件下, 仍能保持 54.8 mAh/g 的比容量, 显示出优良的能量密度和功率密度特性(图 4(d))。在 1 C 倍率下, 经过 200 次循环后, 其容量保持率高达 84.1%。循环伏安测试和电化学阻抗谱分析进一步证实, CoHCF@FeHCF 所具有的核壳结构有效加速了电极过程的动力学, 增强

了钠离子的扩散速率,提供了更多的活性位点,并降低了电荷转移阻抗。

2.4 化学组分与比例优化

过渡金属离子M的化学组成优化是改善PBAs正极材料电化学性能的重要手段,其中之一的方式就是取代。例如,Komaba团队^[54]采用化学沉淀法,系统合成了富含钠的PBAs电极材料系列 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),深入探讨了不同金属组分对材料电化学行为的影响。实验结果显示, Na-MnHCF (锰系)在30 mA/g的电流密度下展现出最高的可逆比容量,达126 mAh/g。这种优异性能归功于 MnN_6 中 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 及 FeC_6 中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 氧化还原对的存在,促进了高效的电子转移和离子存储。相比之下, Na-NiHCF (镍系)则以其卓越的结晶度脱颖而出,由此获得了最佳的倍率性能和循环稳定性,意味着Ni的掺入对于稳定材料结构、增强电化学稳定性起到关键作用。为了进一步探究不同金属比例对PBAs材料电化学性能的具体影响,Xu团队^[55]在惰性气氛下,通过精细调节三种金属离子的比例运用共沉淀法合成了含有Cu、Co和Ni的系列PBAs材料(CuCoNi111 , CuCoNi211 , CuCoNi121 , CuCoNi112 , CuCoNi100 和 CuCoNi011)。在5 mA/g电流密度下,所合成的材料的容量从大到小依次为 $\text{CuCoNi011} > \text{CuCoNi111} > \text{CuCoNi121} > \text{CuCoNi112} > \text{CuCoNi211} > \text{CuCoNi100}$,其中, CuCoNi01 的容量达到143 mAh/g,而 CuCoNi100 的仅为68 mAh/g。在倍率性能方面,除了 CuCoNi121 的要比 CuCoNi100 的稍好之外,其余样品的倍率性能优劣排序与容量性能的一样。电化学测试分析表明,Co和Ni的掺杂引入了 $\text{Co}^{2+/3+}$ 和 $\text{Ni}^{2+/3+}$ 氧化还原对,极大提升了材料的比容量。而就50次循环后的容量保持率来看, CuCoNi100 的最优,达到92%,其次依次为 CuCoNi211 (91%)、 $\text{CuCoNi011} \approx \text{CuCoNi112}$ (87%)、 CuCoNi121 (85%)和 CuCoNi111 (81%),这与材料在充放电过程中的体积变化有一定关系。原位XRD和DFT计算结果进一步揭示,Cu的存在不仅显著增强了材料框架的稳定性,还优化了钠离子的扩散路径,共同促成了优异的循环稳定性。可以看出,类似于“金无足赤,人无完人”一样,每种元素都有其擅长的功能。

掺杂,是另外一种常用的组分优化策略,被广泛用于各种电极材料的改性研究。例如,Chou团队^[56]聚焦于 Zn^{2+} 掺杂对PBAs材料性能的影响,制备了不同 Zn^{2+} 比例的 $\text{Na}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ZnFeHCFs)材料。研究发现, $\text{Na}_{1.55}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_{0.64}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ZnFeHCF-2)在150 mA/g的电流密度下,循环2000次后容量保持率为58.5%,并在6000 mA/g的高电流密度下,仍能

释放约100 mAh/g的比容量,实现40 s内的快速深度充放电。这一突破性进展得益于 ZnFeHCF-2 材料在充放电过程中展现的较小晶体畸变,保持了结构的完整性。通过GITT和CV分析显示, ZnFeHCF-2 材料中钠离子的扩散系数显著提高至 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$,证明了 Zn^{2+} 掺杂不仅稳定了晶体结构,还显著提升了钠离子的扩散效率,从而最终优化了材料的电化学性能。类似地,Jiang团队^[57]在室温条件下,通过共沉淀法合成了 Ni^{2+} 掺杂的 $\text{NaNi}_{0.17}\text{Co}_{0.83}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (NCHCF)材料。与未掺杂的 $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (CoHCF)相比, NCHCF 展现出更高的结晶度和较低的结晶水含量。 NCHCF 材料在放电过程中呈现出3个明显的电压平台,每个平台对应着不同的相结构变化。深入的理论模拟计算与XRD、XPS技术联用分析发现,尽管 Ni^{2+} 在 NCHCF 中表现为电化学惰性,但其丰富的d轨道电子云对材料内部的电子迁移行为产生了积极影响,进而赋予了 NCHCF 独特的电化学特性(图5(a))。具体而言, NCHCF 在100次循环后容量保持率高达93%,最大比容量达到146 mAh/g。这一发现强调了合理掺杂策略对于优化PBAs材料电化学性能的重要性。Sun团队^[58]提出了一种独具特色的掺杂方式,即通过在电解液中引入少量 Ba^{2+} 离子,借助后续的充放电过程原位电化学反应使 Ba^{2+} 离子进入PBA晶格内部形成 NaPB-0.10Ba 。该材料在6 C倍率下经过150次循环后容量保持率为96.6%,相较于未掺杂 Ba^{2+} 离子的 NaPB-blank (循环150次后,容量保持率61.63%)而言,稳定性能显著提高。通过TG、FT-IR表征发现, NaPB-0.10Ba 中空隙水和配位水的含量显著降低,说明 Ba^{2+} 离子有助于防止水分进入晶格,起到了“防御者”的作用(图5(b)),而进一步的DFT计算显示 NaPB-0.10Ba 中钠离子的迁移能量(0.0132 eV)明显低于 NaPB-Blank (0.2643 eV)的。

取代或掺杂的故事往往发生在不同元素之间,而究其根本在于不同元素之间的态密度或电子结构有所差异。按此逻辑,具有不同自旋状态的元素也具有类似的性质。受此启发,目前的一些具有前瞻性的工作聚焦于利用同种元素来进行取代或掺杂。例如,Han团队^[59]从PBAs材料中金属Fe离子的电子状态出发,探索了其对结构缺陷和结晶水含量的影响。具体采用柠檬酸(CA)与柠檬酸钠作为双螯合剂,通过共沉淀法制备了 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (PB)颗粒。XPS和FT-IR分析结果表明,柠檬酸的引入显著增强了PB表面的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 化学键,离域电子丰富的 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 基团优先与 $\text{Na}_x\text{Fe}^{\text{HS}}[\text{Fe}^{\text{LS}}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表面的高自旋 $\text{Fe}(\text{Fe}^{\text{HS}})$ 离子形成强结合。这种选择性结合机制促进

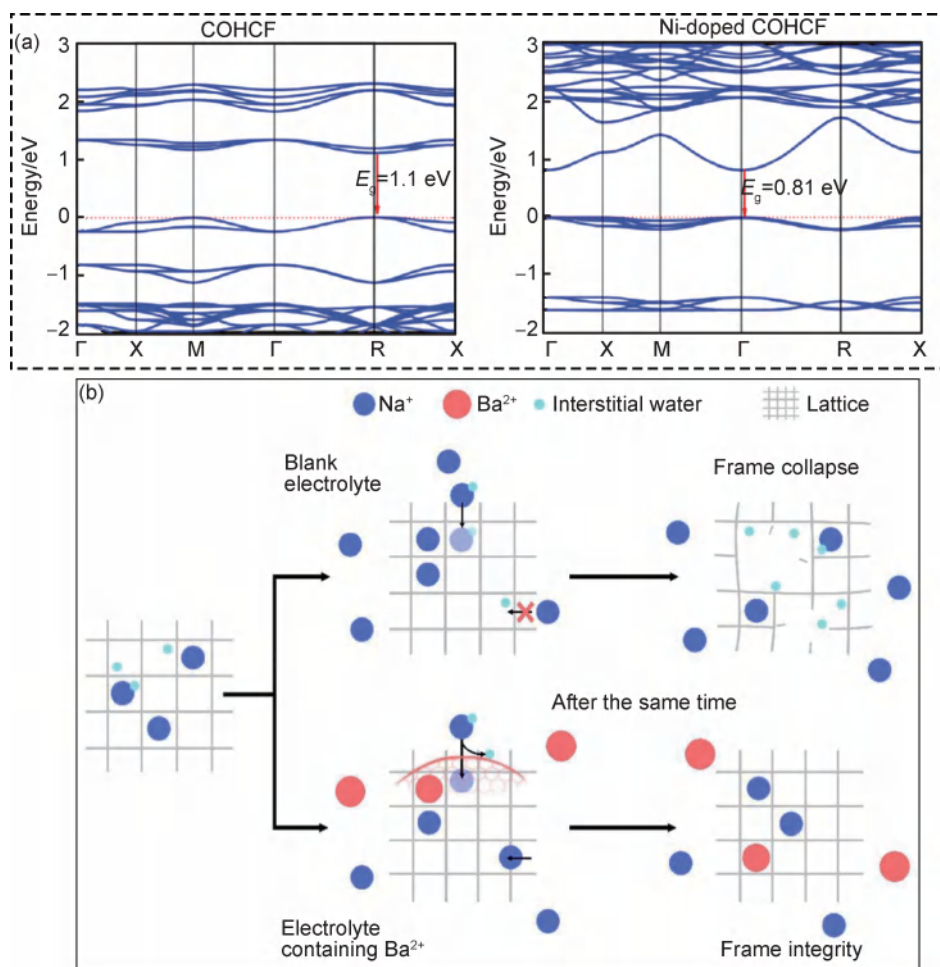


图5 离子掺杂对PBAs电子结构及水含量的影响

(a)CoHCF 和Ni掺杂CoHCF的能带结构比较^[57]; (b)来自电解液的Ba²⁺作为“防御者”阻止水分子进入晶格以保持框架稳定性的示意图^[58]

Fig. 5 Effect of ion doping on electronic structure and water content of PBAs

(a)comparison of energy band structures of CoHCF and Ni-doped CoHCF^[57]; (b)schematic diagram of Ba²⁺ from the electrolyte as a “defender” to prevent water molecules from entering the lattice to maintain framework stability^[58]

了3.0 V附近的Fe^{HIS}氧化还原反应,增加了PB表面的活性位点数量,从而优化了钠离子的存储能力,提升了放电容量。同时,柠檬酸的加入有助于在PB表面构建一层稳定且厚度适中的固态电解质界面(CEI)层,这不仅提高了钠离子的传输动力学,还显著增强了材料的循环稳定性。在添加质量分数为2% CA的目标材料(PB-CA2)的电化学循环过程中,可以有效避免因电解液分解而导致的钠离子过度消耗,从而抑制CEI层的过厚生长。放电时,钠离子嵌入PB-CA2表面并与O—C=O基团暂时结合,形成Na—O—C=O结构;而在充电阶段,这些钠离子能够顺利脱出,使PB-CA2恢复至初始状态。

Chong 团队^[60]深入研究了NaFe[Fe(CN)₆]材料中配位水分子与高自旋Fe的相互作用,发现与高自旋Fe离子关联的配位水分子会减少电化学活性位点的数量,进而影响电池的有效容量。为解决这一问题,

他们采用水热反应法精心合成了不同Fe离子电子结构的PB材料,包括NaFe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]、Na₂Fe²⁺[Fe²⁺(CN)₆]以及Fe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]。拉曼光谱分析显示,Fe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]材料中的Fe—C峰强度相较于NaFe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]和Na₂Fe²⁺[Fe²⁺(CN)₆]样品更为显著,这归因于阴离子缺陷的减少,从而增加了与C原子配位的Fe离子含量。此外,随着配位水分子数量的下降,Fe—C键的化学环境发生改变,导致Fe—C键的极化率增加,从而使Fe³⁺[Fe(CN)₆]在261 cm⁻¹处的特征峰强度得到增强,证实了Fe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]材料拥有最低的晶体缺陷及结晶水含量。更重要的是,该材料在钠离子嵌入/脱出过程中实现了立方相-立方相或菱面体相-菱面体相之间的可逆相变,最终在10 mA/g的电流密度下实现了121.4 mAh/g的最高可逆比容量,并在50 mA/g的电流密度下,经过100次循环后仍保持了出色的循环稳定性。相比之

下, $\text{NaFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ 材料展现出最快的钠离子传输速率, 从而获得了最佳的倍率性能。这些发现有力地证明了通过精细调控过渡金属元素的电子状态和

配位环境, 能够显著优化 PB 材料的电化学性能。

表 1^[9,41,61-71] 汇总与对比了不同改性策略对 PBAs 材料电化学性能的影响。

表 1 不同改性策略优化的 PBAs 电化学性能
Table 1 Electrochemical performance of PBAs modified by various strategies

Material	Strategy	Capacity/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) (current density)	Capacity retention/% (cycle)	Rate capability/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) (current density)	Reference
$\text{Na}_{1.75}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9743}\cdot 2.76\text{H}_2\text{O}$	Modify synthesis conditions	150 (0.1 C)		74 (50 C)	[41]
$\text{Na}_{1.58}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.87}\cdot 2.38\text{H}_2\text{O}$	Modify synthesis conditions	123 ($15\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	64.9 (3000)	85 ($1500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[61]
Cu-doped $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Element doping	90 ($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	81 (1000)	50 (20 C)	[62]
Ni-doped $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Element doping	117 ($10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	86.3 (90)	50 ($1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[63]
$\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Chelating agent and surfactant-assisted	145 ($15\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	90 (600)	90 ($1500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[64]
$\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Chelating agent assisted	152.8 ($10\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	82 (500)	110.3 ($1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[65]
Hollow-core-shell $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]@\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Architecture design	123 ($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	83 (600)	52 ($3200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[66]
Core-shell $\text{Na}_0\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]@\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Architecture design	104.3 (0.1 C)	88.3 (1000)	79.1 (10 C)	[67]
$\text{Na}_{1.05}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.87\Box 0.13}\cdot 2.16\text{H}_2\text{O}/\text{RGO}$	Conductive agent composite	124.6 ($25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	85 (50)	96.8 ($9\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	[68]
$\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{RGO}$	Conductive agent composite	102 ($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	90 (50)	81 ($200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	[69]
$\text{KNaMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]@\text{CNT}$	Conductive agent composite	164.5 ($20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	82 (100)	77.3 ($1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	[70]
$\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]@\text{C}$	Conductive agent composite	130 ($50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)	90 (2000)	77.5 ($9\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)	[9]
$\text{Na}_{1.65}\text{Fe}_{0.83}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.07}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Conductive agent composite and architecture design	107 (1 C)	90 (500)	82 (1 C)	[71]

3 普鲁士蓝类正极材料的储钠应用

PBAs 作为一种极具潜力的钠离子电池正极材料, 其从实验室阶段向产业化的过渡, 始于从半电池到全电池的成功转变。Wang 团队^[72]利用 PBA 立方体及核壳结构的磷化物衍生物 ($\text{FeP}@\text{C}$) 分别作为正极与负极构建的全电池在 0.1 A/g 的电流密度下, 可逆比容量为 108.3 mAh/g, 可以较为稳定的循环 200 次左右。Chou 团队^[73]使用更加利于商业化大规模生产的“盐包水”纳米反应器法大规模合成了高结晶度的 $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (MnHCF), 并将优化的 MnHCF-S-170 材料作为正极, 软碳作为负极组装了软包电池。该电池在 15 mA/g 的电流密度下放电容量为 133 mAh/g, 循环 70 次后的容量保持率约为 81.5%。Liu 团队等^[74]通过一种新型的“平衡螯合剂”合成方法, 采用 Na_2EDTA 作为螯合剂, 引入抗坏血酸 (VC) 来缓解 Na_2EDTA 与过渡态金属的快速螯合作用, 最终合成出高结晶度 (94.7%) 的 EDTA-1MVC 普鲁士蓝正极材料, 最终与商业化硬碳组装成全电池, 经过 1500 次循环后容量保持率为 82.4%。如果与 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$

(NTP) 匹配成全电池, 经历 3000 次循环后容量保持率仍可达 81.1%。从实验室角度来看, PBAs 已具备产业化的基本特征, 规模化制备是其首当其冲必须迈过的门槛, 国内外科研工作者在此道路上付出了诸多努力。例如, Xie 团队^[75-76]在 100 L 反应器中相继利用柠檬酸钠和草酸钠辅助共沉淀法合成了 3.2 kg Ni/Fe 共掺杂的 $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}(\text{CN})_6$ (图 6(a)) 和 3.3 kg Mn/Ni 共掺杂的 $\text{Na}_{1.61}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88\Box 0.12}\cdot 2.01\text{H}_2\text{O}$ 样品, 所得材料表现出良好的高低温和长循环稳定性。Chou 团队^[77]利用柠檬酸钠和钠补偿辅助沉淀法在 100 L 反应器中实现了 5.0 kg $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 样品的制备, 并组装了 5 Ah 软包电池 (图 6(b)), 其同样表现出优秀的电化学性能, 经过 1000 次循环后容量保持率为 78%。而早在 2018 年, 美国的 Novasis Energies 公司就实现了 PBAs 从实验室克级到小试千克级再到中试百千克级的规模化制备 (图 6(c)), 并搭建了电极和软包电池批量化生产线 (图 6(d))^[78]。所制备的材料与商业硬碳匹配组装的软包电池表现出高的库仑效率, 经历 500 次循环后容量保持率达到 98.6%。更重要的是, 这种电池表现出优秀的低温性能, 比如

在 -20°C 下其容量仍能达到室温下的 87%。在实验室全电池的基础上,首款以 PBAs 为正极的商业可插拔钠离子电池模块由美国电池企业 Natron Energy 公司牵头研发成功(图 6(e)^[79])。He 等^[79]对该电池进行了电化学评估,结果显示,其具有高的倍率性能,可以在 5 min 内从 0% SOC 充电到 80% SOC,相比于 1 C 倍率下的放电而言,在 10 C 时可以释放 88% 的放电容

量。此外,在 10 C/10 C, 100% DOD 的条件下,循环 4200 次后容量损失仅为 2%。而进一步的评估安全性发现,该电池结构稳固,没有热失控,也没有电池内部着火的情况发生。与锂离子电池、超级电容器等储能体系相比,基于 PBAs 正极的钠离子电池在能量密度、功率密度、循环稳定性等方面具有很强的竞争力,至少说明此类材料具有良好的实际应用前景。目前,

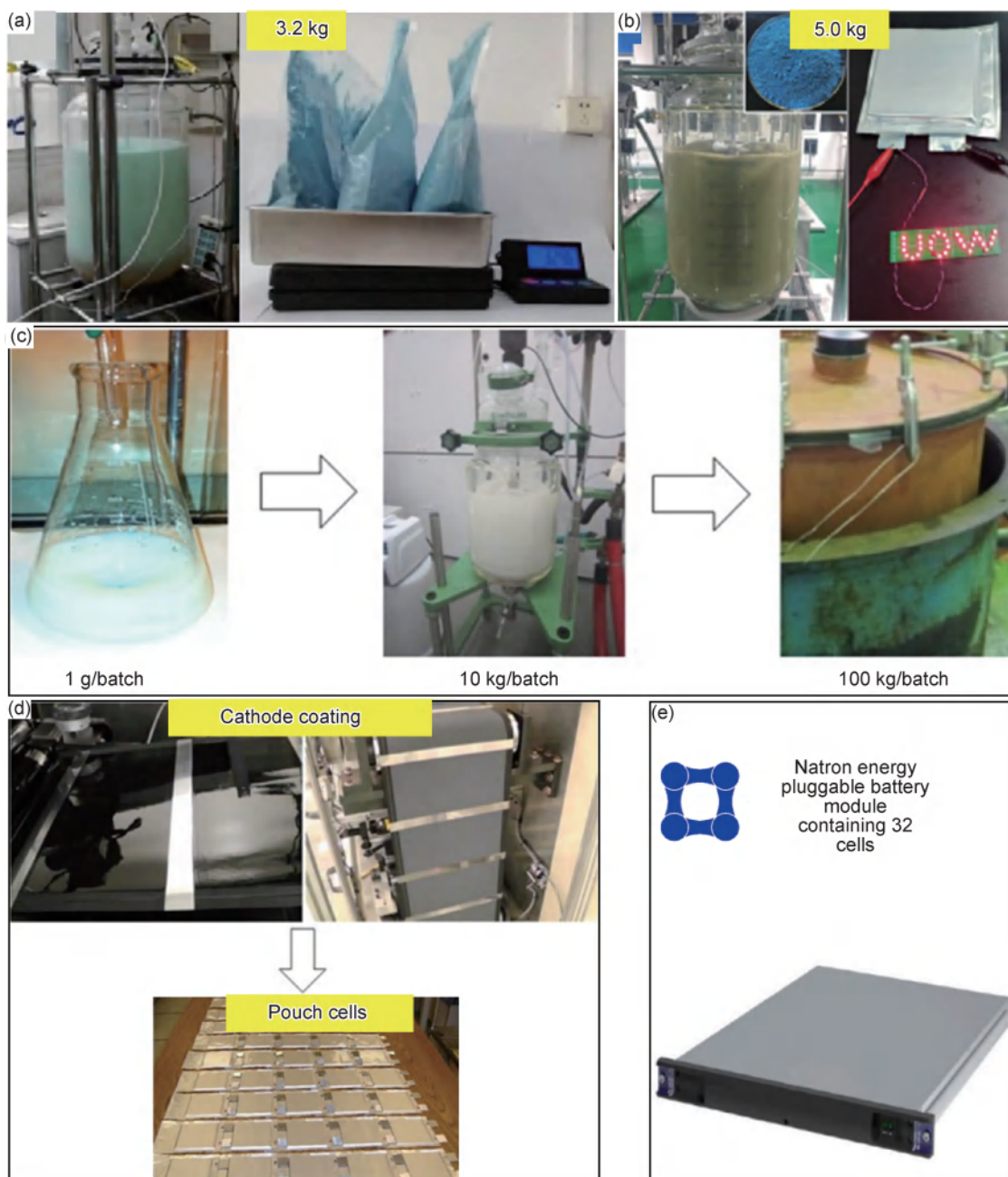


图6 PBAs的千克级制备与应用推广示范

(a)柠檬酸钠辅助沉淀法制备 3.2 kg 级 $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}(\text{CN})_6$ ^[75]; (b)柠檬酸钠和钠补偿辅助沉淀法制备 5.0 kg 级 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[77]; (c)PBAs 的百千克级制备^[78]; (d)PBAs 的电极和软包生产线^[78]; (e)Natron Energy 牵头构建的可插拔 PBAs 基钠离子电池模组^[79]

Fig. 6 Demonstration of kilogram-scale preparation and application promotion of PBAs

(a)preparation of 3.2 kg grade $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}(\text{CN})_6$ by sodium citrate-assisted precipitation^[75]; (b)preparation of 5.0 kg grade $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ by sodium citrate and sodium-compensation-assisted precipitation^[77]; (c)hundred-kilogram-scale preparation of PBAs^[78]; (d)pilot line scale electrode and pouch cell fabrication of PBAs^[78]; (e)Natron Energy-led construction of a pluggable PBAs-based sodium-ion battery module^[79]

PBAs 储钠正极的产业化正处于快速发展阶段,多家企业与研究机构正积极投入到相关材料的研发与生产之中。据报道,这类材料制成的钠离子电池的能量密度可达 130~140 Wh/kg,显示出良好的电化学性能。国内投产或在中试的 PBAs 企业包括宁德时代、星空钠电、湖南立方、美联新材、汉行科技、贡安能源等。

在产业化过程中,PBAs 材料面临着前文阐述过的一系列技术挑战,其中最突出的问题之一是如何有效去除材料中存在的结晶水,因为结晶水的存在不仅会影响材料的储钠能力,还会降低其循环稳定性。此外,成本控制也是工业化生产中需要考虑的重要因素,如何通过优化生产工艺流程,降低能耗和原材料成本,提高材料的经济性,成为企业关注的重点。面对这些挑战,企业与科研机构正在不断探索新的合成方法和技术,以期改善材料的电化学性能。为应对上述挑战,相关企业和研究机构采取了一系列策略。首先,在技术创新方面,研究人员致力于开发更高效的合成路线,以减少或完全消除结晶水的影响,同时提高材料的比容量和循环寿命。此外,通过调整材料的化学组成和微观结构,增强其在充放电过程中的稳定性,进一步提升电池的整体性能。其次,在工艺优化上,通过改进现有的制造工艺,采用先进的设备和技术手段,实现生产过程的自动化和智能化,以此来降低成本并提高生产效率。

4 结束语

(1)PBAs 稳定的框架结构、较大的离子脱嵌通道、丰富的电化学活性位点、灵活可调的化学元素种类及比例使得其在钠离子电池正极材料体系中占有重要一席之地。然而,传统化学沉淀法合成的 PBAs 具有晶体缺陷高、配位水和间隙水含量高、导电性差等问题,导致 PBAs 在实际应用中存在实际比容量低、倍率性能差、循环过程材料结构坍塌而导致的容量损失等问题。目前,普适的方法是通过调控合成策略以保证 PBAs 晶体的完整性。当然,通过高温脱水、煅烧等方式也能有效降低 PBAs 水含量。此外,将 PBAs 与导电性材料如碳、有机物等包覆、复合也是一种尝试,主要作用是提高材料的电子导电性进而提升其倍率性能。形貌与纳米尺度优化可以极大的降低钠离子的迁移路径,增大正极材料与电解液的接触面积,最终提升材料的比容量。也可以通过离子掺杂、调节过渡态金属元素种类与比例来提高材料的电化学性能。

(2)PBAs 在钠离子电池中具有有良好的应用前景,

近年来相关研究取得了长足的发展和进步,但从实际应用方面来考量,其还面临诸多亟待解决的问题。在保证高性能的前提下,寻求简单的工艺和低廉的制备成本仍是 PBAs 快速走向商业化的关键所在,也即平衡生产成本与电化学性能。目前 PBAs 的合成走的是水系路线,在优化合成工艺的基础上,考虑掺杂或者取代可以实现电化学性能的调控,但应避免引入过多价格昂贵的金属元素。碳包覆或复合以及纳米结构设计等可改善表面特性,但同时也会增加生产步骤或成本。因此,探索低成本、低含水量的一步合成法迫在眉睫。从前文的论述可以看出,目前的基础研究思路是将实验与理论计算相结合,在此推动下,从缺陷、成分控制、形貌、结晶度的协同调控来优化综合性能势必成为主导。鉴于繁杂的 PBAs 材料体系,利用材料基因组学来优化现有体系抑或是开发新型 PBAs 将是大势所趋。此外,产业化的基础是实验室中的基础研究,因此有必要在性能测试环节引入更接近实际情况的软包电池作为评价体系。总之,探索高性能的 PBAs 正极材料将为 SIBs 在新能源领域舞台提供竞争性筹码,也必将是材料研究领域的重要研发方向之一。

参考文献

- [1] NAYAK P K, YANG L T, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 57 (1): 102-120.
- [2] ABRAHAM K M. How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts? [J] *ACS Energy Letters*, 2020, 5 (11): 3544-3547.
- [3] LIU Q N, HU Z, CHEN M Z, et al. Recent progress of layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2019, 15(32): e1805381.
- [4] FATIMA H, ZHONG Y J, WU H W, et al. Recent advances in functional oxides for high energy density sodium-ion batteries[J]. *Materials Reports: Energy*, 2021, 1(2): 100022.
- [5] 吕奕菊,梁勇清,谭家棚,等. 改性水系钠离子电极材料 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备及性能[J]. *材料工程*, 2023, 51(9): 158-166.
LYU Y J, LIANG Y Q, TAN J X, et al. Preparation and properties of modified aqueous sodium-ion electrode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51 (9): 158-166.
- [6] ZHAO A, FANG Y J, AI X P, et al. Mixed polyanion cathode materials: toward stable and high-energy sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 635-648.
- [7] TANG X, LIU H, SU D W, et al. Hierarchical sodium-rich Prussian blue hollow nanospheres as high-performance cathode for sodium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2018, 11 (8): 3979-3990.

- [8] WANG S J, XIAO H, REN Y R, et al. Construction of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CN/rGO}$ composite cathode material and its sodium storage performance[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(24): 24006-24010.
- [9] JIANG Y Z, YU S L, WANG B Q, et al. Prussian blue@C composite as an ultrahigh-rate and long-life sodium-ion battery cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(29): 5315-5321.
- [10] QIAN J F, WU C, CAO Y L, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702619.
- [11] PENG J, HUANG J Q, GAO Y, et al. Defect-healing induced monoclinic iron-based prussian blue analogs as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(36): 2300435.
- [12] 李欢, 何妍妍, 周国伟. 普鲁士蓝及普鲁士蓝类化合物材料在钠离子电池中的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(23): 23050.
- LI H, HE Y Y, ZHOU G W. Research progress of Prussian blue and Prussian blue analogue in sodium ion batteries[J], *Materials Review*, 2021, 35(23): 23050.
- [13] YOU Y, WU X L, YIN Y X, et al. High-quality prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(5): 1643-1647.
- [14] XU Y, ZHOU M, LEI Y. Nanoarchitected array electrodes for rechargeable lithium-and sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(10): 1502514.
- [15] LU Y H, WANG L, CHENG J G, et al. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6544-6546.
- [16] XIE B X, SUN B Y, GAO T Y, et al. Recent progress of prussian blue analogues as cathode materials for nonaqueous sodium-ion batteries[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 460: 214478.
- [17] LI H, HE Y Y, ZHOU G W. Progress in sodium ion batteries of prussian blue and prussian blue analogs materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(23): 23050.
- [18] LEE H-W, WANG R Y, PASTA M, et al. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5280.
- [19] 吴晨, 钱江锋, 杨汉西, 等. 普鲁士蓝类嵌入正极材料的发展与挑战[J]. *中国科学学报*, 2017, 47(5): 603-613.
- WU C, QIAN J F, YANG H X, et al. Recent progress and challenges in the development of Prussian blue analogues as new intercalation cathode materials[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, 47(5): 603-613.
- [20] MA F, LI Q, WANG T Y, et al. Energy storage materials derived from prussian blue analogues[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(5): 358-368.
- [21] MINOWA H, YUI Y, ONO Y, et al. Characterization of prussian blue as positive electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 216-219.
- [22] PENG J, ZHANG W, LIU Q N, et al. Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: past, present, and future[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(15): 2108384.
- [23] REHMAN R, PENG J, YI H C, et al. Highly crystalline nickel hexacyanoferrate as a long-life cathode material for sodium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(45): 27033-27041.
- [24] XU Y, WAN J, HUANG L, et al. Structure distortion induced monoclinic nickel hexacyanoferrate as high-performance cathode for Na-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 9(4): 1803158.
- [25] WEI C, FU X Y, ZHANG L L, et al. Structural regulated nickel hexacyanoferrate with superior sodium storage performance by K-doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127760.
- [26] NIE P, YUAN J R, WANG J, et al. Prussian blue analogue with fast kinetics through electronic coupling for sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24): 20306-20312.
- [27] GAO Y, ZHANG H, WANG J S, et al. Structural modulation of low-cost Cu-Mn-Fe prussian blue analogs for long-calendar-life sodium ion batteries[J]. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2474646/v1>, 2023..
- [28] ADIL M, SAU S, DAMMALA P, et al. Comprehensive study of sodium copper hexacyanoferrate, as a sodium-rich low-cost positive electrode for sodium-ion batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(14): 7816-7828.
- [29] ROJAS V, CÁCERES G, LÓPEZ S, et al. Rechargeable sodium-ion battery based on a cathode of copper hexacyanoferrate[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, 27(4): 865-872.
- [30] TANG Y, LI W, FENG P Y, et al. High-performance manganese hexacyanoferrate with cubic structure as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(10): 1908754.
- [31] XU C L, MA Y Z, ZHAO J M, et al. Surface engineering stabilizes rhombohedral sodium manganese hexacyanoferrates for high-energy Na-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(13): e202217761.
- [32] GUO Y D, JIANG J C, XIE J, et al. Enhanced performance of core-shell structured sodium manganese hexacyanoferrate achieved by self-limiting $\text{Na}^+\text{-Cs}^+$ ion exchange for sodium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(11): 3740-3751.
- [33] CALIXTO-LOZADA O, VAZQUEZ-SAMPERIO J, CórDOBA-TUTA E, et al. Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt precursors on reticulated vitreous carbon foams for Na-ion electrochemical storage[J]. *Solid State Sciences*, 2021, 116: 106603.
- [34] TAKACHI M, MATSUDA T, MORITOMO Y. Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na^+ secondary battery[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(2): 025802.
- [35] ZHANG J W, WAN J, OU M Y, et al. Enhanced all-temperature sodium-ion batteries performance in a low-defect and Na-enriched prussian blue analogue cathode by nickel substitution[J]. *Energy Materials*, 2023, 3: 300008.

- [36] ZANG J Q, MAO Y Y, LIU X F, et al. Controlled crystallization of carbon-blended prussian blue analogs for advanced sodium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127 (39): 19424-19431.
- [37] XU Y, WAN J, HUANG L, et al. Dual redox-active copper hexacyanoferrate nanosheets as cathode materials for advanced sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 432-441.
- [38] GENG W Q, ZHANG Z H, YANG Z L, et al. Non-aqueous synthesis of high-quality prussian blue analogues for Na-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(28): 4472-4475.
- [39] XIANG J J, HAO Y C, GAO Y T, et al. Tailoring the growth of iron hexacyanoferrates for high-performance cathode of sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 946: 169284.
- [40] WU X Y, WU C H, WEI C X, et al. Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5393-5399.
- [41] LIU Y J, FAN S W, GAO Y, et al. Isostructural synthesis of iron-based prussian blue analogs for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(43): 2302687.
- [42] HUANG Y, ZHANG X, JI L, et al. Boosting the sodium storage performance of Prussian blue analogs by single-crystal and high-entropy approach[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 58: 1-8.
- [43] WANG W L, GANG Y, PENG J, et al. Effect of eliminating water in prussian blue cathode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(25): 2111727.
- [44] WAN P, XIE H, ZHANG N, et al. Stepwise hollow prussian blue nanoframes/carbon nanotubes composite film as ultrahigh rate sodium ion cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(38): 2002624.
- [45] WANG Z H, HUANG Y X, CHU D T, et al. Continuous conductive networks built by prussian blue cubes and mesoporous carbon lead to enhanced sodium-ion storage performances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(32): 38202-38212.
- [46] WANG Y, JIANG N, YANG C, et al. High-entropy Prussian blue analogs with 3D confinement effect for long-life sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12 (9): 5170-5180.
- [47] HE L, RUAN L, YAO W, et al. Tailoring sodium iron hexacyanoferrate/carbon nanotube arrays with 3D networks for efficient sodium ion storage[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52 (6): 3517-3525.
- [48] ZUO D X, WANG C P, HAN J J, et al. Oriented formation of a prussian blue nanoflower as a high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(43): 16229-16240.
- [49] LIU Y, WEI G Y, MA M Y, et al. Role of acid in tailoring prussian blue as cathode for high-performance sodium-ion battery[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(63): 15991-15996.
- [50] HAN J, HU Y, HAN Q, et al. Synthesis of high-specific-capacity Prussian blue analogues for sodium-ion batteries boosted by grooved structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169928.
- [51] JIANG W, QI W T, PAN Q Q, et al. Potassium ions stabilized hollow Mn-based prussian blue analogue nanocubes as cathode for high performance sodium ions battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 4252-4258.
- [52] JIANG M, REN L, HOU Z, et al. A superior sodium-ion battery based on tubular Prussian blue cathode and its derived phosphide anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 554: 232334.
- [53] PAN Z T, HE Z H, HOU J F, et al. Designing CoHCF@Fe-HCF core-shell structures to enhance the rate performance and cycling stability of sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19 (45): 2302788.
- [54] BIE X, KUBOTA K, HOSAKA T, et al. Synthesis and electrochemical properties of Na-rich prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 322-330.
- [55] ZHU Y H, ZHANG Z, BAO J J, et al. Multi-metal doped high capacity and stable Prussian blue analogue for sodium ion batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44 (11): 9205-9212.
- [56] ZHANG H, PENG J, LI L, et al. Low-cost zinc substitution of iron-based prussian blue analogs as long lifespan cathode materials for fast charging sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(2): 2210725.
- [57] QUAN J J, XU E Z, ZHU H W, et al. A Ni-doping-induced phase transition and electron evolution in cobalt hexacyanoferrate as a stable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(3): 2491-2499.
- [58] LIU X, GONG H, HAN C, et al. Barium ions act as defenders to prevent water from entering prussian blue lattice for sodium-ion battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 118-124.
- [59] LIM S, CHOI D, JEONG T, et al. Carboxylate-derived conductive, sodium-ion storable surface of Prussian Blue with a stable cathode-electrolyte interface[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 938: 168502.
- [60] QIAO S, DONG S, YUAN L, et al. Structure defects engineering in Prussian blue cathode materials for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169903.
- [61] PENG J, ZHANG W, HU Z, et al. Ice-assisted synthesis of highly crystallized prussian blue analogues for all-climate and long-calendar-life sodium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(3): 1302-1310.
- [62] WANG Z H, HUANG Y X, LUO R, et al. Ion-exchange synthesis of high-energy-density prussian blue analogues for sodium ion battery cathodes with fast kinetics and long durability[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226868.
- [63] FU H Y, LIU C F, ZHANG C K, et al. Enhanced storage of sodium ions in prussian blue cathode material through nickel doping[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(20): 9604-9610.
- [64] PENG J, WANG J S, YI H C, et al. A dual-insertion type

- sodium-ion full cell based on high-quality ternary-metal prussian blue analogs [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (11): 1702856.
- [65] PENG F W, YU L, GAO P Y, et al. Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (39): 22248-22256.
- [66] HUANG Y X, XIE M, WANG Z H, et al. A chemical precipitation method preparing hollow-core-shell heterostructures based on the prussian blue analogs as cathode for sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2018, 14(28): 1801246.
- [67] YIN J W, SHEN Y, LI C, et al. *In-situ* self-assembly of core-shell multimetal prussian blue analogues for high-performance sodium-ion batteries [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(21): 4786-4790.
- [68] TANG Y, WANG L, HU J W, et al. Epitaxial nucleation of $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6/\text{rGO}$ with improved lattice regularity as ultrahigh-rate cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14: 230301.
- [69] ZHUO W C, LI J L, LI X D, et al. Improving rechargeability of prussian blue cathode by graphene as conductive agent for sodium ion batteries [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 100911.
- [70] LI Y, LAM K H, HOU X H. CNT-modified two-phase manganese hexacyanoferrate as a superior cathode for sodium-ion batteries [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(7): 1819-1830.
- [71] XU X, LAN Y L, ZHANG B B, et al. Construction of polyaniline coated FeMnCu co-doped prussian blue analogue as cathode for sodium ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 471: 143375.
- [72] REN L, JIANG M, HOU Z, et al. Building Na-ion full cells using homologous Prussian blue and its phosphide derivative [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155952.
- [73] 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 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(32): e202205867.
- [74] WANG Y, LIU J, JIANG N, et al. Highly crystalline multivariate prussian blue analogs *via* equilibrium chelation strategy for stable and fast charging sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2024, 20 (44): 2403211.
- [75] XU Z, SUN Y, XIE J, et al. High-performance Ni/Fe-codoped manganese hexacyanoferrate by scale-up synthesis for practical Na-ion batteries [J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 18: 100113.
- [76] 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 [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(40): 13277-13287.
- [77] WANG W, GANG Y, HU Z, et al. Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 980.
- [78] BAUER A, SONG J, VAIL S, et al. The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702869.
- [79] HE M, DAVIS R, CHARTOUNI D, et al. Assessment of the first commercial Prussian blue based sodium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 548: 232036.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金青年基金(22005315)
收稿日期:2024-09-10;**录用日期:**2024-10-09
通讯作者:牛玉斌(1989—),男,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为钠离子电池,联系地址:重庆市北碚区天生路2号西南大学材料与能源学院(400715),E-mail: niuyubin@swu.edu.cn
- (本文责编:解 宏)

引用格式:王琛航,丰晓宇,张欣瑶,等.极端条件下锂离子电池失效机制研究进展[J].材料工程,2025,53(7):57-67.
WANG Chenhang, FENG Xiaoyu, ZHANG Xinyao, et al. Research progress in failure mechanisms of lithium-ion batteries under extreme conditions[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 57-67.

极端条件下锂离子电池失效 机制研究进展

Research progress in failure mechanisms
of lithium-ion batteries under
extreme conditions

王琛航^{1,2}, 丰晓宇^{1,2}, 张欣瑶^{1,2}, 杨 光^{1,2}, 武宏伟^{1,2},
廖彦舜^{1,2}, 孟祥雷^{1,2}, 黄 擎^{1,2*}

(1 北京理工大学 材料学院, 北京 100081;

2 北京理工大学 重庆创新中心, 重庆 401120)

WANG Chenhang^{1,2}, FENG Xiaoyu^{1,2}, ZHANG Xinyao^{1,2},
YANG Guang^{1,2}, WU Hongwei^{1,2}, LIAO Yanshun^{1,2},
MENG Xianglei^{1,2}, HUANG Qing^{1,2*}

(1 School of Materials, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081, China; 2 Chongqing Innovation Center,
Beijing Institute of Technology, Chongqing 401120, China)

摘要:随着现代科技的迅猛发展,对能在极端环境下稳定工作的能源存储系统的需求日益增长,特别是在无人机、电动汽车、深海探测等前沿领域。锂离子电池因其高能量密度、长寿命、无记忆效应等特性,成为满足这些极端环境下能源需求的理想选择。但是,极端的温度、冲击、压力等恶劣条件对电池的性能和安全性提出了严峻挑战。本文综述了近年来关于锂离子电池在不同极端环境下的失效行为及失效机制,重点从电池内部材料结构的变化、锂离子传输以及电化学反应等方面出发,探讨了锂离子电池在各种极端条件下的内部材料失效机理。最后,文章总结了目前锂离子电池应对极端环境的主要改善措施。希望这些研究能够给未来设计更加耐用、高效的锂离子电池提供指导,促进锂离子电池在更广泛领域的发展。

关键词:高温;低温;高冲击;压力;失效;热失控

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000759

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0057-11

Abstract: With the rapid development of modern technology, there is an increasing demand for energy storage systems that can operate stably in extreme environments, especially in cutting-edge fields such as unmanned aerial vehicles, electric vehicles, and deep-sea exploration. Lithium-ion batteries, due to their high energy density, long life, and lack of memory effect, have become an ideal choice to meet the energy needs in these extreme environments. However, harsh conditions such as extreme temperatures, impacts, and pressures pose serious challenges to the performance and safety of batteries. This article reviews the failure behaviors and mechanisms of lithium-ion batteries in various extreme environments in recent years, focusing on the changes in the internal material structure of the batteries, lithium ion transport, and electrochemical reactions to explore the internal material failure mechanisms of lithium-ion batteries under various extreme conditions. Finally, the article summarizes the main measures to improve the performance of lithium-ion batteries in extreme environments. It is hoped that these studies can guide the design of more durable and efficient lithium-ion batteries in the future, promoting the development of lithium-ion batteries in a wider range of fields.

Key words: high temperature; low temperature; high impact; pressure; failure; thermal runaway

随着现代科技的不断进步,对极端环境下能源存储和移动设备的需求越来越高。锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)因其高能量密度、长循环寿命和快速充放电特性等优势,成为极端环境下能源需求的理想选择。在航空航天、深海探测、电动汽车等领域,锂离子电池展现出其独特的优点,然而,面对极端温度、冲击和压力等恶劣环境,锂离子电池的电化学性能和安全性能面临严峻挑战。例如,无人机在灾害救援时面临极端温度^[1],高空侦察机在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境下工作^[2],电动汽车发生高速碰撞引发火灾^[3],高原地区新能源汽车的使用^[4-5]以及深海探测器中锂离子电池的应用^[6],这些场景对锂离子电池的电化学性能和安全性能提出更高的要求。

不同极端环境往往伴随着锂离子电池的失效,锂

离子电池的失效与正负极材料结构变化、隔膜和电解液等各个因素息息相关^[7]。在高温环境下,电池正极材料结构发生变化,电解液分解,且电池内部温度分布不均^[8-10]。而在低温条件下,电池内阻增大,金属锂在负极沉积,同时黏结剂的力学性能也发生变化^[11]。高冲击条件下,锂离子电池组的输出电气特性会发生瞬态波动,这对高速飞行的弹药电子系统可靠性构成严重威胁^[3]。此外,电池在长期高压或低压条件下循环时,由于电池内部材料结构发生变化,会出现快速衰减现象^[4,12]。

本文分析锂离子电池在不同极端条件下的失效行为和失效机制,并总结相应的优化方案(图1),旨在为锂离子电池在极端环境下的应用提供参考和指导,并能够为设计更耐用、更高效的锂离子电池提供科学依据,从而推动其在更广泛领域的应用。

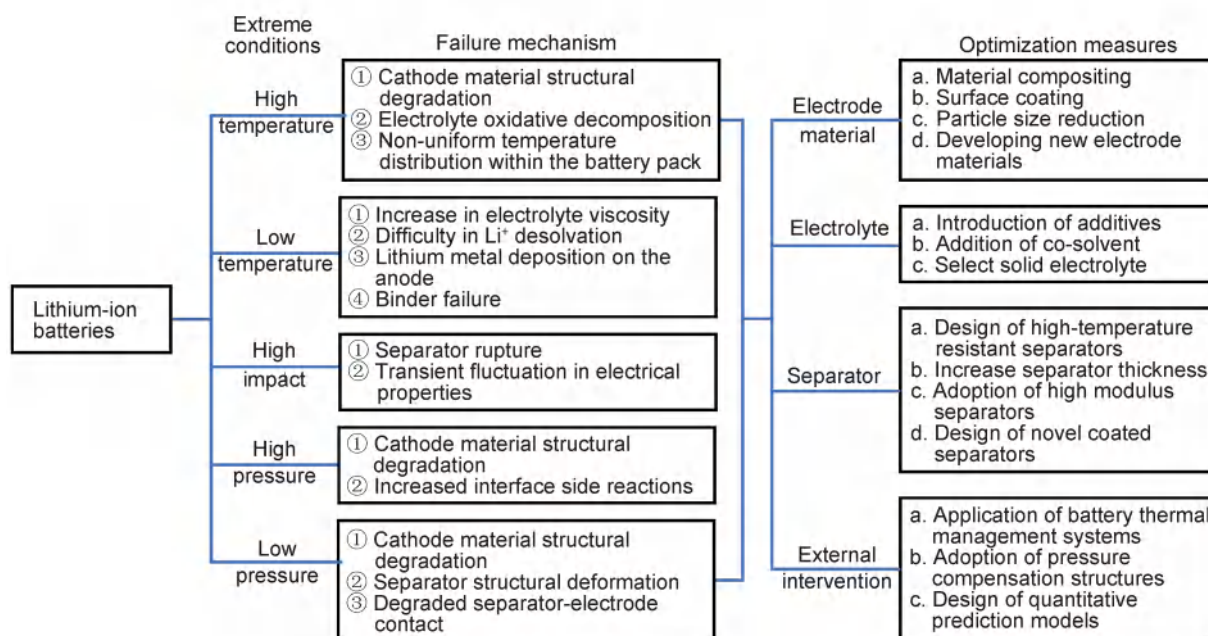


图1 极端条件下锂离子电池失效机理与优化措施总览图

Fig. 1 Overview of failure mechanisms and optimization measures of LIBs under extreme conditions

1 不同极端条件下锂离子电池失效机制

1.1 高温

近年来,无人机在应急救援中的角色愈发凸显^[13-14],而锂离子电池作为无人机的主要动力来源,其在高温环境下的失效问题变得更加突出。因此,对高温环境下锂离子电池失效机制的研究显得至关重要。

许多研究者发现,在高温环境下($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$),锂离子电池失效的原因之一是正极材料结构的变化^[8-9,15-17]。Situ等^[18]研究发现,锂离子电池在 $50\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温循环后,XRD谱显示正极材料主衍射峰强度降低(图2(a)),并且(003)晶面的衍射峰向低角

度偏移,这表明正极材料的晶体尺寸和晶胞体积发生了变化,在高温循环后,电池正极颗粒发生破碎,并且破碎后的小颗粒发生团聚。Liu等^[8]研究了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811)正极材料从室温加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 期间的结构转变,发现在极高温情况下,随着温度的升高,层状结构的过渡金属阳离子通过共面四面体位置迁移到相邻的锂空位八面体位置,在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,层状转变为尖晶石结构。在进一步加热时,尖晶石相在 $339\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始转化为岩盐相。这些结构变化使得 Li 离子的扩散通道变得更加复杂,降低锂离子的迁移率,进而导致锂离子电池的热效应和存储容量下降。

高温引发锂离子电池失效的第二个原因是电解液的氧化分解。在六氟磷酸锂电解液体系中,溶剂和锂盐分解反应产生高度腐蚀性物质氢氟酸(HF),在电极表面处形成富含有机组分且增厚的固体电解质界面膜(solid-electrolyte interphase, SEI)或正极-电解质界面(cathod electrolyte interphase, CEI)^[19-21]。陈轶^[9]通过测试揭示了LiCoO₂(LCO)作为正极材料的锂离子电池在不同温度和循环次数下SEI膜和CEI膜的变化。石墨负极在80℃下循环20圈后SEI膜分布不均匀,而随着循环次数增加到50圈和100圈,SEI膜变得更加明显并形成均匀的膜状结构。并且,在60℃和80℃下循环100圈后,CEI膜的变化显著,尤其是在80℃以下,CEI膜变得更厚,这些界面的形成及增长表明高温加剧了钴酸锂与电解液的副反应,导致活

性物质的可逆容量损失,从而加速电池的老化行为^[22]。

高温对锂离子电池不一致性的加剧也会造成锂离子电池的失效。Ouyang等^[10]针对LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM523)作为正极材料的锂离子电池在26、50、60、70℃下进行了3C倍率同步充放电的平行实验,荷电状态(state of charge, SOC)=0%,50次循环。电池之间的温差记录在图2(b)中。在高温环境下,充电过程温差可达1.0℃,放电过程温差为1.1℃。相应地,在室温下循环的电池在充电、放电期间的最大温差分别为0.6℃和0.8℃。而且,室温条件下的曲线几乎始终低于高温条件下的曲线,这表明在高温环境下电池保持一致性较为困难。温差过大会导致电池组内部温度分布不均匀,从而增加电池热失控的风险。

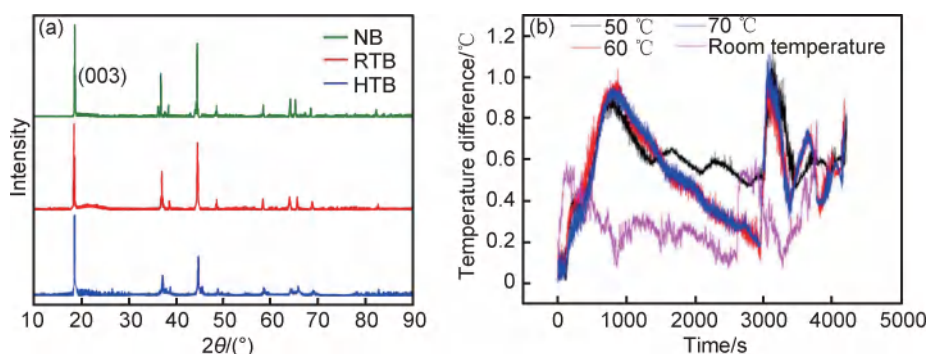


图2 NCM523正极材料的XRD谱图(a)^[18]及不同环境温度下电池之间的温差(b)^[10]

Fig. 2 XRD patterns of NCM523 ternary cathode material (a)^[18], and temperature difference between batteries under different ambient temperatures (b)^[10]

高温环境对锂离子电池的电化学性能和安全性具有显著影响。首先,高温会导致正极材料结构发生变化,如晶体尺寸和晶胞体积的改变,甚至引发层状结构向尖晶石结构或岩盐相的转变,阻碍锂离子扩散,降低电池容量。其次,高温加速电解液的氧化分解,在六氟磷酸锂电解液体系中,溶剂和锂盐反应生成HF,导致SEI和CEI增厚,加剧副反应,导致活性物质损失和电池老化。此外,高温还会加剧电池组内部的不一致性,增大温差,增加热失控风险。因此,研究高温下锂离子电池的失效机制对提升其热稳定性和安全性至关重要。

1.2 低温

低温环境如高寒地区、极地、高空和太空对锂离子电池的需求日益增长^[23-25]。低温对电池性能影响比高温更显著,特别是在无人机等设备中使用的电池^[16],当温度降至-10℃,锂离子电池的功率和能量输出均会降低^[26]。因此,研究低温环境下锂离子电池的性能变化机制成为开发低温条件下高性能锂离子电池技术的必要途径^[27]。

在低温条件(<0℃)下,锂离子电池的失效主要与以下4个因素直接相关:电解液电导率下降、界面电荷转移电阻增大、金属锂在电池负极沉积以及黏结剂的力学性能变化。

首先,低温会导致电池电解液电导率降低。锂离子电池的电解液需采用介电常数高且黏度低的溶剂,高介电常数有助于溶解Li盐,而低黏度有利于Li⁺的传输,但是目前没有一种溶剂能够完全满足这一要求,因此通常需要采用不同溶剂进行组合^[20]。Zhang等^[26]采用了碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以1:1:3(质量比)的比例混合,作为锂离子电池电解质。在不同温度下,电解液的电导率和电池的相对容量会发生变化。在测试的温度范围(-60~60℃)内,电解液导电性以连续的方式变化。在-10℃以上,电池相对容量呈线性变化,但当温度降至-10℃以下时,相对容量迅速下降。这表明在更低温度条件下,电解液的导电性并不是影响锂离子电池低温性能的唯一因素。

其次,低温会导致锂离子电池界面电荷转移电阻增大。LIBs在低温下的能量和功率密度与电池内阻的关系如式(1)所示,温度降低,电池内阻增大。

$$1/R_{\text{cell}} = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

式中: R_{cell} 为电池的内部电阻; A_0 是常数; E_a 表示活化能; T 为热力学温度,K; R 是气体常数。锂离子电池的总内阻(R_{cell})主要由电解质、隔膜和电极的体电阻(R_b)、固体电解质界面电阻(R_{SEI})以及电极-电解质界面处的电荷转移电阻(R_{ct})^[28]组成。Jow等^[29]使用电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,

EIS)研究了LIBs中这3种电阻的温度依赖性,结果表明,在低温条件下, R_{ct} 相对于 R_b 和 R_{SEI} 的增加更为显著。当温度降至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, R_{ct} 几乎占总电池电阻的100%(图3(a)^[29])。

如图3(b)^[28]所示,LIB中的界面过程涉及3个主要步骤^[30-32]:(1) Li^+ 去溶剂化/溶剂化过程,(2)SEI中的 Li^+ 扩散,(3)电子传输。太平洋西北国家实验室(PNNL)的研究发现, Li^+ 在低温下传输的主要动力学阻碍是 Li^+ 的去溶剂化过程,而非 Li^+ 通过SEI迁移或在固体电极中的扩散过程^[33-34]。

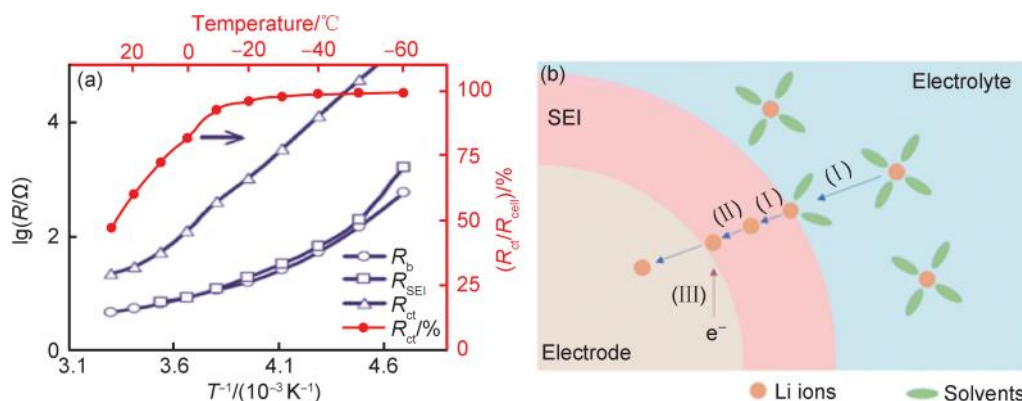


图3 不同温度下的 R_b 、 R_{SEI} 、 R_{ct} 值及 R_{ct} 在总电池阻抗(R_{cell})中所占的分数(a)^[29]及LIBs中的界面过程的示意图(b)^[28]
Fig. 3 R_b , R_{SEI} , and R_{ct} at different temperatures, and the percentage of R_{ct} in the total battery impedance R_{cell} (b)^[29], and schematic diagram of the interfacial processes in LIBs(a)^[28]

另外,低温会导致金属锂在电池负极沉积。Lin等^[35]研究了中间相碳微球(mesocarbon microbead, MCMB)- LiCoO_2 全电池在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至室温范围内的电池性能变化,发现当温度 $\leq -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,电池在充放电过程中会在负极处沉积金属锂,这种沉积会导致电池容量的永久性损失。在低温条件下,金属锂更倾向于沉积在负极表面而不是嵌入其中^[36],沉积的锂会形成其自身的SEI膜,消耗电解质并降低界面孔隙率,造成反应动力学速度减慢和电池中可逆活性锂损失,最终导致锂离子电池的功率密度和能量密度降低^[37],加速电池老化的过程。最后,低温下电池失效也与电极材料使用的黏结剂的力学性能有关。正极和负极通常使用聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)和与羧甲基纤维素钠(carboxymethylcellulose, CMC)偶联苯乙烯-丁二烯-橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR)作为黏结剂。PVDF的玻璃化转变温度(T_g)为 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$,而SBR+CMC的 T_g 为 $-4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,当温度低于 T_g 时,黏结剂的黏性会减少并变得脆性,因此不适合在低温下使用SBR+CMC作为黏结剂^[20]。

低温环境对锂离子电池的性能影响显著。首先,低温下电解液电导率下降,导致锂离子传输受阻。其

次, R_{ct} 急剧增加,尤其是 Li^+ 的去溶剂化过程成为锂离子在低温下传输的主要动力学障碍。此外,低温会促使金属锂在负极表面沉积,造成容量永久性损失并加速电池老化。同时,黏结剂(如PVDF、SBR+CMC)在低温下变脆,影响电极结构稳定性。这些因素共同导致锂离子电池在低温环境下性能显著下降。因此,研究低温失效机制对开发高性能低温锂离子电池至关重要。

1.3 高冲击

在车辆碰撞或高速飞行弹药等复杂条件下,锂离子电池可能会发生故障,这严重威胁到电池系统的安全性和稳定性。特别是在这些应用场景中,锂离子电池需要承受极高的冲击加速,研究锂离子电池在高冲击环境下的表现,提高其安全性和可靠性,对于保障这些关键应用的顺利进行至关重要^[38-39]。

高冲击容易引起机械滥用,导致锂离子电池发生内短路,从而释放电化学能并释放热量,进而导致热失控的发生^[40-43]。然而,在军事应用中,热失控不再是主要的威胁,因为高冲击使锂离子电池组输出电气特性的瞬态波动就会对这些场景下弹药电子系统的可靠性构成致命威胁^[44]。因此,Yu等^[3]针对高速飞行弹药使用中的极高冲击条件(冲击加速度 $>8000\text{ g}$),利

用砍刀锤实验装置,研究了锂离子电池在高加速冲击瞬间电压快速下降和缓慢上升的失效现象。如图4(a)所示,在锂离子电池恒流放电状态下,高速冲击瞬间电池输出电压变化明显,主要分为以下2个阶段:第1阶段电压快速下降,第2阶段电压缓慢爬升,并且爬升后电压值略高于冲击前。这是因为锂离子电池的隔膜是一种多孔材料,当这种材料承受强大外部压力时,其导电性会显著增加^[45-46],致使隔膜电阻下降,正

负极之间发生短路,从而引起第一阶段电压的急剧下降。随后,电压会缓慢上升,这是锂离子电池的弛豫现象^[47]。如图4(b)所示,当锂离子电池受到强加速度冲击时,内部形成的强冲击波会引起瞬间隔膜短路。这种短路会加速电解液中锂离子的迁移和重新分布,导致电压不仅缓慢上升,而且超过冲击前的电压值^[3]。冲击加速度越高,放电电流越大,电池的输出波动就越严重,导致更危险的事故发生^[48]。

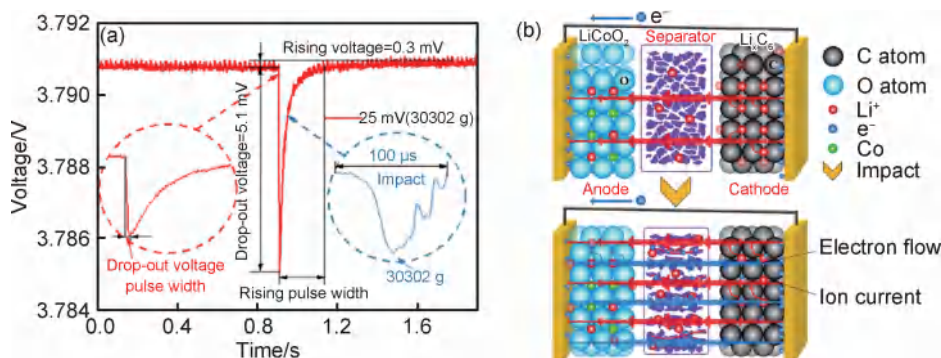


图4 高冲击弯刀冲击实验系统中锂离子电池典型电压波形(a)及锂离子电池冲击过程示意图(b)^[3]

Fig. 4 Typical voltage waveform of lithium-ion batteries in a high-impact pendulum impact test system(a), and schematic diagram of the impact process of lithium-ion batteries(b)^[3]

在车辆碰撞或高速飞行弹药等复杂条件下,锂离子电池可能因高冲击而发生故障,严重威胁其安全性和稳定性。高冲击易引发机械滥用,导致电池内部短路,释放电化学能和热量,进而诱发热失控。在军事应用中,电池输出电气特性的瞬态波动对弹药电子系统的可靠性构成严重威胁,且冲击加速度越高,放电电流越大,电池输出波动越显著,事故风险越高。因此,研究锂离子电池在高冲击环境下的性能表现对提升其安全性和可靠性至关重要。

1.4 高压

高压环境下,软包锂离子电池因其均匀受力和高安全性等优势受到重视^[49]。这些电池在形变中能有效平衡内外压力,同时具备高能量密度和低自放电率^[12]。因此,软包锂离子电池在自主水下航行器、潜水器以及深海探测设备中的应用日益广泛。

Li等^[12]研究了NCM811作为正极材料的软包锂离子电池在不同静水压力(0.1、30、60、90 MPa)下的电化学性能。在高静水压力下电池的长期循环表现出快速衰减现象。长期压力会导致电荷转移电阻增加,从而降低了电池的电化学性能。在0.1 MPa下循环后,正极材料颗粒表面几乎没有裂纹。但随着压力的增加,正极材料在循环后出现微裂纹甚至裂纹。通过利用XRD(图5(a))对正极材料进行微观结构分析,发现在90 MPa下循环后,(006)/(102)峰的分裂现象

逐渐消失,表明材料层状结构的完整性降低,晶体结构被破坏,导致循环性能下降。图5(b)显示了在0.1 MPa和90 MPa下循环前后的Nyquist图。在中频区域,循环后的半圆直径逐渐增大,尤其是在90 MPa的静水压力下,半圆直径对应的电荷转移电阻显著增加。这表明长期压力增加了电荷转移电阻,从而降低了电池的电化学性能。这是因为在充放电循环过程中,锂离子在外部压力下的嵌入/脱出会在电极上产生化学应力^[50],这种应力源自晶体颗粒的持续膨胀和收缩。压力的存在加速了应力的产生,导致正极材料的颗粒结构破裂。此外,应力还会导致内部颗粒间的接触不足,增加电池的内阻。颗粒破碎产生了许多新的表面和界面,增加了材料的比表面积。这一现象将导致更严重的界面副反应,从而导致电池容量下降^[51-52]。

在高压环境下,静水压力会导致软包锂离子电池的电化学性能显著下降。长期压力会使正极材料产生微裂纹甚至破裂,破坏其层状结构和晶体完整性,导致循环性能衰减。同时,压力会加剧锂离子嵌入/脱出过程中产生的化学应力,增加电池内阻。颗粒破碎产生的新表面会引发更多界面副反应,进一步加速容量衰减。因此,尽管软包电池在高压环境下具有优势,仍需优化其长期性能,以应对结构退化和性能衰减问题。

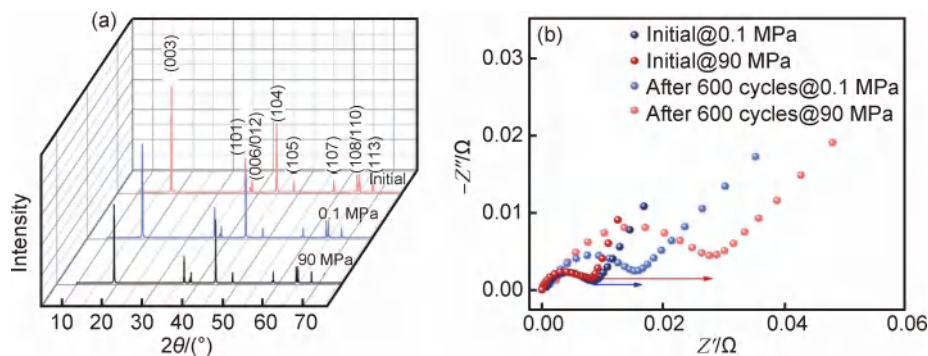


图5 原始正极、0.1 MPa循环和90 MPa循环后正极的XRD图谱(a)及不同条件下(0.1 MPa和90 MPa)循环前后电池的Nyquist图(b)^[12]

Fig. 5 XRD patterns of the battery for the pristine electrode and electrodes after cycling at 0.1 MPa and 90 MPa(a),

Nyquist plots of the battery before and after cycling at 0.1 MPa and 90 MPa(b)^[12]

1.5 低压

随着新能源电动汽车的快速发展,研制能够适应高原环境的锂离子电池显得尤为迫切。同时,商用飞机在巡航时高度可达8~13 km,期间的气压会降至20 kPa以下^[53]。这种低压环境可能对锂离子电池的储存与运输造成影响。因此,研究锂离子电池在低压条件下的失效机制变得尤为重要。

谢松等^[4]研究了采用NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)作为正极材料的软包锂离子电池在常压和低压下的老化行为。研究发现,经过90次循环测试,低气压环境下的电池容量和健康状态(state of health, SOH)的衰减率分别比常压环境下高出4.46%和3.08%,表明电池在低气压条件下老化速度更快。并且电池直流放电内阻、欧姆阻抗及电荷转移阻抗增长率分别高于常压工况31.61%、6.22%、45.76%,表明电池内部锂脱嵌受限,界面动力学性能衰退。这是因为电池在内外压强差的作用下,电芯结构受到应力影响,导致隔膜孔隙度、弯曲度和电极的润湿性发生变化,进而使隔膜与电极之间的接触性变差,有效双层电容减小,电荷转移阻抗增加^[54-56]。电荷转移阻抗的增加归因于低气压环境下正极材料的结构变化和表面劣化。直流放电内阻和电荷转移阻抗的增加共同反映了电池内部动力学性能的衰退,最终导致正极活性 Li^+ 的损失及电池循环容量的减少^[57-58]。

低压环境会加速锂离子电池老化。电池在低压环境中循环后,其容量和SOH衰减率高于常压环境。这是因为低压导致电芯结构受内外压强差影响,隔膜与电极接触性变差,有效双层电容减小,电荷转移阻抗增加。同时,正极材料结构变化和表面劣化加剧了电池内部动力学性能衰退,导致活性 Li^+ 损失和容量下降。因此,研究低压环境下电池失效机制对提升其适应性和可靠性至关重要。

2 极端条件下锂离子电池性能改善研究

极端条件对锂离子电池的电化学性能和安全性构成了严峻挑战,这使得锂离子电池的性能改善研究成为新能源技术领域的一个关键问题。为了确保锂离子电池能够在这些极端条件下稳定运行,研究人员已经开发出多种策略。本节内容将综合目前的研究成果,主要从电极材料、电解液、隔膜和外部干预这4个关键方面进行归纳整理。通过总结这些极端条件下锂离子电池性能改善的解决策略,旨在缓解极端环境对锂离子电池的负面影响,从而提高电池的可靠性和安全性。

2.1 电极材料

在高温环境下,可以对电极材料进行改性优化,提高电极材料的高温稳定性。Mussa等^[59]提出将 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 纳米复合材料作为锂离子电池负极材料, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ 纳米复合材料可以在高温下展现出良好的电化学性能,因为它们结合了 Co_3O_4 的高理论容量和RGO的优异导电性、热稳定性以及大的比表面积,这些特性共同作用使得复合材料在高温环境下仍能保持稳定的电化学活性和结构完整性。

为应对低温环境,锂离子电池可以通过对电极材料进行改性,Yang等^[60]通过使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为防团聚剂,抑制粒子生长合成了具有不同纳米尺寸的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ (LMFP)正极材料。这些材料表现出优异的低温性能,是因为 Li^+ 在粒径较小的正极材料中具有相对较高的固相扩散系数。

在深海高压环境中,通过改性电极材料也能改善电池性能。Zhang等^[61]选择MCMB作为锂离子电池负极材料,MCMB的晶体结构具有弹性,其颗粒内的孔隙在压力作用下被压缩,但微观形态保持不变。尽管电极孔隙率显著降低,但在适度的充放电速率下,

电化学性能并未受到影响。这些研究表明,基于MCMB负极的LIBs至少能够承受115 MPa的压力,这对于未来的深海和地下探索至关重要。

在极端条件下,通过材料复合^[62]、表面包覆^[63]、减小粒径^[64]等措施对电极材料进行改性或者开发新型电极材料可以改变界面化学,提升材料稳定性的同时可降低 Li^+ 反应的活化能,进而减小界面电荷转移电阻,并提高离子的扩散能力,最终提高电池的稳定性。

2.2 电解液

为了使LIBs能在较宽的温度范围内稳定工作,研究人员提出了使用适当的电解质和多功能添加剂的策略。通过添加FEC、草酸锂、VC和LiBOB等添加剂,可以显著提高电池在宽温度范围($-60\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)内的充放电特性和锂嵌入动力学^[11]。这些添加剂在高温下表现出较好容量保持率,有助于提高电池在高温环境中的稳定性。

有机磷酸酯类阻燃添加剂可以提高电解质的热稳定性,从而避免LIBs的热失控^[65]。Shangguan等^[66]将合成的三氟(全氟叔丁氧基)硼酸锂(LiTFPB)与双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)结合制成了一种新型的双盐电解质,其中具有低熔点和高沸点的二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)作为添加剂和主要的碳酸盐溶剂。添加了 LiPO_2F_2 的电解液显著改善了NCM523电池在 $-40\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的循环能力和倍率性能。

在低温环境中,可以通过添加合适的共溶剂来降低碳酸酯类电解液的熔点和黏度来提高LIBs的低温性能^[27]。研究表明,采用低熔点的碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)构成二元或三元组分的电解液可满足LIBs在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下正常工作^[67]。此外,由于 Li^+ 在低温下传输的主要动力学阻碍是 Li^+ 的去溶剂化过程,已有研究开始将新型溶剂引入LIBs中来,通过采用低结合能的溶剂,有利于低温下溶剂化 Li^+ 的去溶剂化反应过程^[68]。Xu等^[69]选择了DIOX(0.75 mol/L LiTFSI 的1,3-二氧六环溶液)基电解质,因为 Li^+ 和DIOX溶剂之间的结合能较低,这有助于改善低温条件下离子在液-固界面的迁移,得到的锂离子电池在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.1 C 倍率下仍能保持60%的容量。

在深海高压环境中,可以通过选择固态电解质^[70]来改善电池性能。Cui等^[71]设计一种深海耐压的聚合物固态锂离子电池。利用聚合物复合固态电解质和高离子电导自由基捕捉型黏结剂体系,研制出的高比能固态锂电池系统在121 MPa极端压力条件下表现出了优异的完整性和供电能力,满足深海特种电池“高耐压、高安全、高能量密度”要求。

因此,在极端条件下,可以通过在电解液中添加

合适的添加剂或采用固态电解质来提升电池的宽温适应性、热稳定性及高压稳定性。

2.3 隔膜

研究人员们通过制备新型耐高温隔膜来稳定高温环境下锂离子电池的性能^[72],Ali等^[73]采用相转化法制备了PVDF-HFP/胶体 Al_2O_3 复合隔膜。良好分散在PVDF-HFP聚合物基质中的胶体 Al_2O_3 颗粒显著增强了PVDF-HFP隔膜的机械强度。PVDF-HFP/胶体 Al_2O_3 复合隔膜具有372%的高电解质吸收率,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍具有高离子电导率,并且在 0.5 C 下100次充放电循环后具有95.6%的高容量保持率。此外,PVDF-HFP/胶体 Al_2O_3 隔膜在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仅具有4.5%的热收缩率,并且在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火时表现出高的电化学性能。

面对高冲击环境,可以通过增加隔膜的厚度来抑制锂离子电池的跌落电压。然而,隔膜厚度的增加将不可避免地影响锂离子电池的放电效率和容量性能。因此研究者们提出可以通过增加隔膜的弹性模量来抵抗冲击性,并且提高弹性模量不会影响电池的容量^[3]。Song等^[74]开发一种模仿珍珠母结构的新型涂层,用于提高锂离子电池隔膜的抗冲击能力。与传统的陶瓷纳米颗粒涂层相比,这种新型涂层由高度定向的方解石片层构成,能够在受到冲击时分散应力,保护隔膜结构。实验表明,采用这种新型涂层的软包电池在受到外部冲击时,与传统涂层电池相比,类似珍珠母的多层结构可以有效地分散应力分布,并保持隔膜内部的孔隙形状,以允许电池中锂离子通量的均匀分布,展现出更好的循环稳定性和安全性。

综上,在极端条件下,通过隔膜材料复合改性,可以增强锂离子电池的耐高温稳定性和抗冲击能力,从而提升其电化学性能和可靠性。

2.4 外部干预

温度过高或者过低均会引起电池性能的衰减,甚至引发热失控,需要引入电池热管理系统(battery thermal management system, BTMS),维持电池组温度分布的均匀性。在高温环境下,相变材料利用相变潜热实现废热回收,用相变材料包裹电池组,不仅可以吸收废热,还可以在较低温度下实现电池预热^[75]。Wang等^[76]提出可以采用相变材料包裹电池来有效稳定电池温度,在高温环境下使用相变材料后,电池的温度变化更稳定,放电性能更好,衰减速度更慢。在低温环境中,BTMS能够安全有效地将电池预热并改善低温下LIBs的性能。针对不同的低温环境,根据加热方式的不同,BTMS的加热方法可分为外部加热、内部加热及外部内部结合加热等,通过对电池组的加

热,使电池组稳定在一个合适的温度,从而减缓低温对电池性能的影响^[27]。

深海中锂离子电池的应用往往需要压力补偿结构,电池组常用的外围布置方式包括常压型和油浸型^[77]。常压型布置是将电池系统布置在耐压罐内,罐内保持0.1 MPa的压力。油浸型布置是将电池固定在充满绝缘油的金属箱体内部,利用箱体上的皮囊受压变形来实现压力的补偿^[78]。相比于常压型耐压罐,油浸型耐压罐质量更小,其外形不受限制、散热性较好,并且节省的体积与质量可以布置更多的电池组,能够有效提高深潜器续航时间^[79]。Li等^[80]设计的油浸式活塞压力补偿结构通过活塞将外部压力传递给二甲基硅油,实现压力的内部平衡。在高静水压力环境下,该结构减轻了18.3%的质量,同时二甲基硅油的热传导性能有效降低了电池组的温升10.8℃,提升了系统的热效率 and 安全性。此外,Li等^[81]通过将软体机器人的电子设备集成在硅橡胶基质中,保护其免受高压影响,从而不需要刚性容器或压力补偿系统。为了避免在单个印刷电路板(printed circuit board, PCB)上密集放置电子元件而产生的界面压力集中,研究者们采用了分散设计,即将电子元件通过电线连接或将它们分离到几个较小的PCB上,减少界面间的剪切应力。这种自供电的软体机器人可以在高达110 MPa的静水压力下自由游动。

对于低压环境,如航空运输,锂离子电池必须通过高空模拟实验,以鉴定其在低气压下的安全性。飞机座舱内空气按照FAA要求,需要增压至75~84 kPa使旅客舒适,并使机身结构疲劳最小化^[82]。低压条件下,机械振动可能导致锂电池热失控温度升高、安全阀弹出时间明显改变。通过构建热失控时间的定量预测模型,可以有效防控^[83]。

为应对极端环境对锂离子电池的影响,可以采取外部干预措施,一方面设计防护系统以保持电池组在稳定环境中运行,减少外部影响;另一方面,构建定量预测模型,有效预防和控制电池安全问题。

3 总结与展望

在各种极端条件下,锂离子电池的性能会受到显著影响。高温和高压环境会降低电池的循环性能;低温环境会减少电池的功率和能量输出;高冲击环境会影响电池的输出稳定性;低压环境则会加速电池的老化过程。这些性能问题主要源于电池关键材料的劣化。在高温环境中,锂离子电池正极材料会发生晶体结构转变,同时电解液发生氧化分解;低温环境则主

要阻碍锂离子传输的动力学过程,电解液黏度增加与电荷转移阻抗上升共同导致锂离子传输受阻,同时金属锂的不可控沉积形成枝晶刺穿隔膜,而黏结剂的低温脆化会进一步削弱电极结构稳定性;在高冲击环境中,高冲击造成的电池输出电气特性的瞬态波动对弹药电子系统的可靠性构成威胁;高压环境通过机械应力与化学应力的双重作用加速正极材料失效,显著提升电荷转移阻抗;与之相对的,低压环境则通过改变电芯内部接触状态产生系统性影响,最终表现为电化学和动力学性能衰退与容量快速衰减。这些劣化现象不仅会阻碍锂离子扩散,还可能引发副反应,加速电池性能衰减,严重时甚至可能诱发热失控等安全问题。

为了提高锂离子电池在极端条件下的电化学性能和可靠性,可以从电池本征材料与外部系统调控两个维度进行优化。在材料体系层面,可通过正负极材料改性(如材料复合、表面包覆、粒径优化)、新型电解液开发(包括溶剂优化与功能添加剂引入)以及复合隔膜研制(增强耐温性、抗穿刺性和机械强度)等手段提升本征性能,这些措施能够有效抑制材料劣化并降低副反应发生概率,从而延长电池循环寿命并提升其电化学性能。在系统集成层面,可结合电池热管理系统、压力补偿结构、安全保护机制及定量预测模型等综合措施实现风险防控,这些措施不仅能够为电池组提供相对稳定的运行环境,还可以有效预防极端环境下可能发生的热失控等安全问题,显著提升电池系统的可靠性和安全性。这些优化措施不仅推动了锂离子电池在极端条件下的应用,也显著提升了锂离子电池的适应性和稳定性,为其在未来的广泛应用奠定了坚实的基础。

参考文献

- [1] 李念思,刘小勇,李亮,等. 无人机锂离子电池高低温极端环境适应性研究[J]. 中国安全科学学报, 2020, 30(8): 177-182.
LI N S, LIU X Y, LI L, et al. Research on the environmental adaptability of lithium-ion battery used in UAV under extreme high and low temperature[J]. China Safety Science Journal, 2020, 30(8): 177-182.
- [2] 霍海波,李晓兰,朱学慢,等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池低温特性研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2021, 44(6): 65-70.
HUO H B, LI X L, ZHU X M, et al. Low temperature characteristics of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2021, 44(6): 65-70.
- [3] YU D, REN D, DAI K, et al. Failure mechanism and predictive model of lithium-ion batteries under extremely high transient impact [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 43: 103191.
- [4] 谢松,平现科,巩译泽. 高原低气压环境对锂离子电池循环性能

- 的影响[J]. 北京航空航天大学学报, 2022, 48(10): 1883-1888.
- XIE S, PING X K, GONG Y Z. Effect of high altitude and low pressure on cycle performance of lithium-ion batteries[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2022, 48(10): 1883-1888.
- [5] 赵晨曦. 常压和低压下锂离子电池挤压实验研究[D]. 成都: 中国民用航空飞行学院, 2023.
- ZHAO C X. Experimental study of lithium-ion battery extrusion under normal and low pressure[D]. Chengdu: Civil Aviation Flight University of China, 2023.
- [6] MICHAEL B. The van allen probes lithium ion battery performance[C]//AIAA Propulsion and Energy Forum; International Energy Conversion Engineering Conference, Reston, VA: AIAA 2018.
- [7] 韩亚露, 陈奕戈, 邸会芳, 等. 锂离子电池不同服役工况下失效研究进展[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(4): 1338-1349.
- HAN Y L, CHEN Y G, DI H F, et al. Research progress on failure of lithium-ion batteries under different service conditions [J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(4): 1338-1349.
- [8] LIU X, ZHOU X, LIU Q, et al. Multiscale understanding of surface structural effects on high-temperature operational resiliency of layered oxide cathodes [J]. Advanced Materials, 2022, 34(4): e2107326.
- [9] 陈轼. 极端环境条件下锂离子电池及其关键材料的失效机制研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2021.
- CHEN S. Study on failure mechanism of lithium ion battery and its key materials under extreme working conditions [D]. Ningbo: Ningbo University, 2021.
- [10] OUYANG D X, WENG J W, HU J Y, et al. Effect of high temperature circumstance on lithium-ion battery and the application of phase change material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(4): A559-A567.
- [11] HOU J B, YANG M, WANG D Y, et al. Fundamentals and challenges of lithium ion batteries at temperatures between -40 and $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(18): 1904152.
- [12] LI M, HU Y, LU C, et al. Effect of hydrostatic pressure on electrochemical performance of soft package lithium-ion battery for autonomous underwater vehicles [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 54: 105325.
- [13] 胡万吉. 2009—2018年我国化工事故统计与分析[J]. 今日消防, 2019, 4(2): 3-7.
- HU W J. Statistics and analysis of chemical accidents in my country from 2009 to 2018[J]. Fire Protection Today, 2019, 4(2): 3-7.
- [14] 白夜, 李晖, 王博, 等. 森林雷击火成因与防控对策[J]. 林业资源管理, 2019(6): 7-11.
- BAI Y, LI H, WANG B, et al. Review on causes to forests struck by lightning and countermeasures [J]. Forest Resources Management, 2019(6): 7-11.
- [15] RYU H H, PARK G T, YOON C S, et al. Microstructural degradation: microstructural degradation of Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes during accelerated calendar aging [J]. Small, 2018, 14(45): 1803179.
- [16] LI N, LIU X, YU B, et al. Study on the environmental adaptability of lithium-ion battery powered UAV under extreme temperature conditions[J]. Energy, 2021, 219: 119481.
- [17] 章胜桃. 高温条件下锂离子电池退化规律与失效机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2023.
- ZHANG S T. Degradation law and failure mechanism of Li-ion batteries under high temperature conditions [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2023.
- [18] SITU W, YANG X, LI X, et al. Effect of high temperature environment on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ battery[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2017, 104: 743-748.
- [19] ZHANG Y, LU Y, JIN J, et al. Electrolyte design for lithium-ion batteries for extreme temperature applications [J]. Advanced Materials, 2024, 36(13): 2308484.
- [20] WANG S, LIU J, LIN J Y S. Failure analysis of ternary lithium-ion batteries throughout the entire life cycling at high temperature[J]. Electrochimica Acta, 2024, 508: 145238.
- [21] 欧阳东旭. 典型滥用工况下锂离子电池及其正极材料的热-电行为研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- OUYANG D X. Study on thermal-electric behaviors of lithium-ion batteries and cathode materials under typical abusive conditions[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [22] 夏一冕, 刘智, 常增花, 等. 高镍三元/硅氧碳软包电池在不同温度下的日历老化机制[J]. 材料工程, 2023, 51(9): 148-157.
- XIA Y M, LIU Z, CHANG Z H, et al. Calendar aging mechanism of NCM811/graphite-SiO_x pouch cells at different temperatures [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 148-157.
- [23] 李瑛博, 韦韬. 临近太空飞行器及其军事应用[J]. 飞航导弹, 2011(9): 57-60.
- LI Y B, WEI T. Near-space vehicles and their military applications[J]. Aircraft Missile, 2011(9): 57-60.
- [24] 朱伟. “空中司令部”-近太空飞艇[J]. 国防, 2007(1): 81-82.
- ZHU W. “Air command & quot”-near space airship[J]. National Defense, 2007(1): 81-82.
- [25] 操文祥, 张绍东, 易帆, 等. 中间层顶变化的SABER/TIMED卫星观测[J]. 地球物理学报, 2012, 55(8): 2489-2497.
- CAO W X, ZHANG S D, YI F, et al. SABER/TIMED satellite observations of mesopause changes[J]. Acta Geophysica Sinica, 2012, 55(8): 2489-2497.
- [26] ZHANG S S, XU K, JOW T R. The low temperature performance of Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(1): 137-140.
- [27] 梁君飞, 李艳梅, 袁浩, 等. 低温锂离子电池研究进展[J]. 北京航空航天大学学报, 2021, 47(11): 2155-2174.
- LIANG J F, LI Y M, YUAN H, et al. Research progress of low-temperature lithium-ion battery[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2021, 47(11): 2155-2174.
- [28] MEI P, ZHANG Y, ZHANG W. Low-temperature lithium-ion batteries: challenges and progress of surface/interface modifications for advanced performance [J]. Nanoscale, 2023, 15(3): 987-997.
- [29] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(7): 1057-1061.

- [30] XU K. "Charge-transfer" process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of Li^+ in nonaqueous electrolytes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(3): A162-A167.
- [31] XU K, LAM Y, ZHANG S S, et al. Solvation sheath of Li^+ in nonaqueous electrolytes and its implication of graphite/electrolyte interface chemistry [J]. The Journal of Physical Chemistry, 2007, 111(20): 7411-7421.
- [32] YAN C, XU R, XIAO Y, et al. Toward critical electrode/electrolyte interfaces in rechargeable batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(23): 1909887.
- [33] LI Q Y, JIAO S H, LUO L L, et al. Wide-temperature electrolytes for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(22): 18826-18835.
- [34] LI Q Y, LU D P, ZHENG J M, et al. Li^+ -desolvation dictating lithium-ion battery's low-temperature performances [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(49): 42761-42768.
- [35] LIN H P, CHUA D, SALOMON M, et al. Low-temperature behavior of Li-ion cells[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(6): A71-A73.
- [36] SMART M C, RATNAKUMAR B V. Effects of electrolyte composition on lithium plating in lithium-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(4): A379-A389.
- [37] 李丽,姚莹,郁亚娟,等. 锂离子电池回收与资源化技术[M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- LI L, YAO Y, YU Y J, et al. Sustainable recycling and resource utilization technology of lithium ion batteries [M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [38] WEN J, YU Y, CHEN C. A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions [J]. Materials Express, 2012, 2(3): 197-212.
- [39] LIU B, JIA Y, YUAN C, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: a review[J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 85-112.
- [40] REN D S, FENG X N, LU L G, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions[J]. Applied Energy, 2019, 250: 323-332.
- [41] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review [J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-247.
- [42] FENG X, SUN J, OUYANG M, et al. Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module [J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 261-273.
- [43] 刘新华,郭斌,何璐,等. 轻型无人机电池动态冲击性能研究[J]. 机械工程学报, 2023, 59(2): 177-186.
- LIU X H, GUO B, HE R, et al. Research on dynamic impact performance of light-UAV battery[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2023, 59(2): 177-186.
- [44] ZHANG H. Fuze and environment [J]. Journal of Detection & Control, 2019, 41(1): 1-5.
- [45] RIZVI R, NAGUIB H. Porosity and composition dependence on electrical and piezoresistive properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(17): 2415-2425.
- [46] FULLER T F, DOYLE M, NEWMAN J. Relaxation phenomena in lithium-ion-insertion cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(4): 982-990.
- [47] 刘源,苏新瑞,张松,等. 冲击环境下锂离子电池损伤特征研究 [J]. 电源技术, 2024, 48(8): 1628-1633.
- LIU Y, SU X R, ZHANG S, et al. Study on damage characteristics of lithium-ion batteries under impact environment [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024, 48(8): 1628-1673.
- [48] KALNAUS S, WANG H, WATKINS T R, et al. Features of mechanical behavior of EV battery modules under high deformation rate [J]. Extreme Mechanics Letters, 2019, 32(10): 100550.
- [49] RUTHERFORD K, DOERFFEL D. Performance of lithium-polymer cells at high hydrostatic pressure [C]//International Symposium on Unmanned Untethered Submersible Technology. New Hampshire: IEEE, 2005: 1-12.
- [50] WENG L, ZHOU J Q, CAI R. Analytical model of Li-ion diffusion-induced stress in nanowire and negative Poisson's ratio electrode under different operations [J]. International Journal of Mechanical Sciences. 2018, 141: 245-261.
- [51] OHZUKU T, MATOBA N, SAWAI K. Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97(7): 73-77.
- [52] MUKHOPADHYAY A, SHELDON B W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries [J]. Progress in Materials Science, 2014, 63(1): 58-116.
- [53] 孙强,贾井运,王海斌,等. 常压及低压下锂电池热失控随数量变化特性 [J]. 中国安全科学学报, 2022, 32(2): 145-151.
- SUN Q, JIA J Y, WANG H B, et al. Research on thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries along with cell number changes under standard and low atmospheric pressures [J]. China Safety Science Journal, 2022, 32(2): 145-151.
- [54] COOK R W, SWAN L, PLUCKNETT K P. Failure mode analysis of lithium ion batteries operated for low Earth orbit CubeSat applications [J]. The Journal of Energy Storage, 2020, 31(4): 101561.
- [55] CLARK C S, SIMON E. Evaluation of lithium polymer technology for small satellite applications [C]//Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, UT: Utah State University, 2007.
- [56] BARAI A, TANGIRALA R, UDDIN K, et al. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells [J]. Journal of Energy Storage, 2017, 13: 211-219.
- [57] LIU S, XIONG L, HE C. Long cycle life lithium ion battery with lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) cathode [J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 285-291.
- [58] LIU S, SU J, ZHAO J, et al. Unraveling the capacity fading mechanisms of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ at elevated temperatures [J]. Journal of Power Sources, 2018, 393: 92-98.
- [59] MUSSA Y, AHMED F, ABUHMED H, et al. Enhanced electrochemical performance at high temperature of cobalt oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and its application in lithium-ion batteries [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 44.
- [60] YANG W, BI Y, QIN Y, et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized *via* co-precipitation method with superior high-

- rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 785-791.
- [61] ZHANG X, WANG M, WANG Y, et al. Feasibility of mesocarbon microbead as an anode for lithium ion batteries work under 115 MPa external high pressure [J]. *Solid State Ionics*, 2021, 364: 115637.
- [62] 刘萍, 高飞, 张娜, 等. 软碳掺杂对大容量锂离子电池低温性能的影响[J]. *电源技术*, 2017, 41(8): 1112-1113.
- LIU P, GAO F, ZHANG N, et al. Effects of soft carbon doping on low temperature performance of large capacity LiFePO_4 batteries [J]. *Chinese Journal Of Power Sources*, 2017, 41(8): 1112-1113.
- [63] HU Q, JIA Y Z, BANG K Y, et al. Improving the rate and low-temperature performance of LiFePO_4 by tailoring the form of carbon coating from amorphous to graphene-like [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(3): 797-805.
- [64] HUANG C K, SAKAMOTO J S, et al. The limits of low-temperature performance of Li-ion cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147: 2893-2896.
- [65] FENG Y, ZHOU L, MA H, et al. Challenges and advances in wide-temperature rechargeable lithium batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(5): 1711.
- [66] SHANGGUAN X, XU G, CUI Z, et al. Additive-assisted novel dual-salt electrolyte addresses wide temperature operation of lithium-metal batteries [J]. *Small*, 2019, 15(16): 1900269.
- [67] SMART M C, RATNAKUMAR B V, WHITCANACK L D, et al. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 349-358.
- [68] 韩富娟, 常增花, 赵金玲, 等. 高镍三元锂离子电池低温放电性能研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(9): 1-17.
- HAN F J, CHANG Z H, ZHAO J L, et al. Research progress in low-temperature discharge performance of Ni-rich ternary lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(9): 1-17.
- [69] XU J, WANG X, YUAN N, et al. Extending the low temperature operational limit of Li-ion battery to 80 °C [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 383-389.
- [70] CHANG H, ZHANG X, LI W, et al. Recent developments in composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries and their applications in deep-sea environment [J]. *Next Materials*, 2025, 6: 100307.
- [71] 刘志宏, 刘海胜, 崔光磊, 等. 一种深海耐压的聚合物固态锂离子动力电池: CN201610863424.X[P]. 2019-04-30.
- LIU Z H, LIU H S, CUI G L, et al. A deep-sea pressure-resistant polymer solid-state lithium-ion power battery: CN201610863424.X[P]. 2019.04.30.
- [72] 石海鹏, 刁凤新, 袁浩, 等. 特殊环境下锂电池失效研究进展[J]. *电源学报*, 2024, 22(5): 286-293.
- SHI H P, DIAO F X, YUAN H, et al. Progress in failure analysis of lithium-based batteries under harsh environmental conditions [J]. *Journal of Power Supply*, 2024, 22(5): 286-293.
- [73] ALI S, TAN C, WAQAS M, et al. Highly efficient PVDF-HFP/colloidal alumina composite separator for high-temperature lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5: 1701147.
- [74] SONG Y H, WU K J, ZHANG T W, et al. A nacre-inspired separator coating for impact-tolerant lithium batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(51): 1905711.
- [75] 刘小杰, 张英, 刘洋, 等. 锂离子电池热管理系统综述[J]. *电池*, 2022, 52(2): 208-212.
- LIU X J, ZHANG Y, LIU Y, et al. A review on thermal management system for Li-ion battery [J]. *Battery Bimonthly*, 2022, 52(2): 208-212.
- [76] WANG H, GUO Y, REN Y, et al. Investigation of the thermal management potential of phase change material for lithium-ion battery [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 236, 121590.
- [77] 戴国群, 陈性保, 胡晨. 锂离子电池在深潜器上的应用现状及发展趋势[J]. *电源技术*, 2015, 39(8): 1768-1772.
- DAI G Q, CHEN X B, HU C. Current status and development trend of lithium-ion battery in underwater vehicle [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(8): 1768-1772.
- [78] GRIFFITHS G. Energy storage for long endurance AUVs [C]// *Proceedings of Advances in Technology for Underwater Vehicles*. London: IEEE, 2004: 8-16.
- [79] 周诗尧, 陈自强, 郑昌文, 等. 全海深深潜器所用动力锂离子电池电气特性[J]. *上海交通大学学报*, 2019, 53(1): 49-54.
- ZHOU S Y, CHEN Z Q, ZHENG C W, et al. Electrical characteristics of power lithium-ion batteries for full ocean depth submersible [J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2019, 53(1): 49-54.
- [80] LI M J, HU Y, LI L, et al. A novel pressure compensated structure of lithium-ion battery pack for deep-sea autonomous underwater vehicle [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111190.
- [81] LI G, CHEN X, ZHOU F, et al. Self-powered soft robot in the mariana trench [J]. *Nature*, 2021, 591(7848): 66-71.
- [82] RIBIERE P, GRUGEON S, MORCRETTE M, et al. Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5271-5280.
- [83] 何俊贤, 谢松, 陈现涛. 气压及加热功率对锂离子电池热安全的影响机制[J]. *北京航空航天大学学报*, 2023, 49(11): 3197-3206.
- HE J X, XIE S, CHEN X T. Influence mechanism of air pressure and heating power on thermal safety of lithium-ion battery [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2023, 49(11): 3197-3206.

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902905)

收稿日期: 2024-11-08; 录用日期: 2024-12-21

通讯作者: 黄擎(1975—), 女, 副研究员, 博士, 主要从事新能源材料及回收技术, 联系地址: 北京市海淀区中关村南大街5号北京理工大学材料学院(100081), E-mail: huangqing3121@sina.com

(本文责编: 齐 新)

引用格式:张冠华,杨子涵,丰焱,等.锂离子电池寿命衰减机理及改善途径[J].材料工程,2025,53(7):68-82.
ZHANG Guanhua, YANG Zihan, FENG Yan, et al. Life decay mechanism and improvement strategies in Li-ion batteries[J].
Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 68-82.

锂离子电池寿命衰减机理及 改善途径

Life decay mechanism and improvement
strategies in Li-ion batteries

张冠华¹, 杨子涵¹, 丰焱^{2*}, 熊岳平^{3*}

(1 西北工业大学 伦敦玛丽女王大学工程学院, 西安 710129;

2 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710129;

3 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

ZHANG Guanhua¹, YANG Zihan¹, FENG Yan^{2*}, XIONG Yueping^{3*}

(1 Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern

Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an

710129, China; 3 School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要:在储能需求越来越大的时代背景下,对电池的循环寿命、容量、工作稳定性、倍率等性能提出了更高的要求。锂离子电池因优良的电化学性能和广阔的发展前景而受到青睐,目前已广泛应用于移动设备、电动汽车等领域;然而寿命衰减、成本偏高等瓶颈因素制约了锂离子电池的进一步推广应用。本文综述了锂离子电池循环寿命衰减的主要因素,包括正极材料的损伤与产气,以及负极材料 SEI 膜修复和锂枝晶的形成导致的活性锂的消耗,总结了近年来科研工作者改善其性能的有效途径,包括负极材料的结构设计与 SEI 膜稳定性控制,以及正极材料离子掺杂和表面包覆;最后根据锂离子电池发展瓶颈问题,从多元素掺杂、均匀包覆新技术和稳定 SEI 膜控制 3 方面给出本领域未来发展趋势展望。

关键词:锂离子电池;正极材料;负极材料;循环寿命;固体电解质界面

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000407

中图分类号: TG621;TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0068-15

Abstract: With the increasing demand for energy storage, higher requirements have been put forward for the cycle life, capacity, working stability, and rate performances in batteries. Lithium-ion batteries (LIBs) are favoured for their excellent electrochemical performance and broad development prospects and have been widely applied in mobile devices, electric vehicles, and other fields. However, the bottleneck factors such as life decay and high cost have hindered the further promotion and application of LIBs. This article reviews the main factors affecting the cycle life decay of LIBs, including damage and gas production of positive electrode materials, as well as the consumption of active lithium caused by the repair of negative electrode solid electrolyte interface (SEI) membrane and the formation of lithium dendrites. Effective ways for scientific researchers to improve the life properties of LIBs in recent years, including the structural design of negative electrode materials and the control of SEI film stability, as well as ion doping and surface coating of positive electrode materials, are also summarized. Finally, the future development trends in this field from three aspects, such as multi-element doping, uniform coating new technology, and stable SEI film control are proposed based on the bottleneck issues in the development of lithium-ion batteries.

Key words: Li-ion battery; positive electrode material; negative electrode material; cycle life; SEI

自 19 世纪欧洲工业化时代开始,全球矿石燃料消耗激增,碳排放随之急剧增加。在碳达峰、碳中和时代背景下,电网储能以及新能源汽车的普及成为当下热点,因此储能电池的开发至关重要。目前广泛应用的储能电池有铅酸电池、镍氢电池、锂离子电池等^[1]。镍氢电池由于具有高循环寿命、高比功率以及低成本、易回收的特点得到广泛应用,但其比能量低、自放电严重,难以适应大容量储能需求^[2]。铅酸电池性价比高,但是其循环寿命低、体积大、质量高,难以满足移动设备对大容量、小体积、长寿命电源的迫切要求^[3]。

锂离子电池具有体积小、容量高、倍率性能好等优良特性,成为移动设备等领域最有前景的电池,但循环寿命仍需要进一步提高^[4]。大量研究工作探究了锂离子电池循环寿命影响因素和衰减机理,结果表明,充放电循环过程中的性能衰减主要源于正、负极

材料的失效以及活性锂的损失。本文综述了锂离子电池循环寿命研究现状和存在的问题,并提出了未来发展方向。

1 锂离子电池性能衰减原因

1.1 锂离子电池结构与工作原理

锂离子电池主要由正极、负极、电解液、隔膜以及集流体等组成^[5],其结构如图 1 所示^[6]。充电时电流通过集流体将电子分配给负极, Li^+ 嵌入负极或形成化合物(根据负极材料种类而定)。充电时负极表面的电子与电解液反应生成导通 Li^+ 。放电时电子通过外电路流入正极, Li^+ 在电势以及浓度差的作用下通过电解液、穿过隔膜,到达正极后形成锂的金属化合物。锂离子电池隔膜材料通常为聚乙烯或聚丙烯^[7]。下面重点介绍锂离子电池的正极和负极材料。

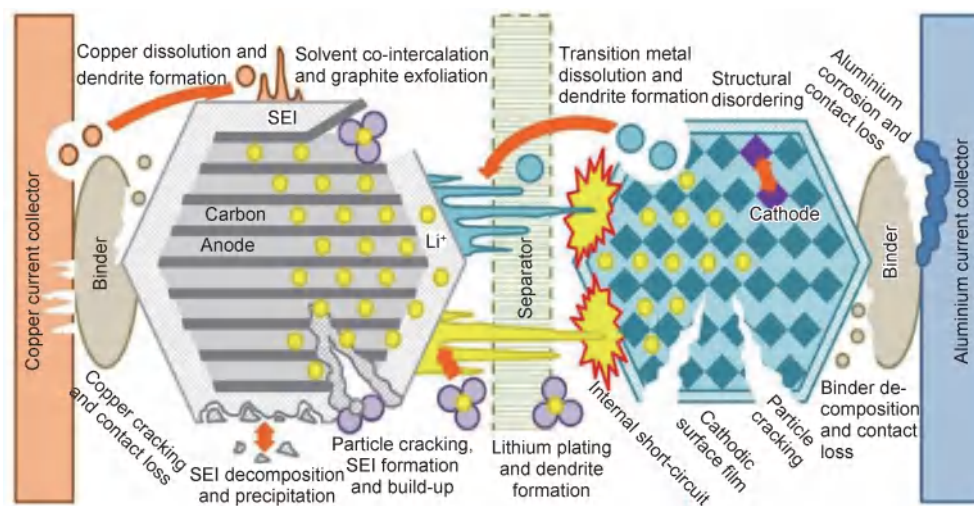


图 1 锂离子电池结构与工作原理^[6]

Fig. 1 Structure and working principle of lithium ion batteries^[6]

1.1.1 正极材料的结构与相变

锂离子电池正极通常包括导电剂、黏结剂和正极活性材料,其中导电剂起到电子传导的作用,而离子传输更多的是靠渗透到正极材料内二级颗粒间的电解液来完成的;黏结剂起到辅助离子和电子传导作用。目前,商业正极材料可分为 3 类^[8-10]:(1)橄榄石结构/聚阴离子氧化物,以磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)为代表;(2)层状氧化物,包括钴酸锂(LCO)和三元材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (NMC);(3)尖晶石氧化物,包括 Li_xMnO_4 (LMO)。3 类正极材料结构示意图如图 2 所示^[8]。

锂离子在正极上的嵌入或脱出会导致正极材料晶体结构发生改变。LFP 晶胞由 1 个 FeO_6 八面体、

1 个 PO_4 四面体以及 2 个 LiO_6 八面体组成。LFP 充电时, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,当锂完全脱出后形成 FePO_4 ,其晶体结构与 LFP 相似,但晶胞体积缩小 6.81%^[11-12]。由于磷酸铁锂晶体结构稳定,制成的电极循环寿命可达 2000 次以上^[13]。LCO 晶胞具有层状结构,属于六方晶系,氧离子在晶胞中组成八面体, Co^{2+} 和 Li^+ 占据八面体中心。 $\text{Co}-\text{O}$ 键具有强离子性,晶格可以看作是 CoO_6 八面体和锂层交替排布而成。这种层状结构为锂在充放电循环过程中向晶格内外扩散提供了理想的二维通道。伴随着锂离子的脱出过程,LCO 可以经历多次相变,导致晶胞体积剧烈变化从而产生内应力直至颗粒发生开裂;同时晶胞结构的改变会造成 Co 和 O 原子活性提高,增加与电解液的反应倾向^[14]。用

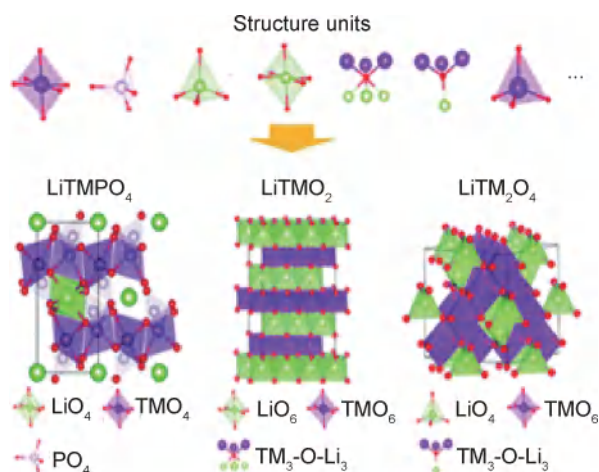


图2 3类正极材料橄榄石、层状、尖晶石晶体结构示意图^[8]

Fig. 2 Olivine-, layered-, and spinel-structures in three kinds of cathode materials^[8]

Ni和Mn部分置换Co可以降低材料的成本,且提高材料的稳定性与可逆容量^[15]。三元材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ (NMC)在成分上具有多样性,不同镍、钴、锰比例会得到不同性质的材料,如Ni含量提升可以提高容量,但降低循环寿命;而Mn含量提升可增加结构稳定性^[16]。高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (Ni85)在充放电过程中会发生 H_1 -M(六方相向单斜相)、M- H_2 (单斜相向六方相)和 H_2 - H_3 (六方相向六方相)等相变,其中 H_2 - H_3 相变会引发晶格 c 轴巨大收缩^[17-18]。因此,根据应用场景所需要的电压区间,设计合适的材料成分以减小相变的危害是十分重要的。Liu等^[19]对高镍三元材料Ni85和低镍三元材料($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, Ni60)的相变电压进行了测定,发现这2类三元材料相变电压区间以及相组成明显不同。

1.1.2 负极材料种类与固体电解质界面(SEI)膜

锂离子电池负极材料一般有3类^[15]。(1)层状结构化合物。以石墨和钛酸锂为代表,目前接近98%的锂离子电池负极材料为石墨。石墨作为负极材料的优点是结构稳定、力学性能好、成本低,且在锂离子嵌入和脱出过程体积变化小(一般小于10%),但其缺点是理论容量较低(仅 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),目前实际容量已经接近理论容量极限,提升空间较小^[20]。(2)合金化合物。以硅、锡为代表,其优点是理论容量高(如硅的理论容量达 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但是在充放电过程中体积变化过大(达400%),从而会诱发SEI膜过度生长和容量快速衰减,限制了其广泛应用^[21]。(3)过渡金属氧化物。以氧化镍、氧化铜和氧化钴为代表,优点在于理论密度相比于石墨高,但是极化偏大、脱锂电压较高,导致其实际工作电压较低。

SEI膜普遍存在于负极材料表面,从化学反应动

力学来说,负极材料费米能级高于电解液LUMO能级时均有形成SEI膜的可能^[22]。石墨和硅作为锂离子电池负极材料时,开路条件下SEI膜不能形成,需分别施加0.1 V和0.4 V的外部电压才可形成SEI膜。SEI膜具有阻隔电子、电解液、导通 Li^+ 的作用,对于保持负极材料稳定性具有重要意义^[23]。目前SEI膜双层结构模型得到了广泛的认可,即由以无机物为主的内层和由有机物为主的外层构成,SEI膜的双层结构模型(图3(a)^[22])显示其由无机物内层和有机物外层构成。其形成过程(图3(b)^[23])中,碳酸乙烯酯(EC)和 LiPF_6 在负极界面发生还原反应(图3(c)^[22,24]),生成含LiF和LEDC的初级SEI膜^[24]。初级SEI膜厚约50 nm,可以有效防止电解液分解和石墨剥离。但是初级SEI膜不稳定,在循环过程中膜的组分发生改变,逐渐形成稳定SEI膜。SEI膜的成分变化通常体现为无机物(如LiF和 Li_2CO_3)含量提高,以及有机物(如烷基碳酸锂)含量减少^[25],这种成分变化与电解液成分、负极材料、温度和电流等多种因素相关,其影响机理有待进一步研究。

从图3(b)所示的SEI膜结构来看,SEI膜无机内层致密度较高,具有较好的结构稳定性,但延展性较差;有机外层具有多孔结构、延展性较好,可以维持SEI膜的结构完整性,但化学稳定性较差。在高温以及大倍率充放电时,负极材料嵌入和脱出锂引起的体积变化加剧时,会导致SEI膜的破裂。

依据电化学反应动力学原理,到目前为止,电池寿命衰减的根源主要可归因于以下4点^[26]:(1)正极材料的溶解诱发结构损伤;(2)SEI膜的重建伴随着活性锂的消耗;(3)正极材料的损伤(包括开裂与粉化脱落);(4)正极材料的产气(氧逃逸)导致表面电解质的氧化降解。上述4种衰减机制从根本上是相关的。脱锂化的正极会与电解质发生副反应,导致过渡金属的化合价降低,并诱导部分过渡金属元素溶解在电解液中,同时溶解的过渡金属会导致SEI膜的电子电导率增大,破坏其稳定性。同时,由于暴露的新鲜表面,裂纹和粉碎会不断向正极颗粒内部深入。进一步地,可氧化电解质很容易从脱锂正极中捕获氧气,从而加速正极表面SEI膜的重建和副反应。下面从正极材料损伤与产气和活性锂消耗2方面对电池寿命衰减的原因进行详细介绍。

1.2 正极材料损伤与产气

1.2.1 正极颗粒损伤

组成正极的一级和二级颗粒形貌如图4(a)^[27]所示,其中,一级颗粒粒径数百纳米,二级颗粒由一级颗粒集束而成,粒径达数十微米。正极材料在嵌锂和脱

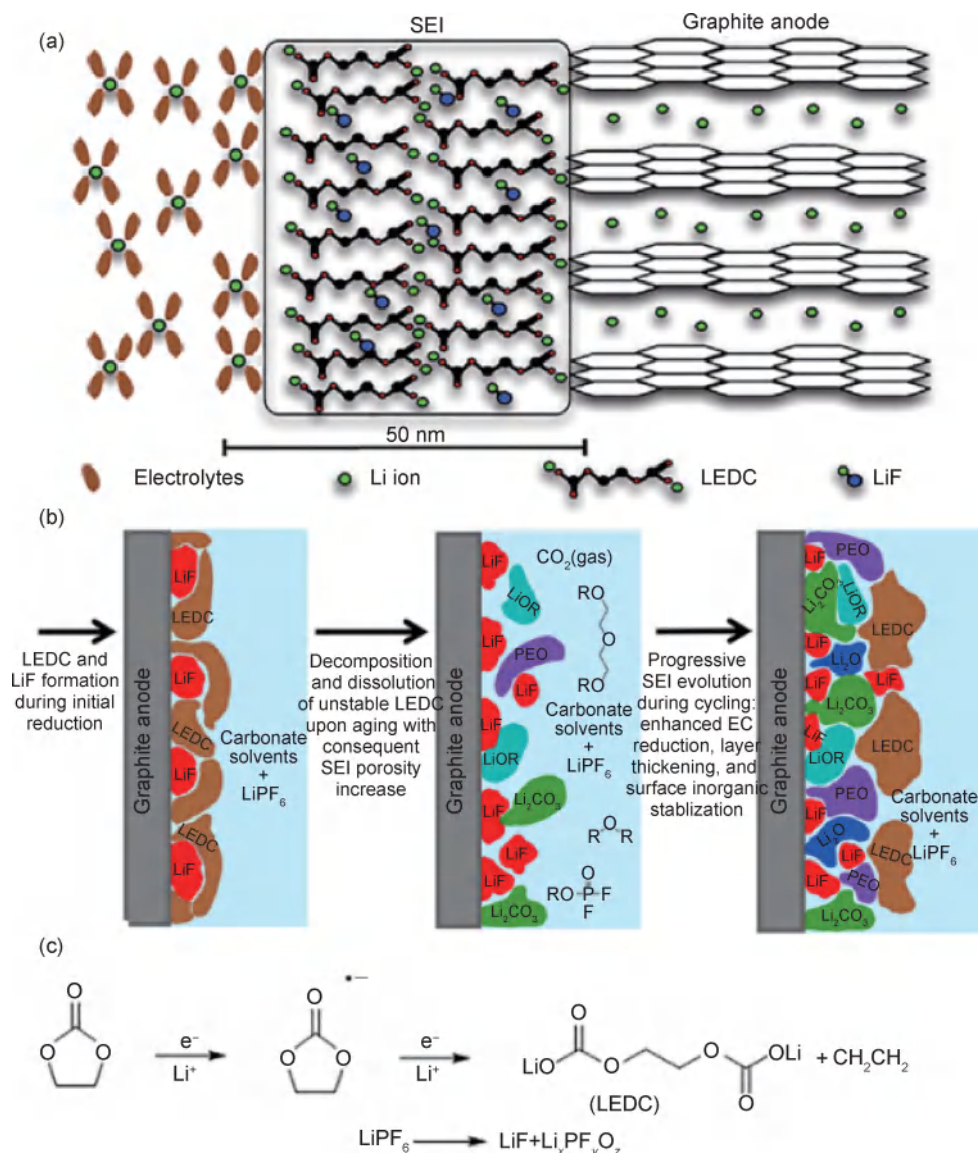


图3 SEI膜结构与形成过程

(a) 双层SEI膜结构^[22]; (b) SEI膜形成过程^[23]; (c) SEI膜形成化学反应^[22,24]

Fig. 3 Structure and formation process of SEI membrane

(a) structure of double layer SEI membrane^[22]; (b) formation process of SEI membrane^[23];(c) chemical reaction of primary SEI membrane formation^[22,24]

锂过程中,晶型转变会导致晶格畸变,同时一级颗粒间变形不协调可以诱发相邻颗粒间的挤压、拉伸、剪切作用,在一级颗粒间诱发裂纹形成和扩展^[28](图4(b))。Norman等^[18]计算了充放电过程中具有橄榄石、尖晶石和层状等结构的二级颗粒的内应力,结果表明,内应力大小取决于充电倍率、颗粒尺寸、颗粒形状以及离子和电导率;在多次充放电过程中内应力不断增大,有可能导致颗粒的断裂。

图4(c)^[28]展示了NCM90正极材料在1 C条件下200次循环后的截面形貌,可以看出二级颗粒内存在大量的贯穿裂纹。Park等^[28]研究了 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM811)和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$ (Ni90) 2种正极

材料微裂纹形成过程,发现循环过程中晶格体积往复变化会导致机械损伤积累和微裂纹的产生。NCM811二级颗粒中不会形成贯穿裂纹,对正极材料性能影响很小;而Ni90二级颗粒中形成贯穿裂纹,电解液由大量贯穿裂纹通道渗入形成钝化层,随着充放电循环次数增加,钝化层面积逐渐增大、增厚,最终使正极材料失去活性。

图4(d)~(f)^[18]显示了充电循环对NCM333二级颗粒的强度、模量和硬度的影响。仅仅一次循环后NCM333二级颗粒的平均断裂强度 σ_F 仅为未经历循环颗粒的44%(图4(d)^[18]),图4(e), (f)^[18]显示的硬度和模量变化趋势基本一致。根据断裂强度 σ_F 与裂纹

尺寸 a 和断裂韧性 K 的关系: $K = \sigma_F \cdot (\pi a)^{1/2}$, 可以计算断裂的临界裂纹长度, 即裂纹尺寸不超过在某一载荷下临界裂纹长度, 颗粒就不会发生断裂, 从而可以预测一定循环次数后剩余断裂强度。Namkoong 等^[29]发现电池在高荷电状态下存放过程中, 正极材料自发

副反应同样会导致颗粒内形成微裂纹, CSG-NCA88 电池在 4.3 V、100% 荷电状态下保持 20、100、200 h 和 500 h 后(图 4(g)), 微裂纹面积依次递增, 而掺加了细长混杂相的 CSG-NCAB87 材料的微裂纹面积基本不变。

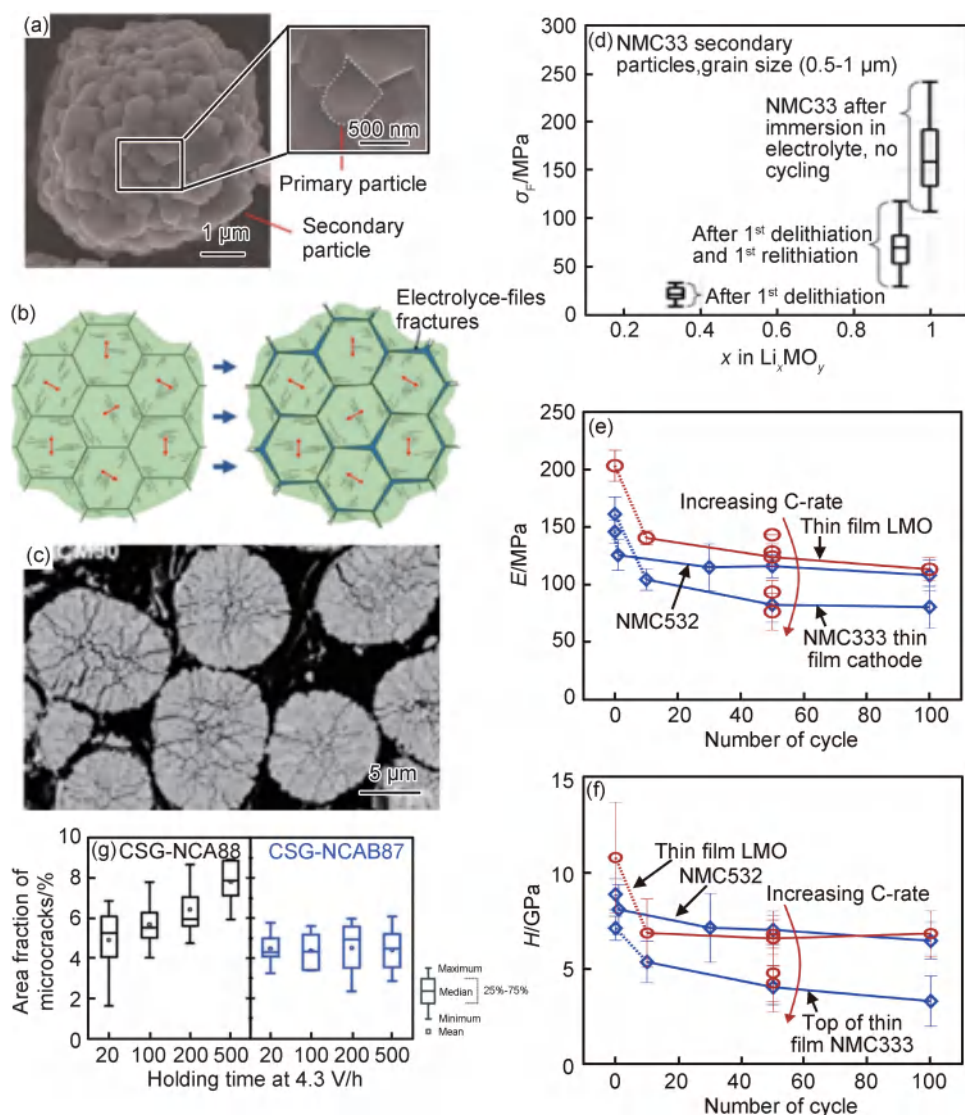


图4 正极材料颗粒的失效模型及性能

- (a) 镍钴铝(NCA)一次和二次颗粒SEM形貌^[27]; (b) 充放电过程中二次颗粒裂纹形成示意图^[18]; (c) Ni90 正极材料循环200次后截面SEM形貌^[28]; (d) 循环前后 NCM333 二级颗粒平均断裂强度^[18]; (e), (f) 二级颗粒硬度以及强度随循环次数的变化^[18]; (g) CSG-NCA88 和 CSG-NCAB87 在 4.3 V 保存过程中微裂纹面积随时间的变化^[29]

Fig. 4 Failure model and properties of positive particles

- (a) SEM morphology of NCA primary and secondary particles^[27]; (b) schematic diagram of crack formation in secondary particles during charging/discharging process^[18]; (c) SEM sectional morphology of Ni90 positive material after 200 cycles^[28]; (d) average fracture strength of NCM333 secondary particles before and after cycles^[18]; (e), (f) hardness and strength of secondary particles as a function of cycles^[18]; (g) microcrack area fraction with time in CSG-NCA88 and CSG-NCAB87 kept at 4.3 V^[29]

1.2.2 正极材料产气

含有过渡金属的电极在使用时往往产生气体, 气体释放可诱发正极材料性能衰减。Liu 等^[31]利用原位 X 射线衍射成像技术研究了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$

(LMR) 正极 LiTMO_2 和 Li_2MnO_3 相的不均匀电动力学行为, 发现晶格拉伸应变和 Li^+ 浓度不均匀现象可以加速 Li_2MnO_3 的分解和氧释放, 导致正极性能的衰减。

图 5(a)^[31] 显示了正极颗粒在不同电压下的应力状态,可以看出晶格应变从 3.75 V 开始增大,4.46 V 时达到最大,在 4.51 V 时减小到零。相应地,图 5(b)^[31] 第 1 阶段(3.75~4.46 V)气体含量变化较小,进入第 2 个阶段(4.46~4.51 V)后氧气/二氧化碳同时释放、晶格应变随之减小;在 4.51 V 时应变消失,显示了晶格应变与产气的密切关联。Rinkel 等^[32]结合原位气体测试及液体 NMR 法研究了电解液在 NMC 及 LCO 正

极上的分解反应和电解液的分解产物(图 5(c)^[32]),结果表明在低电位(SOC<80%)时,碳酸乙烯酯(EC)发生脱氢反应,形成碳酸亚乙烯酯(VC);而在高电位(SOC>80%)时,过渡金属层间释放的单态氧(¹O₂)氧化 EC 分子并产生 CO₂、CO 及 H₂O。Rinkel 等^[32]得到的曲线说明了三元电池正极与电解液反应产气的多样性,并且在 LCO 正极测得的气体种类与 NMC 完全相同。

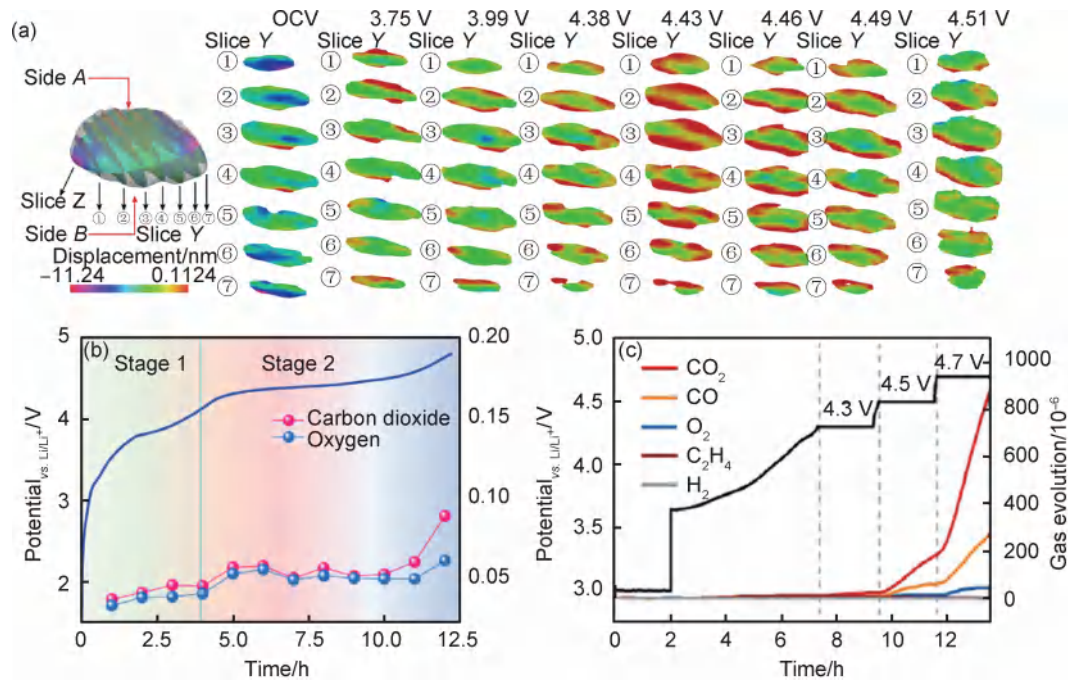


图 5 正极颗粒应变和产气过程
(a)应变场中 3D LMR 粒子的 BCDI 图像(压缩和拉伸应变分别用蓝色和红色表示)^[31];(b)LMR 初级颗粒的原位差分电化学质谱^[31];
(c)NMC811/Li 电池在不同截止电压下气体随电压的变化曲线^[32]
Fig. 5 Strain and gas generation process in positive particles
(a)BCDI images of 3D LMR particles in the strain field (compressive and tensile strains are represented in blue and red, respectively)^[31];
(b)*in-situ* differential electrochemical mass spectrometry of LMR primary particles^[31];
(c)gas content *vs* voltage of NMC811/Li cells under different cut-off voltages^[32]

1.3 活性锂的消耗

1.3.1 SEI 膜修复消耗锂

锂离子电池负极材料(层状化合物、合金化合物、过渡金属氧化物)需要具有结构稳定的特点。以常用的石墨为例,石墨是由单层 sp² 杂化的石墨烯,通过范德华力和层间 π 键连接而形成的,具有稳定的结构。但长时间循环后,由于石墨化程度的降低,石墨片层间距增大^[19],使得小溶剂分子容易嵌入石墨片层,造成结构的退化。在大电流放电或低温情况下, Li⁺ 扩散不及时导致的局部应力也会造成石墨片层的剥离和微裂纹的产生。表 1^[33-36] 汇总了常见的负极材料在充电前后的体积变化,负极材料充电后体积增大明显,尽管负极表面 SEI 膜具有一定的延展性,但是过大的

表 1 常见的负极材料在充电前后的体积变化

Table 1 Volume change of well-studied cathode materials before and after charging			
Cathode material	Li-intercalation phase	Volume change/%	Reference
Li	Li	>100	[33]
C	LiC ₆	12	[33]
Si	Li _{4.4} Si	320	[34]
Sn	Li _{4.4} Sn	300	[35]
S	Li ₂ S	76	[36]

体积变化仍会导致 SEI 膜的破裂。负极表面 SEI 膜重建过程中会消耗活性锂,同时增加电池内阻。此外,表面 SEI 膜破裂后,电解液中的活性分子会进入负极

颗粒内部,在内表面形成SEI膜,导致负极材料颗粒体积膨胀甚至剥落。

自1990年商业化应用以来,以EC为代表的碳酸酯电解质已成为锂离子电池不可或缺的核心组分。这类电解液能在石墨负极表面形成稳定的SEI膜,有效保护负极材料。然则,其抗氧化能力不足导致在正极表面形成无机和含氧有机物,这些副反应不仅持续消耗电解液中的锂离子,降低电极活性物质含量,直接造成电池容量衰减,还会增大正极界面阻抗,引发极化电压升高、工作电压平台下降等连锁反应,最终导致电池能量密度显著降低。

图6为锂沉积在石墨^[37]、钛酸锂^[38]、硅^[39]表面的

形貌图,沉积的Li都可能长成枝晶,并导致不可逆的容量衰减甚至内部短路。在以石墨为负极的锂离子电池充电过程中,锂离子通过电解质转移到负极表面,锂离子嵌入石墨颗粒是首选的反应路径。这是由于与 Li^+/Li 沉积电位(低于0 V)相比,Li在石墨中的插入电位在0.01~0.2 V 更高^[40]。然而,考虑到锂离子电池的充电过程是一个动态的过程,特别是在高倍率条件下,电池内部发生极化现象(即欧姆压降、电荷转移等造成的过电位),为锂沉积提供了合适的条件。因此,在理论上,当平衡电位和过电位之和相对于 Li^+/Li 变为负值时,就会发生锂沉积^[41]。

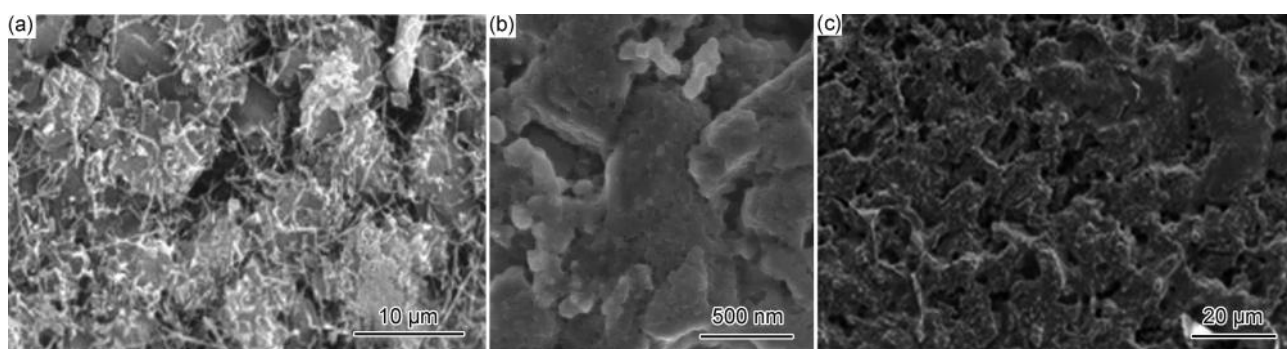


图6 负极表面锂沉积SEM形貌图

(a)石墨^[37];(b)钛酸锂^[38];(c)硅^[39]

Fig. 6 SEM images of lithium deposition on the anode surface

(a)graphite^[37];(b)lithium titanate^[38];(c)silicon^[39]

Waldmann等^[42]认为锂沉积的老化机制体现为沉积的锂金属可以与电解质反应形成SEI膜,导致锂传输通道堵塞,从而降低负极电化学反应动力学,进一步增加锂沉积的倾向。此外,少量锂枝晶在后续循环过程中可以发生溶解,锂枝晶底部完全溶解后,剩余未溶解的锂被称为“死锂”,造成活性锂的不可逆损耗。石墨电极在表面会形成SEI锂化层,当过度锂化发生时,开始在石墨表面形成金属锂薄层,以保证石墨与电解质的电接触。但此时金属锂会与电解液发生副反应,形成新的SEI膜,并伴随着活性锂的损耗。在锂脱出的过程中,一部分金属锂会可逆的溶解,而剩余的金属锂称为不可逆锂。随着脱出过程的持续,不可逆锂与石墨电极的电接触变差,最终形成死锂,加速了活性锂的损耗。Kabir等^[43]发现电池老化后期,析锂现象会更加频繁出现,从而导致电池容量衰减,原因主要是随着SEI膜生成,电极材料的空隙减小,负极处电解质电位梯度增加,出现析锂情况的概率也随之增加。因此在充放电过程中,这部分析出的锂无法参与反应过程,导致活性锂消耗过快。

2 改善锂离子电池性能的途径

2.1 负极材料结构设计与SEI膜稳定性

2.1.1 结构设计

如前所述,负极材料在循环过程中的体积变化普遍很大,造成负极材料损坏和SEI膜破坏。因此,改善负极材料性能的首要方法是减小负极材料在循环过程中的体积变化和结构破坏。相较于微米颗粒,纳米尺寸颗粒不易断裂,有利于避免负极材料的结构破坏,阻止电解液的渗入^[18]。然而,纳米颗粒存在团聚倾向大、导电性差的问题。目前,常采用颗粒表面包覆^[44]、构造多壳结构^[45]和形成 Li^+ 通道等结构设计方法提高纳米负极材料的性能。这些方法均可以有效减小反复脱嵌锂过程的体积变化,保持SEI膜和电极结构的稳定,同时可以提高颗粒导电性、缩短锂离子传输路径、提高倍率性能。

从表2^[46-53]电化学性能测试结果来看,3类结构设计的负极材料均表现出优异的比容量和容量保持率,这种性能优势主要归因于其结构设计为活性颗粒在充放电过程中的体积膨胀提供了有效的缓冲空间,同时抑制了颗粒团聚并改善了导电网络。值得注意的

是,包覆结构电极较核壳结构展现出更长的循环寿命,这表明材料表面的韧性包覆层能够有效缓解锂离子反复脱嵌产生的内应力,从而显著降低活性颗粒的结构损伤。

表 2 负极材料结构设计形貌和容量
Table 2 Designed morphology and capacity of anode materials

Morphology	Material	Structure	Capacity*/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention**/%
Core-shell structure	NiCo ₂ -V ₂ O ₈ ^[46]	Co-V precursor	1250	46
		Double shell NiCo ₂ V ₂ O ₈	1500	123
	NiO ^[47]	Single-shell NiO fiber	823	62
		Multi-shell NiO fiber	879	87
	TMOs ^[48]	Dense TMOs	1050	20.8
		Multi-shell TMOs sphere	1520	66
	Sb ^[49]	Dense Sb	400	0
		Core-shell Sb@C	600	76
Coating structure	MnO ^[50]	Dense MnO	450	42
		C-coated MnO@Mn ₃ O ₄	750	107
	Fe ₃ O ₄ ^[51]	C-coated Fe ₃ O ₄ @N-C	1726	98.4
Array structure	Co ₃ O ₄ ^[52]	Dense Co ₃ O ₄	750	87
		Co ₃ O ₄ array	1230	
	MoS ₂ ^[53]	MoS ₂ array	1297	84

Note:* represents 0.2 A/g; ** represents 250 cycles

Luo等^[48]通过调整反应金属离子浓度,精确控制TMOs微球壳层数;Sun等^[47]通过调节过渡金属(TM)阳离子的吸附来控制NiO中空纤维壳层数,上述多壳层结构可以缓解体积膨胀、实现结构稳定化,同时提高负极材料与电解液的接触效率。然而,壳层数也不是越多电化学性能越好,例如,Sun等^[47]发现三层壳NiO纤维性能最好,Luo等^[48]制备的TMOs微球在四层时电化学性能最佳。其原因是:壳数较少时,电极材料与电解液接触面积小、离子扩散距离较长,因此电化学性能较差;壳数增加时,电极材料与电解液接触面积增大,离子扩散距离缩短,电化学性能提升;而当壳数过多时,离子扩散不充分,同时导致内阻增大、电化学性能衰减。

目前,与构建核壳结构相关的文章中大部分只提及质量密度却未提及体积密度,而在应用中往往体积密度更有意义。多壳层结构实现了提高多壳层材料体积能量密度的目的。Jiang等^[54]在多壳层结构基础上,通过模板法合成了碳纳米头盔结构的NiO/CNH负极,进一步提高了体积能量密度。

可见,负极材料的结构设计对于电化学性能的提升具有重要意义。

2.1.2 SEI膜稳定性控制

SEI膜作为隔绝负极与电解液的介质,对于抑制副反应、增加负极强度、维护结构稳定性具有重要意义。20世纪70年代末Peled提出SEI膜模型以来^[55],

由于SEI膜的化学成分受电解液成分、温度、倍率等因素影响而多变,并且结构复杂,目前对其性质、结构演化机理依然有诸多疑惑。大量研究表明电解液成分与电极性能有着千丝万缕的关系^[56],提升电池性能不应仅从电极材料与结构着手,电解液设计同样重要。电解液一般由有机溶剂、锂盐和添加剂组成;尽管添加剂质量分数一般小于5%,但对SEI膜的成分与性质具有很大的影响。

成膜添加剂优先在电极表面发生氧化还原反应,促进生成致密、稳定的SEI膜^[57-58]。此外,成膜添加剂需要具有较高的还原电势,在锂离子嵌入负极之前被还原形成钝化膜,从而抑制电解液分解。VC是最常用的成膜添加剂,其分子中含有环内双键以及醚键,使得分子具有较高的能量,可以吸收电子在负极上优先反应^[59-60]。Pritzl等^[59]发现VC添加量与钝化膜的形成顺序具有相关性,VC添加质量分数为0.09%时优先在正极形成SEI钝化膜;质量分数为0.17%~2%时,优先在负极形成SEI膜。Deshpande等^[61]证明VC成膜添加剂可有效地提高NMC333的库仑效率和容量保持率,说明VC可促进SEI膜的形成。然而VC在高温下的电化学性能及安全性较差^[62]。另一种常用的方法是利用阻燃添加剂提高VC的安全性。此外,单一添加剂不能满足性能要求时,还可以利用多元添加剂(如锂盐添加剂),目前最常用的锂盐是LiPF₆。LiPF₆在SEI膜的形成过程中至关重要^[60,63],但是

LiPF₆热稳定性差、易分解形成HF,因此常与LiBF₄、LiBOB、LiODFB和LiP₂OF₂等热稳定性高的锂盐添加剂共同使用,多种添加剂共用是未来重要的发展方向。

2.2 正极材料离子掺杂和表面包覆

如前 1.2 节所述,正极材料容量衰减有 2 方面原因:颗粒损伤以及产气现象。充放电过程中的晶格应变是正极颗粒损伤和产气的根本原因。因此,解决正极材料性能衰减问题需要基于晶格应变设计,利用离子掺杂与颗粒表面包覆等方法。

2.2.1 离子掺杂

离子掺杂对不同结构正极材料的优化方式不同。对于以LFP为代表的橄榄石晶体结构,掺杂离子位点为本体结构的离子位点,包括Li位和Fe位^[64]。Li位掺杂原子一般是半径更大的Na、K等原子,有利于降低Li—O键结合强度并增大锂层间距。Shin等^[65]通过Na掺杂提高了正极材料的导电性和Li⁺扩散速率,减小了正极的极化电压,有效增强了正极材料的循环性能和倍率能力。Fe位掺杂离子一般是等价或异价的金属离子^[66],掺杂后晶格键长普遍减小(表3),引起晶胞体积收缩却可以扩大Li⁺扩散通道,但过量掺杂会引发晶格畸变,并阻碍Li⁺扩散^[67]。

层状结构正极材料同样可分为Li位、TM位以及O位掺杂^[68-69]。Li位掺杂原子改变层状结构层间距的

表3 掺杂离子对LFP中Li—O和Fe—O键长的影响

Table 3 Effect of doped ions on Li—O and Fe—O bond length in LFP

Doped ion	Ion diameter/nm	Li—O bond length/nm	Fe—O bond length/nm
Un-doped		0. 21492	0. 21793
Al ³⁺	0. 0535	0. 21560	0. 21774
Ti ⁴⁺	0. 0605	0. 21582	0. 21751
V ³⁺	0. 0610	0. 21581	0. 21748
Ni ²⁺	0. 0690	0. 21578	0. 21550
Mg ²⁺	0. 0720	0. 21530	0. 21714

效果相较于橄榄石结构更加明显。Tao等^[70]发现适量的较大半径碱金属离子取代Li位后,降低了Li⁺和Ni²⁺的混排,同时增大了层间距并拓宽Li⁺的扩散通道,因此可提高倍率性能(见表4^[7,70-75])。而TM位和O位的原子掺杂更加多样化,例如Zr^[76]、Mg^[77]、Al^[14]、Cr^[78]、Ti^[79]、Co^[80]等替换TM位原子或用F替换O位原子^[81]。如表4所示,这些原子的掺杂通过提高晶格键能,抑制了过渡金属向Li⁺层迁移发生的层状结构向尖晶石结构相变,从而阻止了充放电过程中正极颗粒的开裂和产气^[70,72,74,82]。而对表4中不同掺杂位点性能的比较可知K⁺、Al³⁺、F⁻对Li位、TM位以及O位的共掺杂有望实现最高的循环稳定性。

表4 离子化合价(B)和半径(D)对层状正极材料倍率(C)、循环次数(N)和容量保持率(R)的影响

Table 4 Effects of valence (B) and radius (D) of doped ions on electrical properties of layered cathode materials with rate performance (C), cycle times (N), and capacity retention (R)

Site	B	D/nm	C-rate	N/cycle	R/%	Ref.
Un-doped			1. 0	100	71. 9	
Li site	Na ⁺	0. 103	0. 1	50	98. 45	[7, 70]
	K ⁺	0. 137	0. 1	50	99. 74	[70]
	Rb ³⁺	0. 152	0. 1	50	98. 1	[70]
M site	Ti ⁴⁺	0. 6	0. 1	100	86. 4	[71]
	Mg ²⁺	0. 07	0. 5	100	84. 9	[72]
	Al ³⁺	0. 182	5. 0	100	87. 5	[73]
O site	S ²⁻	0. 184	1. 0	100	70. 4	[74]
	F ⁻	0. 133	1. 0	100	97. 1	[75]

2.2.2 表面包覆

通常情况下,正极材料在充电循环时也会在电极表面形成类似于负极表面的SEI膜结构,但与负极SEI膜相比对电池性能影响很小,目前为止研究还较少。正极SEI膜一般分为无机盐和有机锂盐复合物,可以隔离电极与电解液,起到保护电极的作用,同时可以增加离子嵌入和脱出电极的阻抗,降低倍率性能并造成容量衰减。正极表面包覆可以隔绝正极与电

解液的直接接触,抑制SEI膜的形成、过渡金属离子溶解与正极产气,同时还可以增加结构的稳定性、缓解相变内应力、增加界面处电荷和离子的转移速率。因此,在正极颗粒表面包覆合适的涂层是十分必要的。

无论晶体结构如何,所有正极材料在充放电过程中都会与电解质接触,并在表面发生降解或相变。因此,对正极材料进行表面包覆处理有利于限制其与电解质的不利副反应,同时优化界面的离子/电子扩散

现象以及提高界面结构的稳定性。根据涂层材料性质与涂覆工艺,正极材料的包覆涂层可分为3种形态:均匀薄涂层、非均匀厚涂层和岛状涂层^[83]。均匀薄涂层的制备技术包括原子层沉积(ALD)、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD)和磁控溅射等^[82],其特点是涂层薄且均匀、能够完全覆盖正极颗粒表面,从而有效抑制界面接触导致的不利副反应,最终实现电池循环性能和倍率性能的提升。而厚涂层可使用干磨法、溶胶凝胶、共沉淀等工艺制得。其中,干磨法最具可行性,成本效益最好,涉及以下步骤:使用球磨等技术混合正极材料和涂层材料,制备前驱体^[84]→涂覆→热处理。但是干磨法很难实现均匀涂覆,形成的涂层多为非均匀状,部分电极表面裸露,无法得到保护从而易形成裂纹。共沉淀、溶胶凝胶、水热等湿化学路线制备的涂层同样多为岛状^[82]。Han等^[85]分别利

用ALD和湿化学法在NMC532电极上沉积 Al_2O_3 涂层,发现ALD涂层样品比湿化学涂层样品表现出更高的容量和更低的阻抗。

表5^[86-97]总结了涂层材料种类对电化学性能的影响。正极材料表面包覆后电池的容量保持率普遍提高;然而初始容量在包覆前后仅有小幅度的提升,这与包覆材料隔绝正极与电解液的接触、减少活性锂消耗并形成SEI膜有关。仅从表中的数据来看,电极材料包覆后容量保持率提升最小^[91-94],而导电聚合物提升最大^[95-97],这是由于电极材料难以形成薄而均匀的包覆层,而导电聚合物可以形成薄而均匀的包覆层,虽然两种材料均有优异的电导率,但是包覆后正极材料的电化学性能差异明显。因此,正极材料包覆不能仅关注包覆材料的电学性能,还要考虑其包覆后正极材料的电化学性能。

表 5 涂层材料种类对电化学性能的影响

Table 5 Influence of coating materials on electrochemical properties

Coating	Coating	Cathode material	Capacity→capacity/(mAh·g ⁻¹), retention/%, discharge rate/cycle		Ref.
			Before coating	After coating	
Oxide	MgO	LiCoO ₂	148→111, 74.5, —/60	156→132, 65, —/60	[86]
	SiO ₂	NMC811	187→130, 69.7, 2 C/300	185→160, 85.68, 1 C/300	[87]
	Al ₂ O ₃	Li _{1.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13} O ₂	252→231, 92.4, 0.03 C/30	273→257, 94.83, 0.05 C/3	[88]
	TiO ₂	LiMn ₂ O ₄	101→39, 38.62, 0.5 C/100	102→84, 81.31, 0.5 C/100	[89]
Phosphate	Li ₃ PO ₄	NMC811	198→138, 71.54, 1 C/100	192→173, 88.06, 1 C/100	[90]
	FePO ₄	LiNi _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	156→121, 76.82, 1 C/100	162→136, 85.34, 1 C/100	[91]
Electrode material	LiFePO ₄	NMC811	197→133, 65.3, 1 C/100	192→175, 82.54, 1 C/100	[92]
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	NMC811	144→53, 36.4, 1 C/170	161→122, 76.68, 1 C/170	[93]
Conductive polymer	Polypyrrene	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	120→99, 81.58, 1 C/300	126→121, 90.54, 1 C/300	[94]
	PEDOT	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	117→105, 70, 0.1 C/40	128→129, 97.66, 0.1 C/40	[95]
Ionic conductor	LiZrO ₃	NCM811	184→91, 49.22, 1 C/200	180→161, 89, 1 C/200	[96]
	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	LiMn _{1.95} Ni _{0.05} O _{3.98} F _{0.02}	107→83, 76.34, 1 C/100	119→104, 86.81, 1 C/100	[97]

离子掺杂通过在电极结构中添加原子,改变原子间相互作用力,阻止相变和析氧反应的发生,通过不同尺寸原子的掺杂可增大锂层的空间,扩展了锂离子的扩散路径。而表面包覆涂层可以增强正极材料的离子/电子导电性和稳定性。相对而言,均匀薄涂层在抑制界面副反应的基础上实现了活性材料含量的最大化,以此提升了电池循环性能和倍率性能。未来需要在可重复性、电池测试条件的规范性、制备工艺的低成本化及安全性等方面对掺杂/包覆改性进行系统性的研究。此外,仍然需要对活性锂消耗及改性的内在机理进行系统的研究和分析,揭示高充放电比容量、循环稳定等电化学行为与掺杂/包覆改性之间的关系,以此满足电动汽车和固定式储能产业对高性能、长寿命锂离子电池的需求。

3 结束语

本文综述了锂离子电池性能衰减的原因,并给出了相应的解决途径。

(1)锂离子电池循环过程中正极材料相变引起材料体积变化,诱发正极材料产生微裂纹;电解液渗入微裂纹,在正极颗粒内部形成钝化膜并增加电极的阻抗,减少电池的容量;正极材料相变后结构稳定性降低,引发分解产气,引起电池肿胀并影响SEI膜的成分。上述正极材料的损伤和产气导致锂离子电池性能衰减。

(2)锂离子电池循环过程中负极材料表面SEI膜的破裂与修复会消耗活性锂并增加电池内阻;锂枝晶的形成导致部分未溶解“死锂”,造成活性锂的不可逆

损失。由此导致的负极活性锂消耗是电池性能衰减的另一原因。

(3)减小正极材料性能衰减可以采用离子掺杂和表面包覆的方法。离子掺杂可以抑制不利相变,减小体积变化,并抑制产气现象;表面包覆可以提高颗粒强度,同时防止电解液与电极材料的直接接触。

(4)负极材料同样具有体积变化带来的结构衰退问题,但是负极材料普遍结构更稳定。循环中负极表面可以形成SEI保护膜,提升负极材料性能的关键是抑制体积变化导致的SEI膜破裂问题,目前方法聚焦于负极材料的结构设计以及表面包覆。

(5)在电解液中添加成膜添加剂,可以利用添加剂优先在电极表面发生氧化还原反应的特点,促进生成致密、稳定的SEI膜。

基于锂离子电池工作原理以及目前对于性能衰减现象和机理的研究工作,未来需要在设计正极材料离子掺杂成分、正极材料包覆技术和SEI膜演化过程与机理等方面开展研究工作,进一步解决锂离子电池性能衰减的问题,主要包括以下3方面途径:

(1)离子掺杂是改善正极性能的主要手段,目前研究多为单原子掺杂,对性能提升有限;部分研究涉猎了多元掺杂,但是对于多种掺杂原子的最优掺杂比例研究较少,已有成果已经说明多元掺杂对于正极材料性能提升的巨大潜力,因此进一步发展多元掺杂,寻找最佳掺杂原子比例,是未来的重要研究方向。

(2)目前已有多种材料包覆技术,但是现有工艺难以实现均匀且薄的包覆,因此需要进一步发展包覆技术,探索包覆新工艺,从而打破性能优良的包覆材料无法充分发挥其性能的现状。

(3)SEI膜结构与成分演化具有复杂性,为电解液成分优化设计增添了困难,尽管通过结构设计可以在一定程度上解决电极体积变化对SEI膜稳定性的影响,但是不可避免地降低电池体积能量。通过设计电解液成分,获得更加稳定、性能更佳的SEI膜是解决负极性能衰减问题的重要方向。

参考文献

- [1] 宋永华, 阳岳希, 胡泽春. 电动汽车电池的现状与发展趋势[J]. 电网技术, 2011, 35(4): 1-7.
SONG Y H, YANG Y X, HU Z H. Current situation and development trend of electric vehicle battery [J]. Power Grid Technology, 2011, 35(4): 1-7.
- [2] 孙逢春, 何洪文, 陈勇. 镍氢电池充放电特征研究[J]. 汽车技术, 2001(6): 6-8.
SUN F C, HE H W, CHEN Y. Study on charging and discharging characteristics of nickel-metal hydride batteries [J]. Automotive Technology, 2001(6): 6-8.
- [3] 张保国. 如何看待铅污染和铅酸蓄电池产业的发展[J]. 电动自行车, 2011(10): 5-8.
ZHANG B G. How to view lead pollution and the development of lead-acid battery industry [J]. Electric Bicycle, 2011(10): 5-8.
- [4] 闫金定. 锂离子电池发展现状及前景分析[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2767-2775.
YAN J D. Development status and prospect analysis of lithium-ion batteries [J]. Acta Aeronautica Sinica, 2014, 35(10): 2767-2775.
- [5] 李敏, 阮晓莉. 锂电池衰减机制与健康状态评估方法概述[J]. 东方电气评论, 2020, 34(4): 18-23.
LI M, RUAN X L. Overview of attenuation mechanism and health status evaluation method of lithium battery [J]. Dongfang Electric Review, 2020, 34(4): 18-23.
- [6] 刘璐, 王红蕾, 张志刚. 锂离子电池的工作原理及其主要材料[J]. 科技信息, 2009(23): 454-484.
LIU L, WANG H L, ZHANG Z G. The working principle and main materials of lithium-ion battery [J]. Science and Technology Information, 2009(23): 454-484.
- [7] 王绥军. 基于负极界面副反应的锂离子电池性能实效研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
WANG S J. Research on the performance effectiveness of lithium-ion batteries based on side reactions at the negative electrode interface [D]. Tianjing: Tianjing University, 2020.
- [8] YANG L, YANG K, ZHENG J, et al. Harnessing the surface structure to enable high-performance cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(14): 4667-4680.
- [9] STALLARD J C, WHEATCROFT L, BOOTH S G, et al. Mechanical properties of cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Joule, 2022, 6(5): 984-1007.
- [10] 李丽娟, 朱振东, 代娟. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 相变对比[J]. 电化学, 2021, 27(4): 405-412.
LI L J, ZHU Z D, DAI J. Phase transition comparison of lithium ion battery cathode material $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ [J]. Journal of Electrochemistry, 2021, 27(4): 405-412.
- [11] 阴启昊, 高波, 尹俊太. 锂离子电池正极材料改性研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 99-112.
YIN Q H, GAO B, YIN J T. Research progress of lithium ion battery cathode material modification [J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 99-112.
- [12] ZHANG X L, HU G R, PENG Z L. Preparation and effects of W-doping on electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery [J]. Battery Bimonthly, 2013, 20(5): 1151-1155.
- [13] 赵新兵, 谢健. 新型锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. 机械工程学报, 2007, 20(1): 69-76.
ZHAO X B, XIE J. Research progress of LiFePO_4 , a new cathode material for lithium-ion batteries [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2007, 20(1): 69-76.
- [14] 张男杰. 高压钴酸锂的失效分析与改性研究[D]. 北京: 中国科学院物理研究所, 2018.
ZHANG N J. Failure analysis and modification research of high-

- voltage lithium cobalt oxide[D]. Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [15] 孙顺. 磷酸铁锂电池循环性能衰减规律及加速寿命试验的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- SUN S. Research on the attenuation law of cycle performance and accelerated life test of lithium iron phosphate batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [16] 栗志展, 秦金磊, 梁嘉宁. 高镍三元层状锂离子电池正极材料: 研究进展、挑战及改善策略[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2900-2920.
- LI Z Z, QIN J L, LIANG J N. High nickel ternary layered cathode materials for lithium-ion batteries: research progress, challenges and improvement strategies [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2900-2920.
- [17] XU C, REEVES P J, JACQUET Q, et al. Phase behavior during electrochemical cycling of Ni-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(7): 2003404.
- [18] NORMAN A F, JOE C S, LAURA W, et al. Mechanical properties of cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Joule, 2022, 5: 987-1007.
- [19] LIU X H, ZHONG L, ZHANG L Q, et al. Lithium fiber growth on the anode in a nanowire lithium ion battery during charging[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98: 123113.
- [20] 张田丽, 王春梅, 宋子会. 锂离子电池石墨负极材料的改性研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 35(5): 5-10.
- ZHANG T L, WANG C M, SONG Z H. Research progress on modification of graphite anode materials for lithium-ion batteries [J]. Modern Technical Ceramics, 2014, 35(5): 5-10.
- [21] 任建国, 王科, 何向明. 锂离子电池合金负极材料的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 597-603.
- REN J G, WANG K, HE X M. Research progress of anode materials for lithium ion batteries [J]. Advances in Chemistry, 2005, 17(4): 597-603.
- [22] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growth appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(16): 2100046.
- [23] MEI W, JIANG L, LIANG C, et al. Understanding of Li-plating on graphite electrode: detection, quantification and mechanism revelation[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 209-221.
- [24] HOSSAIN M M, SHIMA H, LEE I. *In situ* preparation of graphene-ZnO composite for enhanced graphite exfoliation and graphene-nylon-6 composite films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(27): 45034.
- [25] 刘勇. 锂离子电池高荷电状态下存储老化机理及延寿研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
- LIU Y. Research on the storage aging mechanism and lifespan extension of lithium-ion batteries under high charge state[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2018.
- [26] FAN X L, WANG C S. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: progress and perspectives [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(18): 10486.
- [27] 王澎, 窦悦珊, 赵星. 高镍三元锂离子电池衰减机制研究展望[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2022, 44(3): 29-43.
- WANG P, DOU Y S, ZHAO X. Research prospect of attenuation mechanism of high-nickel ternary lithium-ion battery [J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2022, 44(3): 29-43.
- [28] PARK N Y, PARK G T, KIM S B, et al. Degradation mechanism of Ni-rich cathode materials: focusing on particle interior [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(7): 2362-2369.
- [29] NAMKOONG B, PARK N Y, PARK G T, et al. High-energy Ni-rich cathode materials for long-range and long-life electric vehicles[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(21): 2200615.
- [30] LIU H, WOLFMAN M, KARKI K, et al. Intergranular cracking as a major cause of long-term capacity fading of layered cathodes[J]. Nano Letters, 2017, 17(6): 3452-3457.
- [31] LIU T, LIU J, LI L. Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode[J]. Nature, 2022, 606(7913): 305-312.
- [32] RINKEL B L D, VIVEK J P, GARCIA A N. Two electrolyte decomposition pathways at nickel-rich cathode surfaces in lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15: 3416-3438.
- [33] 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J]. 化学进展, 2018, 30(1): 51-72.
- CHENG X B, ZHANG Q. Mechanism and inhibition methods of dendrite growth of lithium metal [J]. Advances in Chemistry, 2018, 30(1): 51-72.
- [34] 黄杰, 凌仕刚, 王雪龙. 锂离子电池基础科学问题(XIV)——计算方法[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(2): 215-230.
- HUANG J, LING S G, WANG X L. Lithium ion battery basic scientific problems (XIV) - calculation method [J]. Energy Storage Science and Technology, 2015, 4(2): 215-230.
- [35] 赵旭, 梁丹莹, 张聪惠. 去合金化制备纳米片阵列和纳米球颗粒多孔锡[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(10): 3670-3676.
- ZHAO X, LIANG D Y, ZHANG C H. Preparation of nanoparticle array and nanoparticle porous tin by dealloying [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(10): 3670-3676.
- [36] 万文博, 蒲薇华. 锂硫电池最新研究进展[J]. 化学进展, 2013, 25(11): 1830-1841.
- WAN W B, PU W H. Recent advances in lithium-sulfur batteries [J]. Advances in Chemistry, 2013, 25(11): 1830-1841.
- [37] HONBO H, TAKEI K, ISHII Y, et al. Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 337-343.
- [38] HA Y, HARVEY S P, TEETER G, et al. Nonpassivated silicon anode surface [J]. Energy Storage Materials, 2021, 38(1): 581-590.
- [39] RICHTER K, WALDMANN T, PAUL N, et al. Low-temperature charging and aging mechanisms of Si/C composite anodes in Li-ion batteries: an operando neutron scattering study [J]. ChemSusChem, 2020, 13(3): 529-538.
- [40] WU H, ZHUO D, KONG D, et al. Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 5193.
- [41] HEIN S, LATZ A. Influence of local lithium metal deposition in

- 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 201:354-365.
- [42] WALDMANN T, HOGG B I, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells-a review[J]. *Journal of Power Sources*, 2018,384:107-124.
- [43] KABIR M M, DEMIROCAK D E. Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review[J]. *Journal of Energy Research*, 2017,41(14):1963-1972.
- [44] 刘虹,戴海,耿盼盼.剥离石墨烯在锂离子电池负极材料中的研究进展[J]. *江西化工*, 2022,38(1):71-74.
- LIU H, DAI H, GENG P P. Research progress of stripped graphene in lithium ion battery anode materials [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2022,38(1):71-74.
- [45] ZHU G, WANG L, LIN H, et al. Walnut-like multicore-shell MnO encapsulated nitrogen-rich carbon nanocapsules as anode material for long-cycling and soft-packed lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(18):1800003.
- [46] LU Y, NAI J, LOU X. Formation of $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ yolk-double shell spheres with enhanced lithium storage properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018,57(11):2899-2903.
- [47] SUN J, LV C, LV F, et al. Tuning the shell number of multi-shelled metal oxide hollow fibers for optimized lithium-ion storage [J]. *ACS Nano*, 2017,11(6):6186-6193.
- [48] LUO D, DENG Y P, WANG X, et al. Tuning shell numbers of transition metal oxide hollow microspheres toward durable and superior lithium storage [J]. *ACS Nano*, 2017, 11 (11) : 11521-11530.
- [49] SONG J, YAN P, LUO L, et al. Yolk-shell structured Sb@C anodes for high energy Na-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 40(2):504-511.
- [50] CHU Y, GUO L, XI B, et al. Embedding $\text{MnO}@\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanoparticles in an N-doped-carbon framework derived from mn-organic clusters for efficient lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2018,30(6):1704244.
- [51] LIU B, ZHANG Q, JIN Z, et al. Uniform pomegranate-like nanoclusters organized by ultrafine transition metal oxide@nitrogen-doped carbon subunits with enhanced lithium storage properties [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8 (7) : 1702347.
- [52] YAN C, LV C, ZHU Y, et al. Engineering 2D nanofluidic Li-ion transport channels for superior electrochemical energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2017,29(46):1703909.
- [53] WANG G, ZHANG J, YANG S, et al. Vertically aligned MoS_2 nanosheets patterned on electrochemically exfoliated graphene for high-performance lithium and sodium storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018,8(8):1702254.
- [54] JIANG Q, YANG C C, JING W T, et al. Synthesis of open helmet-like carbon skeletons for application in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 9 (6) : 3877-3883.
- [55] 黄彦瑜. 锂电池发展简史[J]. *物理*, 2007,36(8):643-651.
- HUANG Y Y. A brief history of lithium battery development [J]. *Physics*, 2007,36(8):643-651.
- [56] 袁中直,周震涛,李伟善. 电解液组成对锂离子电池碳负极 SEI 膜性能的影响[J]. *电池*, 2002,36(6):354-357.
- YUAN Z Z, ZHOU Z T, LI W S. Effect of electrolyte composition on properties of SEI film of carbon negative electrode of lithium ion Battery [J]. *Chinese Journal of Batteries*, 2002, 36 (6):354-357.
- [57] 唐子威,侯旭,裴波. 锂离子电池电解液研究进展[J]. *船电技术*, 2017,37(6):14-15.
- TANG Z W, HOU X, PEI B. Research progress of lithium-ion battery electrolyte [J]. *Marine Electric Technology*, 2017, 37 (6):14-15.
- [58] 高鹏飞,杨军. 锂离子电池硅基复合负极材料的制备及电化学研究[J]. *化学进展*, 2011,23(增刊1):264-271.
- GAO P F, YANG J. Preparation and electrochemical study of silicon based composite anode materials for lithium ion batteries [J]. *Advances in Chemistry*, 2011,23(Suppl 1):264-271.
- [59] PRITZL D, SOLCHENBACH S, WETJEN M, et al. Morphological changes of silicon nanoparticles and the influence of cutoff potentials in silicon-graphite electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017,164(12):A2625.
- [60] LIU G, CAO Z, WANG P, et al. Switching electrolyte interfacial model to engineer solid electrolyte interface for fast charging and wide-temperature lithium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2022,9:2201893.
- [61] DESHPANDE R D, RIDGWAY P, FU Y, et al. The limited effect of VC in graphite/NMC cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015,162(3):A330.
- [62] MING J, CAO Z, WU Y, et al. New insight on the role of electrolyte additives in rechargeable lithium ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2019,4(11):2613-2622.
- [63] 徐前进,徐金钢,田朋. 氧化铝包覆锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2022, 55(1):46-55.
- XU Q J, XU J G, TIAN P. Research progress of alumina coated cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 55(1):46-55.
- [64] 赵群芳,欧阳全胜,蒋光辉. 锂离子电池 LiFePO_4 正极材料的掺杂改性研究进展[J]. *湖南有色金属*, 2019,35(5):40-43.
- ZHAO Q F, OUYANG Q S, JIANG G H. Research progress on doping modification of LiFePO_4 cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2019,35(5):40-43.
- [65] SHIN J H, BASAK P, KERR J B. Rechargeable Li/ LiFePO_4 cells using N-methyl-N-butyl pyrrolidinium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide-LiTFSI electrolyte incorporating polymer additives[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 54:410-414.
- [66] 王恩通,刘根庆,任引哲. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 在 Fe 位掺杂的研究进展[J]. *化学研究*, 2007,18(1):93-97.
- WANG E T, LIU G Q, REN Y Z. Research progress of lithium ion battery cathode material LiFePO_4 doped in Fe position [J]. *Chemical Research*, 2007,18(1):93-97.
- [67] 张培新,文衍宣,刘剑洪. 化学沉淀法制备掺杂磷酸铁锂的结构和性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007,36(6):954-958.
- ZHANG P X, WEN Y X, LIU J H. Study on structure and properties of doped lithium iron phosphate prepared by chemical pre-

- precipitation method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(6):954-958.
- [68] 吴彩云, 冯传启, 张朝峰. 层状镍钴锰酸锂三元正极材料的研究进展[J]. 电池, 2022, 52(1):3-7.
- WU C Y, FENG C Q, ZHANG C F. Research progress of layered lithium nickel-cobalt-manganate ternary cathode materials [J]. Chinese Journal of Batteries, 2022, 52(1):3-7.
- [69] 陈宇方, 李宇杰, 郑春满. 富锂层状氧化物正极材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2017, 32(8):792-800.
- CHEN Y F, LI Y J, ZHENG C M. Research progress of lithium rich layered oxide cathode materials [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(8):792-800.
- [70] TAO H E, CHEN L, SU Y, et al. The effects of alkali metal ions with different ionic radii substituting in Li sites on the electrochemical properties of Ni-rich cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2019, 441:227195.
- [71] XIAO B, LIU H, LIU J, et al. Nanoscale manipulation of spinel lithium nickel manganese oxide surface by multisite Ti occupation as high-performance cathode [J]. Advanced Materials, 2017, 29(47):1703764.
- [72] BAI X, WEI A, HE R, et al. The structural and electrochemical performance of Mg-doped $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared by a solid state method [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 858:113771.
- [73] 钟盛文, 钟凤娣, 张骞. 锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成与掺杂 Al 的性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(4):11-16.
- ZHONG S W, ZHONG F D, ZHANG Q. Synthesis of lithium ion cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ and properties of doped Al [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(4):11-16.
- [74] XIE Z, ZHANG Y, MIN X, et al. One-step bulk and surface co-modification of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material towards excellent long-term cyclability [J]. Electrochimica Acta, 2021, 379:138124.
- [75] LI X, XIE Z, LIU W, et al. Effects of fluorine doping on structure, surface chemistry, and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [J]. Electrochimica Acta, 2015, 174:1122.
- [76] 赵红远, 刘兴泉, 张峥. 碳纳米管改性对 LiMn_2O_4 倍率及高温电化学性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(6):33-37.
- ZHAO H Y, LIU X Q, ZHANG Z. Effect of carbon nanotube modification on the magnification and high temperature electrochemical properties of LiMn_2O_4 [J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(6):33-37.
- [77] 张建茹. 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的制备及 Mg/Ti 掺杂改性研究[D]. 西宁:青海师范大学, 2022.
- ZHANG J R. Preparation of high-nickel ternary cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ and research on Mg/Ti doping modification [D]. Xining: Qinghai Normal University, 2022.
- [78] 马臻, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(Ⅶ)——正极材料[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(1):53-65.
- MA C, LV Y C, LI H. Basic science problems of lithium-ion battery (Ⅶ)-cathode materials [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(1):53-65.
- [79] XIAO B, LIU H, LIU J, et al. Nanoscale manipulation of spinel lithium nickel manganese oxide surface by multisite Ti occupation as high-performance cathode [J]. Advanced Materials, 2017, 29(47):1703764.
- [80] 王敏, 吴智远. 掺杂少量 Co 对 $\text{Li}(\text{Li}(1/9)\text{Ni}(1/3)\text{Mn}(5/9))\text{O}_2$ 电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2005, 29(10):19-22.
- WANG M, WU Z Y. Effect of doping a small amount of Co on electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Li}(1/9)\text{Ni}(1/3)\text{Mn}(5/9)\text{O}_2$ [J]. Power Supply Technology, 2005, 29(10):19-22.
- [81] VANAPHUTI P, BAI J, MA L, et al. Unraveling Na and F coupling effects in stabilizing Li, Mn-rich layered oxide cathodes *via* local ordering modification [J]. Energy Storage Materials, 2020, 31:459-469.
- [82] AHALIABADEH Z, KONG X, FEDOROVSKAYA E, et al. Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials [J]. Journal of Power Sources, 2022, 540:231633.
- [83] HEISKANEN S K, LASZCZYNSKI N, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(10):100519.
- [84] BROW R, DONAKOWSKI A, MESNIER A, et al. Mechanical pulverization of Co-free nickel-rich cathodes for improved high-voltage cycling of lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(6):6996-7005.
- [85] HAN B, KEY B, LIPTON A S, et al. Influence of coating protocols on alumina-coated cathode material: atomic layer deposition *versus* wet-chemical coating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(15):A3679-A3684.
- [86] SHIM J H, LEE S, PARK S S. Effects of MgO Coating on the structural and electrochemical characteristics of LiCoO_2 as cathode materials for lithium ion battery [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(8):2537-2543.
- [87] LIANG L, HU G, JIANG F, et al. Electrochemical behaviours of SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by a novel modification method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657:570-581.
- [88] LIU W, LI X, XIONG D, et al. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: the effect of Al_2O_3 and LiAlO_2 coatings on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. Nano Energy, 2018, 44:111-120.
- [89] LU J, ZHAN C, WU T, et al. Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganate *via* a nanoscale surface-doping approach [J]. Nature Communications, 2014, 5(1):5693.
- [90] 李敏, 李荣华, 王文继. Li_3PO_4 包覆 LiMn_2O_4 正极材料的结构表征和电化学性能[J]. 化学研究, 2007, 18(4):98-101.
- LI M, LI R H, WANG W J. Structural characterization and electrochemical properties of Li_3PO_4 coated LiMn_2O_4 cathode materials [J]. Chemical Research, 2007, 18(4):98-101.
- [91] XIA S, LI F, CHEN F, et al. Preparation of FePO_4 by liquid-phase method and modification on the surface of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

- cathode material [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731:428-436.
- [92] 刘九鼎, 张宇栋, 刘俊祥. 磷酸锂原位包覆富锂锰基锂离子电池正极材料[J]. 化学学报, 2020, 78(12):1426-1433.
- LIU J D, ZHANG Y D, LIU J X. *In situ* coating of lithium-rich mangan-based lithium ion batteries with lithium phosphate [J]. Acta Chimica Sinica, 2019, 78(12):1426-1433.
- [93] XU Y D, XIANG W, WU Z G, et al. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating [J]. Electrochimica Acta, 2018, 268:358-365.
- [94] DUAN J, LIU Y, TANG X, et al. Improve electrochemical performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ via surface modified by $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ layered materials [J]. Journal of Materials Science, 2020, 31:4336-4344.
- [95] YAN H, ZHANG G, LI Y. Synthesis and characterization of advanced $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanocrystals@conducting polymer PEDOT for high energy lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2017, 393:30-36.
- [96] 蔺佳明, 赵桃林, 王育华. Li_2ZrO_3 包覆锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的制备及其电化学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(3):112-120.
- LIN J M, ZHAO T L, WANG Y H. Preparation and electrochemical properties of Li-ion battery cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ coated with Li_2ZrO_3 [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 48(3):112-120.
- [97] DENG Y, ZHAO S X, XU Y, et al. Effect of the morphology of LiLaZrO solid electrolyte coating on the electrochemical performance of spinel $\text{LiMn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3.98}\text{F}_{0.02}$ cathode materials[J]. Journal of Materials Chemistry:A, 2014, 2:18889.
-
- 收稿日期:**2023-06-08;**录用日期:**2023-08-30
- 通讯作者:** 丰焱(1981—),女,副教授,博士,主要研究方向为智能材料及材料结构表征,联系地址:陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学诚字楼西侧111室(710129),E-mail:yanfeng@nwpu.edu.cn; 熊岳平(1963—),男,教授,博士,主要研究方向为化学电源和固态电化学技术,联系地址:黑龙江省哈尔滨市西大直街92号哈尔滨工业大学明德楼1313室(150001),E-mail:ypxiong@hit.edu.cn
- (本文责编:齐书涵)

引用格式:李雪荣,曹轲,赵喜哲,等.CVD法制备锂离子电池硅碳负极研究进展[J].材料工程,2025,53(7):83-93.

LI Xuerong, CAO Ke, ZHAO Xizhe, et al. Progress in silicon/carbon based negative electrode materials by CVD method for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 83-93.

CVD 法制备锂离子电池硅碳 负极研究进展

Progress in silicon/carbon based negative
electrode materials by CVD method
for Li-ion batteries

李雪荣^{1,2}, 曹轲^{1,2}, 赵喜哲^{1,2}, 王彦君³,
顾广安⁴, 刘见华^{5,6*}, 万 烨^{1,5*}

(1 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471023; 2 硅基材料
制备技术国家工程研究中心, 河南 洛阳 471023; 3 中环领先
半导体科技股份有限公司, 江苏 宜兴 214200; 4 上海晶盟
硅材料有限公司, 上海 201707; 5 中国恩菲工程技术有限
公司, 北京 100038; 6 浙江大学 材料科学与工程学院
硅及先进半导体材料全国重点实验室, 杭州 310027)

LI Xuerong^{1,2}, CAO Ke^{1,2}, ZHAO Xizhe^{1,2}, WANG Yanjun³,
GU Guang'an⁴, LIU Jianhua^{5,6*}, WAN Ye^{1,5*}

(1 China Silicon Corporation Ltd., Luoyang 471023, Henan, China;
2 National Engineering Research Center of Silicon-based Materials
Preparation Technology, Luoyang 471023, Henan, China; 3 Zhonghuan
Advanced Semiconductor Technology Co., Ltd., Yixing 214200, Jiangsu,
China; 4 Shanghai Jingmeng Silicon Materials Co., Ltd., Shanghai 201707,
China; 5 China ENFI Engineering Co., Ltd., Beijing 100038, China; 6 State
Key Lab of Silicon and Advanced Semiconductor Materials,
School of Materials Science and Engineering, Zhejiang
University, Hangzhou 310027, China)

摘要:锂离子电池已成为能源领域不可或缺的重要储能体系。开发具有高能量密度、长寿命、低成本的锂离子电池是当今电池科研领域的一项核心挑战。硅材料有着 $4200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量及低廉的成本,使其成为最有潜力的负极候选材料之一,然而硅在充放电循环中高达近300%的体积膨胀严重阻碍了其商业化进程。迄今为止,硅碳负极材料的制备技术已经历3次迭代。本综述介绍了CVD法在三代硅碳负极材料制备中的应用,并从材料结构设计、实验方法、反应过程机理、材料性能等方面展开讨论。最后,总结了三代硅碳负极材料制备技术的优势及劣势,并对未来高能量密度锂离子电池中硅碳负极的发展趋势进行了展望。

关键词:硅碳复合材料;硅负极;化学气相沉积法;负极材料;锂离子电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000871

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0083-11

Abstract: Lithium-ion batteries have been a crucial and indispensable energy storage system in the energy technology. Developing Li-ion batteries with high energy density, extended cycle life, and cost-effectiveness is a central challenge. Silicon material, distinguished by its impressive theoretical capacity of $4200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and low price, has emerged as a promising candidate for negative electrode material. However, its substantial volume expansion, reaching up to 300% during charging and discharging cycles,

poses a formidable commercial hurdle. To date, three generations of silicon-carbon negative electrode materials have undergone iterative development. This review focuses on three generations of silicon-carbon negative electrode materials fabricated *via* the CVD method. The material structure design, experimental methodologies, reaction mechanisms, and material properties are analyzed. The strengths and weaknesses of these three generations of preparation techniques are summarized, and insights into the future direction of silicon-carbon negative electrodes in Li-ion batteries are provided.

Key words: silicon/carbon composite; silicon-based negative electrode; chemical vapor deposition; negative electrode material; Li-ion battery

近年来,随着电动汽车以及3C电子产品的蓬勃发展,对高能量密度、高倍率电池的需求正逐年上升^[1]。如何提升电池材料的能量密度、倍率性能、安全性,已成为亟待解决的问题。商用负极所采用的石墨材料其理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,已难以满足高能量密度锂离子电池的需求。硅材料由于其优异的理论容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和低廉的成本而备受瞩目^[2]。硅材料作为锂离子电池负极参与反应时,其储能机制为合金化反应,循环过程中体积膨胀率达到近300%,产生的内应力将造成材料结构的坍塌、粉碎,加速固态电解质界面膜(SEI)的生成,最终导致电池容量降低、循环性能变差、首效低^[3-4]。硅材料的体积膨胀问题已成为制约其在锂离子电池领域商业化应用的巨大障碍。通过将硅材料与具有优异结构稳定性和延展性的碳材料进行复合,能够控制并减少硅在充放电过程中的体积膨胀现象,同时碳材料的高导电性还能进一步提升复合材料的电化学性能^[5]。

目前,硅碳负极制备技术经历了三次迭代。第一代研究为将硅颗粒的尺寸缩小到纳米尺度,通过应变弛豫可以有效地缓解结构破裂现象^[6]。将硅颗粒与碳材料进行混合来提升材料的结构稳定性和电学性能。随后,硅氧材料优秀的理论容量($2600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和相对较小的体积膨胀率(约200%)吸引了学者的注意。第二代硅碳负极将碳材料包覆在硅氧材料表面制备,展现出了良好的电化学性能,已进行商业化^[7]。第三代硅碳负极材料为利用多孔碳材料骨架储硅,利用碳材料的孔隙来缓冲硅嵌锂时的体积膨胀^[8]。

制备硅碳负极的方法主要有机械球磨法^[9-10]、喷雾干燥法^[11-12]、高温热解法^[13-14]、化学气相沉积(CVD)法^[15-16]等。机械球磨法为将硅粉、石墨及沥青等原料混合后,通过球磨处理,再经高温热处理碳化包覆。此方法工艺简洁,成本相对低廉,但制备过程中易引入杂质,且易导致材料团聚现象显著。喷雾干燥技术则是利用雾化装置将含硅液体分散并干燥,制得硅碳复合材料,工艺简单,可连续制备,但对设备要求高,能耗大,并且制得的材料电化学性能尚有提升空间。高温热解法选用聚合物当碳前驱体,纳米硅或硅的氧

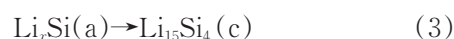
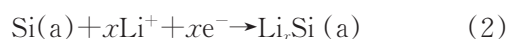
化物作为硅源,在惰性气体环境中促使聚合物热解,进而生成无定形碳层包裹的硅复合材料,工艺同样简便,但制得材料中硅的分散均匀性不佳,碳层包覆亦不均匀。CVD法可解决硅、碳包覆不均匀的问题,并且能够加强界面间的连接强度^[17]。CVD法采用硅烷等作为硅源,乙炔等有机物为碳源,在一定温度、压力下,硅源、碳源裂解,在碳材料基底的孔洞结构中沉积硅层与碳层,所得材料均匀性好、循环稳定性优异、首次效率较高。此外,CVD法对设备要求适中,生产效率高,被视为硅碳负极工业化生产的优选方法。

本文综述了利用CVD法制备硅碳负极的研究进展,重点综述了CVD法在硅碳负极技术迭代中的应用,通过对材料结构设计、实验方法、反应过程机理、材料性能的讨论,比较了三代硅碳负极的优势以及存在的问题,并展望了硅碳负极未来的商业化前景。

1 硅负极失效机制

硅在循环过程中通过嵌锂/脱锂时与锂离子发生合金化反应,如式(1)~(4)所示,从而储存和释放电能。在首次嵌锂过程中形成非晶态硅锂化合物,随后的脱锂过程中硅锂化合物生成非晶硅,并在随后的反应中保持非晶态。当嵌锂时的电压低于50 mV时,硅完全锂化生成的 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 晶体密度为 $1.179 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,导致近400%的体积膨胀。硅材料在循环中的反复膨胀与收缩,会导致硅颗粒的粉化及从集流体上的脱落,进而引发电池失效。此外,该过程还促使硅颗粒周围的SEI不断破裂与重生,新旧SEI的重叠使膜层变得更厚、不稳定,增加了锂离子不可逆损失,从而增大电池的不可逆容量,降低库仑效率^[18-19]。

嵌锂过程:



脱锂过程:



2 第一代硅碳负极材料

为了提升硅基负极材料的电化学性能,学者们对于设计不同结构的硅基负极材料方面进行了大量研究,尤其是纳米结构。相较于微米级硅基材料,纳米尺度的硅基材料有着极高的比表面积,提供更多的活性位点,并且缩短了锂离子的扩散距离,确保了稳定的离子与电子传输通道,从而提高材料的倍率性能^[20]。尽管纳米硅颗粒的初始容量可达 $3000\sim 4000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但其循环稳定性因结构崩塌而受限^[21]。采用CVD法对纳米硅颗粒材料进行碳包覆,例如碳层^[22-24]、碳纳米管^[25-27]、碳纤维^[28]、碳纳米片^[29-30],能显著提升材料的结构稳定性。碳源主要有

乙炔^[28]、甲烷^[31]、甲苯^[32]、樟脑^[33]、液态石蜡^[34]等。如图1(a)所示,CVD法沉积的碳层作为保护层,可避免循环过程中硅颗粒因体积膨胀而从碳纤维上脱落^[35]。图1(b)中箭头所指区域为CVD过程中生成的有序碳基底,其表面形成的SEI富含紧密且稳定的有机物,从而减少了充放电循环中SEI膜的反复破裂问题。对于团聚的多孔硅颗粒,CVD法沉积的碳层也能够紧密包裹住硅颗粒,防止硅颗粒与电解质直接接触,有利于在硅颗粒表面形成稳定的SEI,提升负极材料整体的导电性和循环稳定性(图1(c)),合成的复合材料在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,200次循环后容量高达 $1061.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率超过99.5%^[36]。用CVD法沉积碳层时,还可准确控制沉积层厚度^[37]。

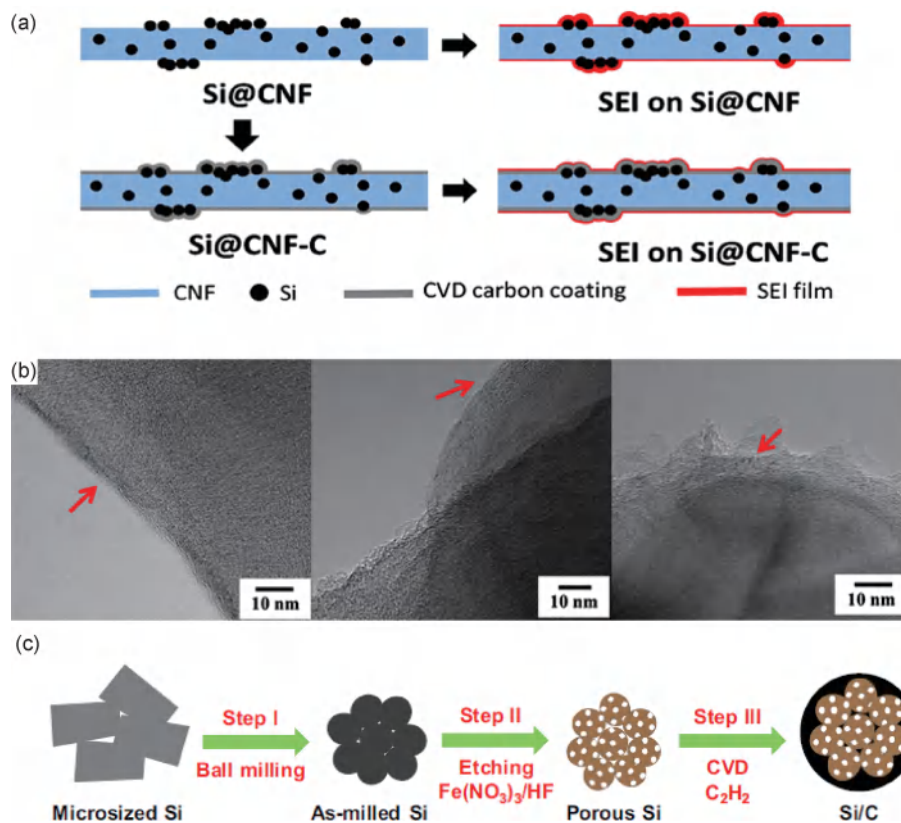


图1 Si@CNF-C材料示意(a)^[35], Si@CNF-C材料TEM照片(b)^[35], Si/C材料示意图(c)^[36]

Fig. 1 Schematic diagram of Si@CNF-C(a)^[35], TEM images of Si@CNF-C(b)^[35], schematic diagram of Si/C(c)^[36]

在碳包覆层的生长中,最重要的是碳原子的释放过程,当沉积过程中碳源气体流速增大,硅颗粒表面碳原子浓度过饱和,以及催化剂浓度降低,导致生成杂质和非晶碳,不利于碳包覆层在硅颗粒表面沉积^[38]。Zhao等^[39]采用钴作为催化剂,利用CVD法,在碳纳米纤维上实现了碳纳米管的原位生长。碳纳米管因其高比表面积特性,导致颗粒间范德瓦尔斯力显著增强,进而易于发生团聚现象。但通过CVD在硅纳米颗粒表面生长的原位沉积碳纳米管与硅纳米颗粒

结合力很强,从而分散较为均匀。碳纳米管的高导电性和高比表面积促进了电解质分子的扩散和吸附,优化了电解质在电极材料表面的润湿性,电解质中的离子可以迅速均匀扩散到整个结构,改善材料结构稳定性及导电性。

利用碳材料沉积包覆硅颗粒,碳层作为硅颗粒在充放电循环中体积剧烈膨胀的有效缓冲层,显著增强了复合材料整体的结构稳定性,进而大幅提升负极的循环寿命和性能表现。此外,碳层的引入还能有效提

升材料的电导率,促进了锂离子的快速传输,这对于提高电池的能量密度和充放电速率至关重要。但该技术路线未能从根本层面彻底解决硅材料在循环过程中固有的体积膨胀问题,依然限制着硅基负极材料在实际商业化应用中的广泛推广。未来的研究需进

一步聚焦于开发更为创新的包覆技术和结构设计,如研发适用于大规模生产的工艺,制备硅碳核壳等结构材料,以期在保持高能量密度的同时,有效解决硅颗粒的体积膨胀难题。表 1 汇总了第一代硅碳负极材料的研究进展^[22,29-30,32,34,36,38-39]。

表 1 第一代硅碳负极材料电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of the first generation silicon-carbon negative electrodes materials

Material	Initial capacity/(mAh·g ⁻¹)	Current density/(A·g ⁻¹)	ICE/%	Cycle	Capacity retention/%	Ref.
CLP-Si/C	2219.1	0.25	61.9	100	72.1	[22]
VGs@Si@PCFs	2414	1	83.8	3000	83.5	[29]
MPCF@VG@SiNDs/C	1512.2	0.1	86.6	100	102	[30]
pSi@C	3207	0.1	68.8	70	45.36	[32]
CNTs-Si-CNTs	2097	0.1	63	100	62.5	[34]
Si/C	3445.1	1	78.3	500	77	[36]
Si/ACNT	2252	0.1	66.4	300	80	[38]
Si/CNFs/CNTs	1636.9	0.1	78.6	100	69.9	[39]

3 第二代硅碳负极材料

随着对硅负极的深入探索,硅氧材料(如氧化亚硅(SiO)、二氧化硅(SiO₂)、多价态硅氧化合物(SiO_x)以及它们与硅的混合材料)以其循环中仅 200% 的体积膨胀率和高比容量(2600 mAh·g⁻¹)吸引了众多学者的注意^[40]。在锂离子电池应用中,硅氧材料作为负极时,首次嵌锂过程形成的锂硅合金与氧化锂可作为有效中间层,有助于增强材料的结构稳定性,进而提升电池的循环性能^[7]。二氧化硅与硅混合制备材料时,二氧化硅可作为缓冲基质,其 Si—O 键与硅表面断裂的悬空键相互作用,缓解体积变化,可以一定程度地提高结构稳定性^[41]。通过碳包覆氧化硅材料,可以进一步提升其导电性及结构稳定性。与有机物退火后在 SiO₂ 上形成碳层相比,利用 CVD 法在 SiO₂ 上生成的碳层在拉曼曲线中 $I_G/I_D=1.08$ (图 2(a)),大于退火法的 $I_G/I_D(1.03)$,表明 CVD 法沉积的碳层具有更高的石墨化程度,结构稳定性更好,可以抑制循环时 SiO_x 的体积膨胀^[42]。沉积温度会影响碳层形貌,利用甲烷作为碳源在 1050、1000、950 °C 沉积时,碳层分别呈现出纳米线状、纤维状、短棒状的形貌^[43];沉积气体速率影响沉积层力学性能,随气体速率增加材料的杨氏模量和压痕硬度增大,材料力学性能提高,有助于抵抗快速充电锂化过程中引起的应变,保持整体结构稳定性^[44]。

通过不同方法制备相似形貌的碳层,其生长机制也不尽相同。Han 等^[45]用 CVD 法在 SiO_x 球上沉积制备垂直石墨烯片得到 VG@SiO_x/NC 材料(图 2(b)),

在高温下通入碳源 CH₄,CH₄ 会裂解成碳原子,均匀沉积在球体表面形成碳层,通过 H₂ 对碳层表面进行刻蚀形成缺陷或突起,这些缺陷或突起成为石墨烯片的成核点。随着沉积时间的延长,石墨烯片的生长密度和高度随之增加。由于石墨烯片为垂直生长, VG@SiO_x/NC 材料间的石墨烯片互相形成多点接触,提供大量活性位点,提升材料整体导电性。采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法沉积碳材料时,不仅能够降低所需的沉积温度,还能显著缩短沉积时间,减少实验的能耗与成本。PECVD 的工艺条件对于碳层的结晶度有着密切影响,若沉积温度较低,无法达到碳的结晶温度,会生成无定形碳;在 PECVD 过程中,碳源前驱体分解速度和碳层生长速度过快,从而生成无定形碳,并且等离子体解离出的高浓度氢增强了 sp³ 杂化碳原子的稳定性,从而降低了碳纳米片的结晶度。Zhou 等^[46]在 800 °C 的沉积温度下在 SiO_x 颗粒上沉积碳纳米片,沉积时间过长时,由于等离子体的刻蚀效应,会限制碳纳米片的垂直生长,导致大量边缘暴露形成波浪形碳纳米片;沉积时间为 15 min 的材料具有较为完整的 3D 碳纳米片结构,表现出较好电化学性能,在 0.1 A·g⁻¹ 下,其首次放电容量为 1794.4 mAh·g⁻¹,首效为 81.18%,在 0.4 A·g⁻¹ 下循环 200 次后容量保持率为 87.2%。

传统 CVD 法由于是静态沉积,存在较多的反应死区,难以对氧化硅颗粒进行全面的碳包覆,将氧化硅颗粒流态化可改善这一现象^[47]。Xia 等^[48]通过流态化热化学气相沉积法(FTCVD),在流化过程中实现氧化硅颗粒的悬停,从而对其进行 360° 的碳包覆。在反

应过程中气流带走了细小颗粒,制备出的材料呈现出更均一的粒径,分散性更好。对商业 SiO_x 颗粒进行流化时,由于其为超细粉体,颗粒间黏附力使其在流化过程中剧烈鼓泡形成通道、不能完全流化。但商业石墨烯的颗粒间黏附力较弱,很容易流化。因此,将 SiO_x 与石墨烯混合后隔离了基底颗粒之间的黏结,抑制团聚,提高流化效果。还可通过流化床气相沉积法(FBCVD)在 SiO 与石墨烯混合物上沉积制备碳纳米管(图 2(c))。Shi 等^[49]将 SiO 和石墨混合置于流化床中,在载气的流动中, SiO 和石墨的混合物维持在流化态,随后通入 C_2H_2 与 Ar 的混合气进行碳沉积,从而生长出 CNTs。石墨可以提高材料的力学性能和柔性,并且碳纳米管与石墨形成 3D 导电网络,保证了材料良好的导电性。肖哲熙等^[50]对比了 SiO 单独流化和二

次颗粒流化时碳层包覆机制。在气固两相流化时,气固密相和气固稀相相互作用,使得反应具备流化态及气固传递能力。对于超细粉体,由于其粒径较小,其粉体温度较高,气固两相处于亚稳态,气固密相和气固稀相无法共存,从而不能实现稳定流化。如图 2(d)所示, SiO 单独流化沉积时,颗粒间巨大的范德瓦尔斯力使其产生团聚,在非稳定流化下碳层包覆以点状或岛状为主。将 SiO_x 颗粒分散在麦芽糊精溶液中形成 $100\ \mu\text{m}$ 大小的二次颗粒,二次颗粒在流化床中稳定流化后,通入 C_2H_4 气体, C_2H_4 与麦芽糊精同时发生热解反应形成均匀的碳层,以膜状包覆为主。稳定流化下碳层包覆更均匀,且碳层的石墨化程度较高,进而显著提高了锂离子的传输速率,提升材料的倍率性能,其在 $5/0.5\ \text{C}$ 下,容量恢复率可达 94% ^[51]。

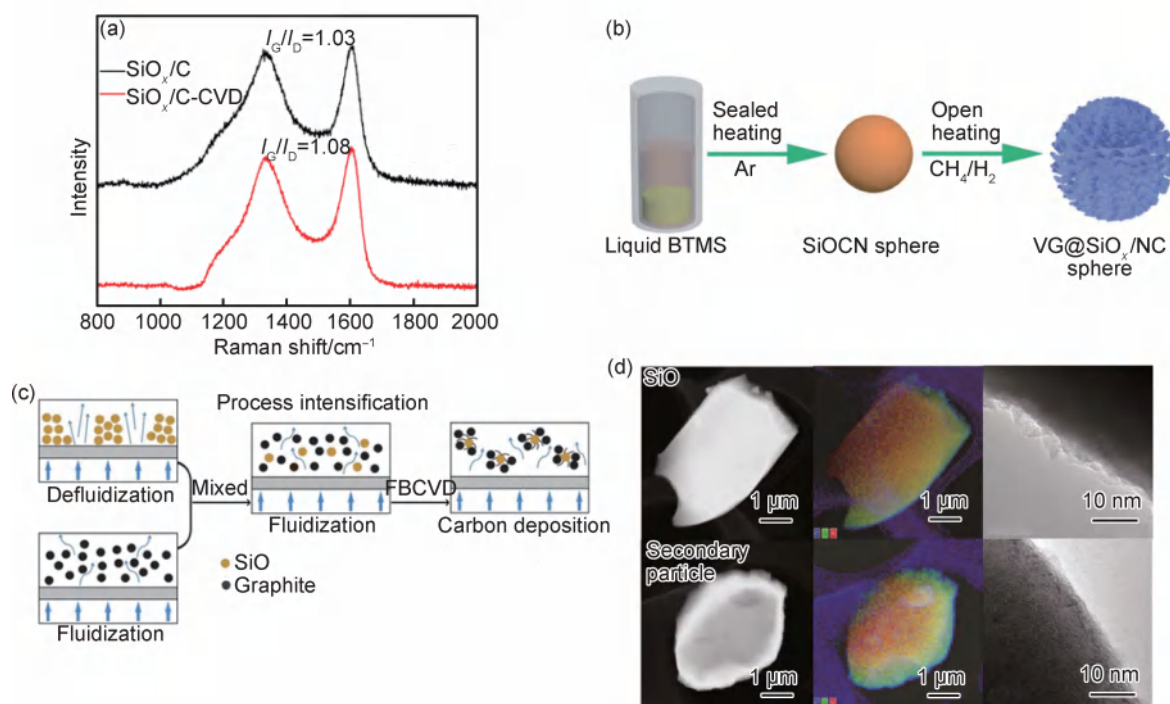


图 2 SiO/C 与 $\text{SiO}/\text{C-CVD}$ 材料拉曼曲线(a)^[42], VG@ SiO_x/NC 材料制备过程示意图(b)^[45],

SiO/G 流化过程示意图(c)^[49], 及 SiO 与二次颗粒表面碳包覆产品 EDS 及高分辨 TEM 照片(d)^[50]

Fig. 2 Raman spectra of SiO/C and $\text{SiO}/\text{C-CVD}$ (a)^[42], schematic illustration of VG@ SiO_x/NC (b)^[45], schematic illustration of SiO/G (c)^[49], and EDS mapping images and TEM images of SiO and secondary particle(d)^[50]

尽管硅氧材料自身在循环中的体积膨胀率小于纯硅材料,并且碳材料的沉积包覆可以抑制氧化硅在循环过程中的体积膨胀,从而增强材料的结构稳定性,但其在首次循环时生成的惰性组分相变导致首效降低,影响电池的能效和实际应用价值,限制了其在商业电池材料中的应用。因此,未来研究需致力于改善首效的策略,如进行预锂化或预镁化处理,以及其匹配的电解质系统,从而提升首效,以推动硅氧材料

在锂离子电池领域的广泛应用。表 2 汇总了第二代硅碳负极材料的电化学性能^[41-42, 45, 47-48, 50-51]。

4 第三代硅碳负极材料

通过对前两代硅碳材料的研究,可以发现制备纳米尺度的硅材料及与碳材料混合的方法可以有效抑制循环中的体积膨胀,第三代硅碳负极技术路线采用

表2 第二代硅碳负极材料电化学性能表

Table 2 Electrochemical properties of the second generation silicon-carbon negative electrode materials

Material	Initial capacity/(mAh·g ⁻¹)	Current density	ICE/%	Cycle	Capacity retention/%	Ref.
(Si+SiO ₂)@C	1708	0.1 C	73.8	130	96.6	[41]
SiO _x /C-CVD	1734	0.1 A·g ⁻¹	67.3	150	84	[42]
VG@SiO _x /NC	1796.7	2 A·g ⁻¹	73.7	500	84.2	[45]
SiO@C	1201	1.2 A·g ⁻¹	82	300	93.3	[47]
SiO@C	852.6	0.2 A·g ⁻¹	86	100	93.7	[48]
SiO _x @C	2023	1 C	75.2	500	50.1	[50]
SiO _x @C	1654	1 A·g ⁻¹	98	500	83	[51]

硅沉积多孔碳材料^[52]。多孔碳材料具有良好的导电性、巨大的比表面积、优秀的孔隙结构,广泛应用于储能领域^[53]。利用CVD法在多孔碳基底材料上沉积硅,再进行碳包覆,是一种简单、高效的制备方法。多孔碳基底良好的导电性保证了快速的电子传输,其发达的孔隙结构能够容纳硅颗粒,从而限制其在循环中的体积膨胀。然而,如何制备得到匹配于不同应用要求的多孔碳材料是当前科研与工业生产面临的一大难题。常见的多孔碳基底材料包括石墨烯球^[54]、自制多孔碳基底^[55-56]、多孔硬碳^[57]、有机碳骨架^[58]、碳纳米管^[59]等。

对多孔碳基底构建合理的孔隙结构,对沉积过程以及材料性能至关重要。多孔碳的孔径及孔容不仅会影响硅沉积,还对材料的力学性能及结构稳定性有影响。合适的孔径及均匀的孔洞结构有助于硅均匀沉积在孔洞中,从而提升材料整体的力学性能。孔容较小的多孔碳能够承受一定的外部压力和硅体积膨胀应力,但无法容纳过多的纳米硅颗粒,沉积时硅在多孔碳表面形成较厚的硅壳,电极与电解液的接触面积增加,导致SEI的不稳定生成和增厚,进一步加速容量衰减。较大的孔容可以容纳更多的纳米硅颗粒,缓解硅的体积膨胀,但在外部压力下、锂离子嵌入过程中,孔结构容易坍塌,导致多孔碳基底的破碎,影响电极的机械稳定性和循环稳定性^[60]。Kim等^[55]用镍对石墨烯球表面进行催化氢化反应形成平均深度为4 μm的孔洞,再通过CVD法将硅均匀沉积在孔洞中和石墨烯表面(图3(a))。Liu等^[56]以纳米CaCO₃为模板制备了孔径主要分布在3 nm和50 nm的多孔碳基底。如图3(b)所示,10 nm大小的硅颗粒沉积在多孔碳的孔洞中,孔洞可以缓和硅颗粒的团聚以及循环时的体积膨胀,为循环时界面反应提供了稳定的环境。Yi等^[57]制备了磷掺杂的多孔硬碳作为基底沉积硅(图3(c)),与石墨基底相比,磷掺杂多孔硬碳形成的大量的孔洞结构能够容纳硅的体积膨胀,且其石墨化程度更高,有利于嵌锂从而提升库仑效率。所制备的

材料在0.1C的电流密度下首次充电容量为1124 mAh·g⁻¹,首效达83.2%。金属有机骨架材料(ZIF)作为碳基底前驱体可以得到尺寸、形貌及微孔孔径均一可控的多孔碳材料(图3(d)),得到的硅碳材料即使在硅含量极高(60%)的情况下,循环后其体积膨胀率仅有20%,有效限制了硅的体积膨胀^[58]。实际生产中,石油焦基多孔碳、生物质基多孔碳、树脂基多孔碳为主流选择。通过高温下热解石油残渣和四氯化碳可得到具有蓬松结构的三维网络分层多孔碳(HPC),其双峰中孔结构孔径分别为2~3.5 nm和5~15 nm,比表面积为666.12 m²·g⁻¹,孔容为1.82 cm³·g⁻¹。HPC的微孔表面结构在限制硅颗粒大小的同时还能材料负载提供丰富的活性位点,分层结构有利于提升锂离子迁移率^[61]。Wang等^[62]利用竹粉制备了片状分层多孔碳,介孔孔径在8 nm左右,介孔占总孔容的80%,比表面积为1430.1 m²·g⁻¹,其巨大的比表面积提供了大量的活性位点,较高的介孔体积有助于锂离子的高速扩散、增强锂离子的存储,从而提升材料的倍率性能。树脂基多孔碳在制备过程中可精确调节其孔径分布及结构,从而实现定制化生产,匹配不同需求的硅碳负极材料,是目前工业生产中备受青睐的一种多孔碳材料,但其成本较高,多应用于3C消费类电池材料中。增大多孔碳基底的孔径能够扩大电极材料与电解液的接触界面,从而在一定程度上加快电极反应速率并提升效率。然而,这种做法也可能加剧电解液与电极间的副反应,进而引发容量衰减和寿命缩减。因此,优化孔结构设计时,需在提升锂离子传输效率与降低副反应之间寻求一个恰当的平衡点^[63]。

在沉积硅过程中,不同硅源的沉积机理略有不同。硅源包括SiH₄^[64]、HSiCl₃^[65]、DMDCS^[66]、CH₃SiCl₃^[67]等,以SiH₄为硅源时,SiH₄分解形成硅核,附着在碳基底孔隙表面,通过核表面进行气体吸附生长。由于硅与碳基底之间的界面能很高,而球形硅颗粒与碳基底孔隙表面的接触面积最小,所以硅趋向长为球形颗粒。较低的合成温度降低了硅原子的表面

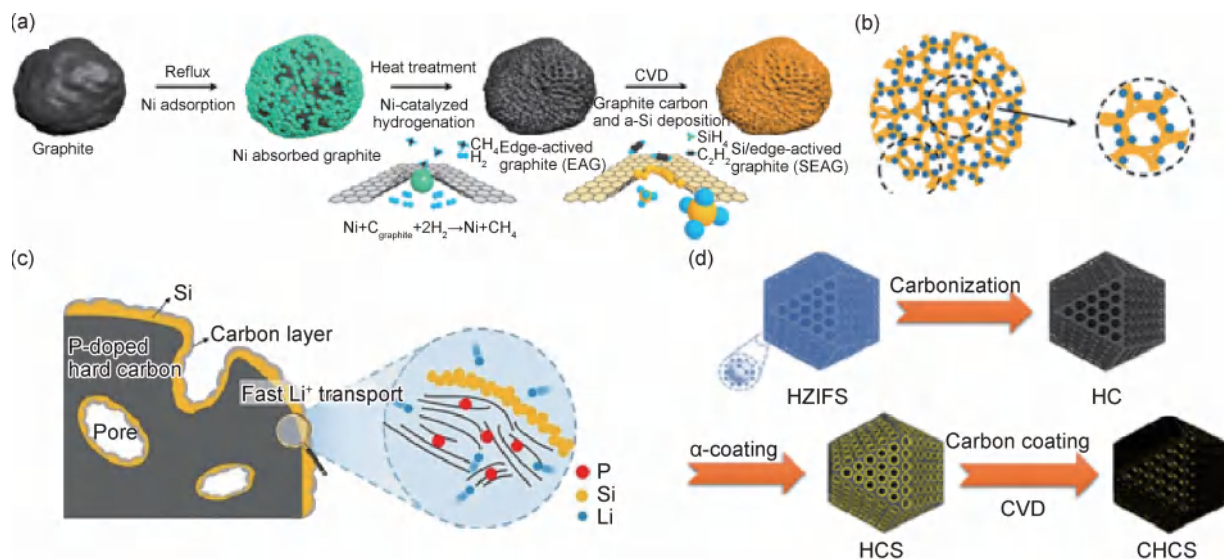


图 3 SEAG 材料示意图(a)^[55], Si/C 复合示意图(b)^[56], PoHC@Si@C 材料示意图(c)^[57], CHCS 材料示意图(d)^[58]

Fig. 3 Schematic diagram of SEAG(a)^[55], schematic diagram of Si/C(b)^[56], schematic diagram of PoHC@Si@C(c)^[57], Schematic diagram of CHCS(d)^[58]

迁移率,从而使硅表面呈光滑形态。在 SiH_4 沉积过程中($550\text{ }^\circ\text{C}$),先生成非晶硅,在高温沉积碳层时($900\text{ }^\circ\text{C}$),非晶硅被热激活而转化为晶体硅^[68]。与 SiH_4 作为前驱体相比,利用 DMDCS($(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$)作为硅源前驱体更加安全、成本更加低廉。当沉积温度达到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,DMDCS 分子中的 Si—C 键开始断裂,形成硅粒子,随后沉积在石墨烯球表面,同时碳前驱体甲苯分解并沉积在石墨烯球表面^[66]。Si/C 小颗粒一开始就覆盖在石墨烯球表面,形成球形颗粒。随着沉积温度或时间的增加, Si/C 颗粒继续生长形成微晶棒并覆盖满石墨烯球表面。 CH_3SiCl_3 可同时作为硅源和碳源的前驱体,当沉积温度超过 $900\text{ }^\circ\text{C}$, CH_3SiCl_3 中的 Si—C 键断裂形成 Si 和 C,随着沉积时间增加,逐渐生成硅球形颗粒包覆在石墨烯微球表面^[67]。MSDS、DMDCS、MTS 混合气体作为硅源时, Si 和 CH_3 会优先热解出来,易产生 SiC 杂质。可通过引入氢气,抑制 CH_3 分解出碳晶体,避免生成 SiC 杂质。还可以通过用镍作催化剂,促进硅沉积,提升石墨烯基底对硅的吸附能,同时用载气除去 CH_3 ^[69]。

不同的沉积方法对硅沉积的位置和效果有所影响。对于低压化学气相沉积(LPCVD)和 PECVD, PECVD 沉积硅的速度更快、范围更广,基底中的介孔被迅速填满,逐渐形成一层硅薄膜,但薄膜层会阻挡硅烷进一步沉积到基底内部; LPCVD 过程中, 气态硅烷前驱体扩散在碳纳米管中至介孔被硅填满^[70]。FBCVD 法使固体基底在反应器内形成流化态,热解气体从底部进入反应器充分反应,硅源的转化率远远高于其他 CVD 方法,也是新型硅碳材料工业生产中的

主流工艺。Zhao 等^[71]将碳纳米管微球置于流化床进行流化,随后通入 SiH_4 和 C_2H_2 的混合气体进行沉积。流化床内是等温区域,可实现均匀沉积,当沉积硅的质量较大时,由于流化比降低,出现了较小的热梯度,从而影响流化态^[72]。

沉积所用的碳源主要包括 CH_4 ^[73]、 C_2H_2 、 C_2H_4 ^[74]、 C_3H_6 ^[75] 等。Xu 等^[73]通过负压 CVD 法沉积 CH_4 进行碳包覆,发现烃类活性分子易与纳米硅表面的悬键形成 Si—C 强键,可以使电子与锂离子在界面上快速移动,提升材料导电性;并且通过负压 CVD 法制备得到的碳层更均匀、结晶度更高,抑制硅体积膨胀的同时防止硅直接与电解液接触,稳定 SEI 膜,提升材料循环稳定性。在沉积过程中,碳源沉积温度、浓度、气速影响沉积碳的结构。沉积温度低、浓度小时,碳源裂解生成线型小分子烃类,进一步热解为石墨化程度低的热解炭。高温与延长碳源气体在反应器内停留时间有助于碳的沉积。碳源气体在反应器内热解反应生成苯基含有六元环的芳香烃类化合物后,才能沉积得到石墨化程度较高的碳层^[76]。 C_2H_4 、 C_3H_6 等在 CVD 过程中先分解生成大分子量的烃产物,如甲苯、乙苯等,吸附在基底表面,随后逐渐热解生成光滑的碳层^[74]。当沉积温度过高、浓度过大时,碳源裂解加剧,容易生成含有一些结构缺陷的聚合物芳香烃类化合物,随着反应热解为结构缺陷多、密度低、石墨化程度低的热解炭;当气速过大,碳源裂解为小分子后来不及进行加成、聚合、脱氢环化等反应,热解生成石墨化程度低的碳。表面缺陷少的碳层有助于形成薄而稳定的 SEI 膜,增强循环性能。在实际工业生产中,沉积均匀、完

整的碳层可以避免内部纳米硅与空气接触,以免出现硅剧烈氧化、放热、燃烧等危险现象。

以多孔碳材料为基底,将硅颗粒嵌入其中,不仅充分利用了多孔碳材料的高比表面积和优异的结构稳定性,为硅颗粒提供了一个有效缓冲空间,从而显著降低了硅在充放电循环中的体积变化幅度,还增强了硅颗粒与碳基底之间的相互作用力,进一步提升了复合材料的整体稳定性。随后,通过碳材料的包

覆与复合处理,进一步显著增强了材料的力学性能和导电特性。该策略也是工业生产新型硅碳负极的主流选择,且通过不断地技术研发,在制备工艺、生产设备以及原料等方面均取得了显著的突破,使得所制备的硅碳负极材料在首次充放电效率、循环稳定性、体积膨胀率等关键性能指标上均实现了大幅度的提升,表3汇总了第三代硅沉积多孔碳材料的研究进展^[55,57,64,67-69]。

表3 第三代硅碳负极材料电化学性能表
Table 3 Electrochemical properties of the third generation silicon-carbon negative electrode materials

Material	Initial capacity/(mAh·g ⁻¹)	Current density	ICE/%	Cycle	Capacity retention/%	Ref.
SEAG	525	0.35 mA·cm ⁻²	93.8	50	99.3	[55]
PoHC@Si@C	1124	0.1C	83.2	200	87.4	[57]
Silicon carbon materials	2205	0.1 A·g ⁻¹	88.2	25	45.8	[64]
Si/C/GMs	820.8	0.05 A·g ⁻¹	87.1	50	68.4	[67]
2D Si@C	2255	0.2C	92.3	200	94.9	[68]
C/SiNW/GM	890.1	0.2C	76.2	50	65.7	[69]

5 总结及展望

本综述深入探讨了三代硅碳负极材料的化学气相沉积法制备过程及其深层次机理,并全面梳理了硅碳负极材料领域的最新科研进展。硅材料凭借高容量和卓越的性能,在锂离子电池负极材料领域展现出非凡的应用潜力。在第一代技术中,用碳沉积包覆硅颗粒制备得到材料,虽然初始循环容量较大,但首效及循环保持率都很低。第二代技术迭代中通过硅氧材料中的Si—O强键以及碳包覆来抑制硅的体积膨胀,但首效仍较低,从成本和性能综合来看,优势不明显。第三代通过将硅沉积在多孔碳材料的孔洞中,再进行碳包覆,能够有效限制反应中硅的体积变化,首效及循环性能得到了极大的提升。化学气相沉积法通过精细调控工艺参数,可实现对涂层厚度、均匀性、薄膜粒度分布的精准控制,然而要实现该技术的大规模工业化应用,仍需解决批次稳定性、成本控制及安全生产等方面的技术瓶颈。因此,在锂离子电池硅碳负极材料的设计与制备过程中,需综合考量上述各项因素,以实现性能与成本的双重优化。锂离子电池硅碳负极材料的未来发展仍需考虑以下问题,以实现技术创新突破。

(1)通过引入碳材料形成硅碳复合材料,不仅可以缓解硅体积膨胀,还能大幅提高负极材料的整体导电性能。碳材料的尺寸、孔径、结晶程度等对于硅碳负极的性能有很大的影响,且自然碳材料有限的批次稳定性及人工碳材料的成本都是在实际生产应用时

应考虑的问题。

(2)在充放电过程中,负极材料表面SEI的形成和不稳定性会造成不可逆的锂离子消耗,导致电池初始库仑效率低。因此,硅基复合材料的界面相互作用机制亟待深入研究。由于硅碳复合材料中不同微结构的嵌锂/脱锂反应十分复杂,有必要进一步探索锂离子在硅碳负极中的传输动力学,特别是硅与碳的界面反应以及电极与电解质之间的相互作用,这些都需要进行更深入的研究以揭示其内在机制。

(3)为了满足硅碳负极材料的商业化需求,提升其综合性能是关键所在。有效提升负极的比能量密度,可通过增加振实密度与负载质量来实现,这需要对硅碳负极材料的硅碳比例、球形度等关键性能指标进行精确调控。另外,CVD法包覆的碳层结晶度不佳,影响材料导电性,可以通过掺杂或二次包覆的方法改善。通过不断优化这些性能指标,能够进一步增进硅碳负极材料的电化学特性,确保其满足实际应用场景的要求。

参考文献

[1] 关旭泽,李杨,刘兴江. 锂金属负极界面及体相稳定化策略研究进展[J]. 材料工程,2024,52(6):1-14.
GUAN X Z, LI Y, LIU X J. Research progress in stabilization of interface and bulk structure of lithium metal anodes[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(6): 1-14.
[2] 刘娜,张锟,田君,等. 锂离子电池高镍层状正极材料循环稳定性研究进展[J]. 材料工程,2024,52(11):62-73.
LIU N, ZHANG K, TIAN J, et al. Research progress in nickel-

- rich layered cathode materials cycling stability for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(11): 62-73.
- [3] RESLAN J, SAADAoui M, DJENIZIAN T. Synthesis and structural design of graphene, silicon and silicon-based materials including incorporation of graphene as anode to improve electrochemical performance in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2024, 11: 2301062.
- [4] 夏一冕, 刘智, 常增花, 等. 高镍三元/硅氧碳软包电池在不同温度下的日历老化机制[J]. *材料工程*, 2023, 51(9): 148-157.
- XIA Y M, LIU Z, CHANG Z H, et al. Calendar aging mechanism of NCM811/graphite-SiO_x pouch cells at different temperatures [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(9): 148-157.
- [5] SUN L, LIU Y, WANG L J, et al. Advances and future prospects of micro-silicon anodes for high-energy-density lithium-ion batteries: a comprehensive review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403032.
- [6] QIN A Q, JIA Z T, SUN S Y, et al. Carbon-coated Si nanosheets as anode materials for high-performance lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(7): 7595-7604.
- [7] ZHANG M Y, LIANG N W, HAO D, et al. Recent advances of SiO_x-based anodes for sustainable lithium-ion batteries [J]. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120077.
- [8] AZAM M A, SAFIE N E, AHMAD A S, et al. A recent advances of silicon, carbon composites and tin oxide as new anode materials for lithium-ion battery: a comprehensive review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102096.
- [9] AHMADABADI V G, RAHMAN M M, CHEN Y. High-rate performance of a designed Si nanoparticle-graphite nanosheet composite as the anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem*, 2024, 5(2): 133-145.
- [10] LIN Y Q, QI B, LI Z Y, et al. Low-cost micron-sized silicon/carbon anode prepared by a facile ball-milling method for Li-ion batteries [J]. *Advances in Engineering Technology Research*, 2024, 9: 330-335.
- [11] WANG Y L, YANG F Z, WU T B, et al. Roundly exploring the synthesis, structural design, performance modification, and practical applications of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113794.
- [12] LI H W, WANG Z Y, DANG L Y, et al. Si nanoparticles enclosed in hierarchically structured dual-component porous carbon as superior anode for lithium-ion batteries: structure formation and properties investigation [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103547.
- [13] PADWAL C, WANG X J, PHAM H D, et al. Efficient and swift heating technique for crafting highly graphitized carbon and crystalline silicon (Si@GC) composite anodes for lithium-ion batteries [J]. *Battery Energy*, 2024, 3: 20240025.
- [14] KIM Y J, KIM M J, KIM N H, et al. Unraveling the impact of CNT on electrode expansion in silicon-based lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103983.
- [15] FRITZ N J, JEONG H W, ZAHIRI B, et al. Composition-nanoarchitecture-performance analysis of high energy density electrodeposited silicon for lithium-ion battery anodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 7(14): 5957-5966.
- [16] XU Z Y, SHAO H B, WANG J M, et al. A review of the carbon coating of the silicon anode in high performance lithium-ion batteries [J]. *New Carbon Materials*, 2024, 39(5): 896-917.
- [17] WANG T T, WANG Z L, LI H Y, et al. Recent status, key strategies, and challenging prospects for fast charging silicon-based anodes for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2024, 230: 119615.
- [18] CHEN X Y, LIU Q, HOU L J, et al. Progress in modification of micron silicon-based anode materials for lithium-ion battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 93: 112286.
- [19] CHENG L, WANG Z L, WANG T T, et al. Understanding and research progress on the initial coulombic efficiency of silicon-based anodes in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 973: 118670.
- [20] ZHANG P B, YOU Y, WANG C, et al. A novel anode material for lithium-ion batteries: silicon nanoparticles and graphene composite films [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 354: 012079.
- [21] SAIDI N M, ABDAH M A A M, MUSTAFA M N, et al. Advancements in silicon anodes for enhanced lithium-ion batteries performance: innovations toward next-gen superbatteries [J]. *Battery Energy*, 2025, 1: e20240048.
- [22] DI F, WANG N, LI L X, et al. Coral-like porous composite material of silicon and carbon synthesized by using diatomite as self-template and precursor with a good performance as anode of lithium-ions battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157253.
- [23] PARK H M, CHOI S H, LEE S J, et al. Design of an ultra-durable silicon-based battery anode material with exceptional high-temperature cycling stability [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 192-199.
- [24] LIU N, LU Z D, ZHAO J, et al. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(3): 187-192.
- [25] WANG S C, YANG F, SILVA M, et al. Membrane-less and mediator-free enzymatic biofuel cell using carbon nanotube/porous silicon electrodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 34-37.
- [26] ZHANG Y, ZHAO Z G, ZHANG X G, et al. Pyrolytic carbon-coated silicon/carbon nanotube composites: promising application for Li-ion batteries [J]. *International Journal of Nanomanufacturing*, 2008, 2: 4-15.
- [27] JIANG H R, SALEHABADI M, YASMIN S, et al. Nano-Si filled graphite anode particles by mechanofusion [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, 170(12): 120511.
- [28] JANG J Y, KANG I Y, YI K W, et al. Highly conducting fibrous carbon-coated silicon alloy anode for lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 454: 277-283.
- [29] MU Y B, ZHANG R J, WU B K, et al. 3D binder-free nanoarchitecture design of porous silicon/graphene fibers for ultrastable lithium storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477:

- 147101.
- [30] LI Z W, HAN M S, YU P L, et al. Macroporous directed and interconnected carbon architectures endow amorphous silicon nanodots as low-strain and fast-charging anode for lithium-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 98.
- [31] LIU S G, LIU B W, YU Z L, et al. Rapid release of silicon by ultrafast joule heating generates mechanically stable shell-shell Si/C anodes with sominant inward deformation [J]. ACS Nano, 2024, 18: 17326-17338.
- [32] LIU S L, MIAO R R, YANG J, et al. Scalable and cost-effective preparation of hierarchical porous silicon with a high conversion yield for superior lithium-ion storage [J]. Energy Technology, 2016, 4(5): 593-599.
- [33] TZENG Y H, HUANG W C, JHAN C Y, et al. Effects of *in situ* graphitic nanocarbon coatings on cycling performance of silicon-flake-based anode of lithium ion battery [J]. Coatings, 2021, 11(2): 138.
- [34] CUI S Q, CHEN S M, DENG L B. Si nanoparticles encapsulated in CNTs arrays with tubular sandwich structure for high performance Li ion battery [J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 3242-3249.
- [35] FU K, XUE L G, YILDIZ O, et al. Effect of CVD carbon coatings on Si@CNF composite as anode for lithium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2013, 2(5): 976-986.
- [36] NZABAHIMANA J, CHANG P, HU X L. Porous carbon-coated ball-milled silicon as high-performance anodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Science, 2018, 54(6): 4798-4810.
- [37] LI Y J, TIAN Y R, DUAN J J, et al. Multi-functional double carbon shells coated boron-doped porous Si as anode materials for high-performance lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2023, 462: 142712.
- [38] ZHAO T K, SHE S F, JI X L, et al. *In-situ* growth amorphous carbon nanotube on silicon particles as lithium-ion battery anode materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 500-507.
- [39] ZHAO Y X, PAN X C, LIU M Q, et al. The fabrication of silicon/dual-network carbon nanofibers/carbon nanotubes as free-standing anodes for lithium-ion batteries [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2023, 13(50): 3526-35039.
- [40] XU Q, SUN J K, YIN Y X, et al. Facile synthesis of blocky SiO_x/C with graphite-like structure for high-performance lithium-ion battery anodes [J]. Advance Functional Materials, 2017, 28(8): 1705235.
- [41] WANG S, CAI Z F, CAO R, et al. Facile synthesis of multi-phase (Si+SiO₂)@C anode materials for lithium-ion batteries [J]. Dalton Transactions, 2024, 53(9): 4119-4126.
- [42] LIU Z H, ZHAO Y L, HE R H, et al. Yolk@shell SiO_x/C microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage [J]. Energy Storage Materials, 2019, 19: 299-305.
- [43] FANG Z, ZHOU P, TIAN Y R, et al. One-step chemical vapor deposition synthesis of Si NWs@C core/shell anodes without additional catalysts by the oxide-assisted growth mechanism for lithium-ion batteries [J]. Dalton Transactions, 2024, 53(21): 9052-9061.
- [44] ZHANG R R, XIAO Z X, LIN Z K, et al. Unraveling the fundamental mechanism of interface conductive network influence on the fast-charging performance of SiO-based anode for lithium-ion batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 16: 43.
- [45] HAN M S, MU Y B, YUAN F, et al. Vertical graphene growth on uniformly dispersed sub-nanoscale SiO_x/N-doped carbon composite microspheres with a 3D conductive network and an ultra-low volume deformation for fast and stable lithium-ion storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(7): 3822-3833.
- [46] ZHOU H P, YANG B, ZHANG Z D, et al. Fastly PECVD-grown vertical carbon nanosheets for a composite SiO_x-C anode material [J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154627.
- [47] XIA M, LI Y R, ZHOU Z, et al. Improving the electrochemical properties of SiO@C anode for high-energy lithium ion battery by adding graphite through fluidization thermal chemical vapor deposition method [J]. Ceramics International, 2019, 45(2): 1950-1959.
- [48] XIA M, ZHOU Z, SU Y F, et al. Scalable synthesis SiO@C anode by fluidization thermal chemical vapor deposition in fluidized bed reactor for high-energy lithium-ion battery [J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468: 298-308.
- [49] SHI H B, ZHANG H, HU C Q, et al. Efficient fluidization intensification process to fabricate *in-situ* dispersed (SiO+G)/CNTs composites for high-performance lithium-ion battery anode applications [J]. Particuology, 2021, 56: 84-90.
- [50] 肖哲熙, 鲁峰, 林贤清, 等. 气固流化床硅碳负极材料的宏量制备[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(6): 1739-1748.
- XIAO Z X, LU F, LIN X Q, et al. Mass production of SiO_x@C anode material in gas-solid fluidized bed [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(6): 1739-1748.
- [51] XIAO Z X, YU C H, LIN X Q, et al. Uniform coating of nano-carbon layer on SiO_x in aggregated fluidized bed as high-performance anode material [J]. Carbon, 2019, 149: 462-470.
- [52] LI Z J, SHI C H, LIU P F, et al. Constructing adaptive silicon-carbon interconnected network for high-energy lithium-ion batteries [J]. Carbon, 2024, 226: 119195.
- [53] 汪晨阳, 张安邦, 常增花, 等. 锂离子电池用多孔电极结构设计及制备技术进展[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 67-79.
- WANG C Y, ZHANG A B, CHANG Z H, et al. Progress in structure design and preparation of porous electrodes for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 67-79.
- [54] LIM S Y. Amorphous-silicon nanoshell on artificial graphite composite as the anode for lithium-ion battery [J]. Solid State Sciences, 2019, 93: 24-30.
- [55] KIM N H, CHAE S J, MA J Y, et al. Fast-charging high-energy lithium-ion batteries *via* implantation of amorphous silicon nanolayer in edge-plane activated graphite anodes [J]. Nature Communication, 2017, 8(1): 812.
- [56] LIU Y, GUO X, LI J F, et al. Improving coulombic efficiency by confinement of solid electrolyte interphase film in pores of sili-

- con/carbon composite [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14075-14079.
- [57] YI S, YAN Z L, LI X D, et al. Design of phosphorus-doped porous hard carbon/Si anode with enhanced Li-ion kinetics for high-energy and high-power Li-ion batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145161.
- [58] AHN W J, PARK B H, SEO S W, et al. Designing of 3D porous silicon/carbon complex anode based on metal-organic frameworks for lithium-ion battery [J]. Carbon Letters, 2023, 33(7): 2349-2361.
- [59] EPUR R, DATTA M K, KUMTA P N. Nanoscale engineered electrochemically active silicon-CNT heterostructures-novel anodes for Li-ion application [J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 680-684.
- [60] XIAO Y M, YI S, YAN Z L, et al. Benchmarking the match of porous carbon substrate pore volume on silicon anode materials for lithium-ion batteries [J]. Small, 2024, 20(45): 2404440.
- [61] CAO Y X, SU M L, ZHANG Z L, et al. A 3D network-based hierarchical porous carbon/Si@C composite as anode material for lithium-ion battery with desirable performance [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 98: 112988.
- [62] WANG J, MENG Q, ZHOU X Y, et al. Bamboo-derived flake-layer hierarchically porous carbon coupling nano-Si@porous carbon for advanced high-performance Li-ion capacitor [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 63: 107044.
- [63] PARK S M, SALUNKHE T T, YOO J H, et al. Artificial graphite-based silicon composite anodes for lithium-ion batteries [J]. Nanomaterials, 2024, 14(23): 1953.
- [64] 罗漫, 吴德威, 韩断非, 等. 流化床法制备锂离子电池硅碳负极材料的研究[J]. 功能材料, 2023, 11(54): 11164-11169.
- LUO M, WU D W, HAN D F, et al. Preparation of silicon carbon anode materials for lithium ion batteries by fluidized bed [J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(11): 11164-11169.
- [65] WOLF H, PAJKIC Z, GERDES T, et al. Carbon-fiber-silicon-nanocomposites for lithium-ion battery anodes by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. Journal of Power Sources, 2009, 190(1): 157-161.
- [66] ZHU X Y, CHEN H, WANG Y H, et al. Growth of silicon/carbon microrods on graphite microspheres as improved anodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(14): 4483-4489.
- [67] ZHANG Z L, WANG Y H, ZHANG M J, et al. Surface decoration of commercial graphite micropheres with small Si/C microspheres as improved anode materials for Li-ion batteries [J]. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2014, 1(4): 1340017.
- [68] RYU J G, CHEN T W, BOK T S, et al. Mechanical mismatch-driven rippling in carbon-coated silicon sheets for stress-resilient battery anodes [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 2924.
- [69] LIU B, HUANG P, XIE Z Y, et al. Large-scale production of a silicon nanowire/graphite composites anode *via* the CVD method for high-performance lithium-ion batteries [J]. Energy Fuels, 2021, 35(3): 2758-2765.
- [70] FORNEY M W, DILEO R A, RAISANEN A, et al. High performance silicon free-standing anodes fabricated by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition onto carbon nanotube electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2013, 228: 270-280.
- [71] ZHAO H, TU N, ZHANG W B, et al. Novel synthesis of silicon/carbon nanotubes microspheres as anode additives through chemical vapor deposition in fluidized bed reactors [J]. Scripta Materialia, 2021, 192: 49-54.
- [72] COPPEY N, NOE L, MONTHIOUX M, et al. Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91(12): 2491-2496.
- [73] XU P, GUO D R, LIN X B, et al. Non-toxic synthesis of sandwich-like graphite sheet@Si@C anode material with strong face-to-face bonding by Si-C bonds for lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 98: 113225.
- [74] LOEWENICL M, ORTHNER H, WOLLNY P, et al. Synthesis and upscaling of silicon nanoparticles for lithium-ion batteries in a hot-wall reactor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 986: 174061.
- [75] MAGASINSKI A, DIXON P, HERTZBERG B, et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach [J]. Nature Materials, 2010, 9(4): 353-358.
- [76] 方文放, 袁经超, 王梦千, 等. 丙烯的热解炭沉积机理建模[J]. 新型炭材料, 2024, 39(6): 1243-1248.
- FANG W F, YUAN J C, WANG M Q, et al. Modeling of pyrolytic carbon deposition from propylene [J]. New Carbon Materials, 2024, 39(6): 1243-1248.

收稿日期: 2024-12-30; 录用日期: 2025-03-10

通讯作者: 万烨(1982—), 男, 正高级工程师, 博士, 主要从事于先进硅基材料相关研究, 联系地址: 河南省洛阳市孟津区洛阳中硅高科技有限公司(471023), E-mail: wany@sinosico.com; 刘见华(1987—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事于先进硅基材料相关研究, 联系地址: 北京市中国恩菲工程技术有限公司(100038), E-mail: liujh@sinosico.com

(本文责编: 齐 新)

引用格式:梁淑贞,刘玉峰,肖思琪,等.高能量密度无负极锂金属电池研究进展[J].材料工程,2025,53(7):94-103.
LIANG Shuzhen, LIU Yufeng, XIAO Siqi, et al. Research progress in high energy density anode-free lithium metal batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 94-103.

高能量密度无负极锂金属电池 研究进展

Research progress in high energy density
anode-free lithium metal batteries

梁淑贞^{1,2}, 刘玉峰^{1,2}, 肖思琪^{1,2}, 刘子梁^{1,2}, 李 勇^{1,2,3*}

(1 江西理工大学 宜春江理锂电新能源产业研究院, 江西 宜春
336023; 2 江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000;
3 江西金拉铜箔有限公司, 江西 瑞金 360781)

LIANG Shuzhen^{1,2}, LIU Yufeng^{1,2}, XIAO Siqi^{1,2},
LIU Ziliang^{1,2}, LI Yong^{1,2,3*}

(1 Yichun Lithium Battery New Energy Industry Research Institute,
Jiangxi University of Science and Technology, Yichun 336023,
Jiangxi, China; 2 School of Materials Science and Engineering,
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou
341000, Jiangxi, China; 3 Jiangxi Jinna Tongye Co.,
Ltd., Ruijin 360781, Jiangxi, China)

摘要:随着便携式电子设备和电动汽车的发展,传统锂离子电池能量密度接近理论极限,对于具有高能量密度的锂金属电池研究再度受到关注。然而,锂的高反应活性导致使用过量锂时安全风险增加且能量密度降低,无负极锂金属电池(anode-free lithium metal batteries, AF-LMBs)应运而生,其具有高能量密度和最低氧化还原电位,但循环寿命差,活性材料有限且界面反应复杂。提高 AF-LMBs 的循环稳定性是实现高能量密度储能系统应用的关键。本文综述了 AF-LMBs 的发展历程,并从锂枝晶、电解液稳定性、固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)和集流体四方面深入分析了 AF-LMBs 目前面临的挑战,这些因素共同影响 AF-LMBs 的循环稳定性、安全性以及能量密度。最后指出未来研究方向应集中在电解液配方优化、人工 SEI 层设计以及集流体材料与结构改进,同时关注电池体积能量密度,以满足实际应用中对于紧凑高效储能系统的需求,从而推动 AF-LMBs 的商业化进程。

关键词:无负极锂金属电池;锂枝晶;电解液;固体电解质界面;集流体

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000731

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0094-10

Abstract: With the development of portable electronic devices and electric vehicles, the energy density of traditional lithium-ion batteries is approaching their theoretical limit. The research on lithium metal batteries with high energy density has been re-focused. However, the high reactivity of lithium increases safety risks and reduces energy density when excess lithium is used. Anode-free lithium metal batteries (AF-LMBs) have emerged as a solution. AF-LMBs possess high energy density and the lowest redox potential. But they have poor cycle life, limited active materials, and complex interfacial reactions. Improving the cycle stability of AF-LMBs is key to realizing the application of high-energy-density storage systems. This paper reviews the development of AF-LMBs and analyzes in depth the current challenges they face from four aspects: lithium dendrites, electrolyte stability, solid electrolyte interface (SEI), and current collectors. These factors together affect the cycle stability, safety, and energy density of AF-LMBs. Finally, it is pointed out that the future research directions should focus on optimizing electrolyte

formulations, designing artificial SEI layers, and improving current collector materials and structures. Meanwhile, paying attention to the volumetric energy density of batteries to meet the demand for compact and efficient energy storage systems in practical applications, thereby promoting the commercialization of AF-LMBs.

Key words: anode-free lithium metal batteries; lithium dendrite; electrolyte; SEI; current collector

传统的锂离子电池以商业石墨作为负极,其理论容量相对较低(372 mAh/g),无法实现越来越高的能源需求,而锂的理论比容量高(3890 mAh/g)、氧化还原电位低(-3.04 V vs. SHE),采用锂金属代替石墨负极是极具前景的一种策略^[1-3]。然而锂金属在充放电循环过程中存在锂枝晶的生长、电解质和电极之间的副反应以及死锂的产生等现象,导致锂金属电池的库仑效率(coulombic efficiency, CE)低于石墨负极。而在所有锂金属电池中无负极锂金属电池(anode-free lithium metal batteries, AF-LMBs)可以将全电池能量密度推向极致,超过 450 Wh/kg,被视为高能量密度锂金属电池的终极选择^[4]。AF-LMBs 主要由正极、隔膜、电解液和负极集流体构成。在充电过程中,储存在正极中的锂离子以金属锂的形式直接沉积在负极集流体上。

早期对无负极锂金属电池的研究起始于薄膜电池,近年来,对锂金属电池的进一步研究发现,限制锂的使用量有助于安全性和能量密度的提升。2016年,张继光团队^[5]设计了一种新型无负极可充电锂金属电池,并指出其商业化的潜力。随后,Dahn团队^[6]开发了一种基于 LiDFOB/LiBF₄ 双盐电解液的高性能无

负极锂金属软包电池,这种电池在循环 90 周次后仍能保持超过 80% 的容量,创造了当时零过量锂金属电池的循环寿命纪录。

图 1^[7]为锂离子电池、锂金属电池和无负极锂金属电池的结构示意图。与常规锂离子电池相比,AF-LMBs 的优势在于能够提供更大的能量密度和更优越的体积能量比。例如,AF-LMBs 采用一种“空的”Cu 薄箔集流体,所有可用的 Li 都存储在正极中,与基于石墨负极的锂离子电池相比,AF-LMBs 表现出了可将电池质量能量密度提高约 35% 和体积能量密度(volumetric energy density, VED)提高约 80% 的能力^[8]。此外,在 AF-LMBs 中,所有的锂都存储在正极中,这种设计可以在锂更高效利用的情况下减少体积能量密度的损失^[9];AF-LMBs 使用的正极材料,如富锂尖晶石正极 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO),相比于传统的层状正极材料,其可以引入更多的活性锂,从而在实际应用中提供更高的电压平台^[10];AF-LMBs 中锂的沉积行为也更为均匀致密,这有助于维持电池的高工作电压和循环稳定性。因此,AF-LMBs 具有更高的工作电压,这可以进一步提高电池的比能量和能量密度。

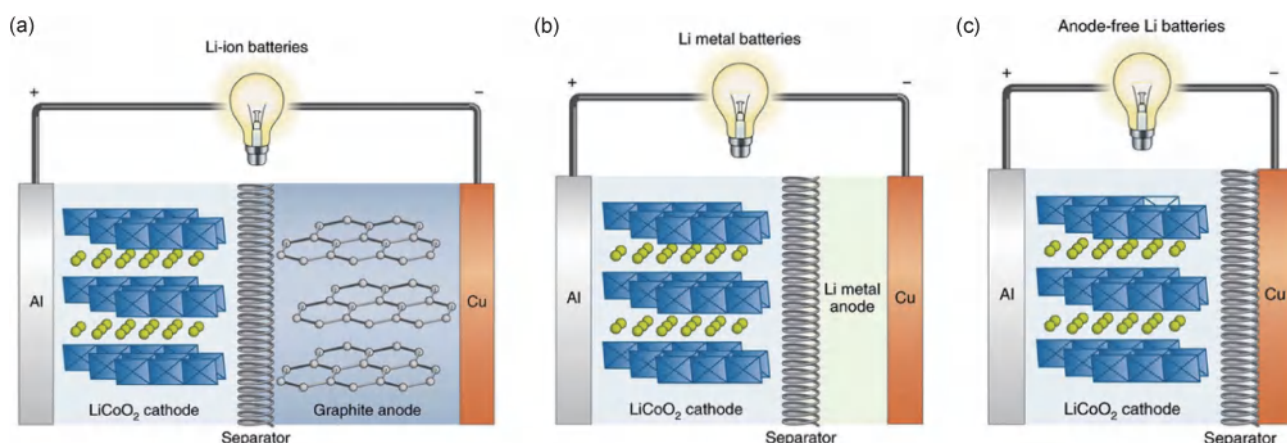


图 1 电池结构示意图^[7]

(a)典型的商用锂离子电池,其结构为 $\text{Cu} \parallel \text{graphite} \parallel \text{LiCoO}_2 \parallel \text{Al}$,其中 Cu 和 Al 分别为负极和正极集流体;

(b)锂金属电池,锂金属代替石墨负极;(c)初始状态下只有负极集流体的无负极电池

Fig.1 Battery configuration diagrams^[7]

(a)typical commercial lithium-ion battery with the structure of $\text{Cu} \parallel \text{graphite} \parallel \text{LiCoO}_2 \parallel \text{Al}$, where Cu and Al are negative and positive current collectors, respectively;(b)lithium metal batteries, lithium metal replaces graphite negative electrode;

(c)anode-free battery with a negative collector in the initial state

本文综述了 AF-LMBs 的研究进展,重点探讨了锂枝晶的形成机制、电解液改性、SEI 层优化以及集流体改性等关键技术,分析了当前 AF-LMBs 面临的挑战,并对未来研究方向提出了展望。

1 无负极锂金属电池的研究进展

1.1 锂枝晶

1.1.1 锂枝晶的形成过程

Brissot 等^[11]指出锂枝晶的生长在根本上是无法避免的,但可以通过揭示枝晶生长的机制,开发新的材料和技术来抑制枝晶生长,从而有效地控制枝晶的生长,提高无负极锂金属电池的安全性和循环稳定性。

锂枝晶的形成过程主要有 3 个阶段^[12-13],如图 2^[13]所示:(1)成膜阶段,锂金属与电解液中的溶剂和添加剂发生化学反应,形成一层覆盖在锂金属表面的固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜;(2)晶核形成阶段,锂离子在电极表面还原并聚集,形成微小的晶核,晶核的形成是枝晶生长的起点,其均匀性直接关系到后续锂沉积的均匀性;(3)枝晶发展阶段,锂金属在负极表面以不均匀的方式沉积,导致形成非均匀的枝状结构。

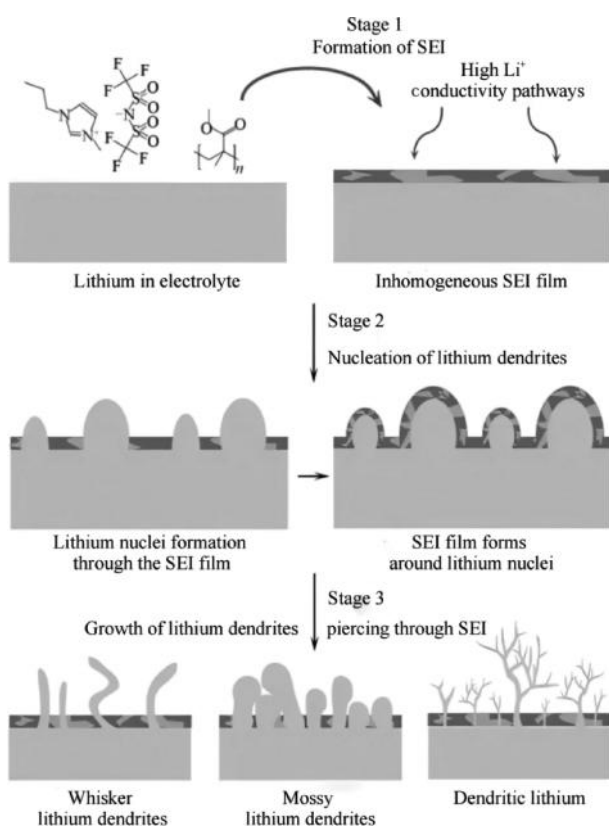


图 2 锂枝晶的形成过程^[13]

Fig.2 Growth process of lithium dendrites^[13]

锂金属电池的负极通常含有宿主材料,可以提供稳定的锂离子通量分布,缓冲体积变化,在充电过程中,锂离子会沉积在这些宿主材料中,形成锂金属,因此,锂金属的沉积和剥离过程相对稳定,从而减少枝晶的形成。而 AF-LMBs 没有传统的负极材料,负极仅由集流体(如铜箔)构成,在充电过程中,锂离子直接沉积在集流体上形成金属锂,这可能导致锂的成核势垒较高,需要克服大的成核过电势,从而造成非均匀的锂沉积,这种不均匀的沉积增加了锂枝晶形成风险。因此,对于 AF-LMBs 在负极锂枝晶形成过程中面临的挑战更大,研究者们需要通过改性集流体、优化电解液和电池设计等策略来抑制锂枝晶的生长,以提高电池的安全性和循环稳定性。

1.1.2 锂枝晶的生长模型

目前存在一些比较实用的模型来描述锂枝晶的形成和生长行为,了解和掌握这些模型有助于控制锂枝晶生长,从而提高电池使用寿命,主要包括以下模型:

(1)Sand's time 理论^[14-16]:通过对离子迁移率、电流密度以及电解质中的离子浓度等因素计算得到锂枝晶生长的临界时间^[17],可以预测和控制锂枝晶的形成,从而提高电池的使用寿命。但该理论在实际应用中可能存在局限性,这是因为它假设了均匀的离子浓度和电场分布,而实际情况可能更加复杂,特别是在具有非均匀 SEI 层的电池中。

(2)空间电荷理论^[18-20]:Chazalviel^[19]指出,在较低的有效电流密度下,电池中能够维持一个最小且均匀的离子浓度梯度,这样就不容易发生锂枝晶;而当电流密度增加时,靠近负极的区域离子浓度可能降为 0,从而诱发枝晶的形成。因此,通过调整电场布局或减少有效电流密度是控制枝晶生长的有效手段。该理论解释了锂枝晶的产生与局部电场聚集的关系,但未能充分考虑 SEI 层的不均匀性和多相传输特性对锂枝晶生长的实际影响。

(3)应力松弛模型^[21]:由 Kushima 等^[21]提出,该模型强调了 SEI 膜在锂枝晶生长中的关键作用。在电沉积过程中,沉积物底部会积累应力,当这些应力达到一个临界值时,SEI 膜会破裂以释放压力。这种破裂导致锂金属优先在新暴露的锂表面沉积,从而形成锂枝晶。一旦应力得到完全释放,枝晶的生长就会停止,并且 SEI 膜会重新在新露出的锂表面形成。该模型揭示了锂枝晶生长与 SEI 膜破坏和应力积累之间的直接联系,并且兼顾到锂金属沉积过程中的应力变化,有助于解释晶须状和苔藓状枝晶的形成,但是它需要更多的实验数据来验证不同电流密度和温度条

件下的枝晶生长行为。

(4) 固态电解质膜保护模型^[22]: 锂金属在锂负极固态电解质膜表面沉积时会产生一定的应力, 这种应力一旦使得固态电解质膜破裂, 将会诱导锂金属在缺陷处快速沉积及生长。尽管固态电解质膜在理论上可以阻止枝晶生长, 实际上枝晶仍可能通过晶界或缺陷穿透固态电解质, 限制了其在实际应用中的有效性^[23]。

(5) 电荷诱导生长模型^[24]: 该模型认为锂枝晶的生长是由负极表面不均匀的电荷分布引起的。锂金属的沉积会导致界面电场环境的变动, 锂离子会优先在负极凸起的电荷聚集尖端处沉积, 从而形成锂枝晶。该模型考虑了电荷分布对锂枝晶生长的影响, 有助于解释枝晶生长的电化学机制, 但需要进一步阐明在不同电解质和电极材料条件下电荷分布与锂枝晶生长之间的具体关系。

(6) 薄膜生长模型^[25]: 在基底表面沉积的锂金属薄膜和基底锂金属之间的差异(表面能、晶格等)导致锂枝晶的生长, 增加锂基底薄膜与沉积锂之间的表面能差值, 或使用具有高比表面能的三维集流体, 将会在一定程度上诱导锂金属的层状沉积, 降低锂枝晶的形成。该模型通过考虑锂金属薄膜和基底之间的相互作用, 提供了一种解释锂枝晶生长的物理机制, 未来尚需更多的实验验证不同基底材料和沉积条件下的枝晶生长行为。

这些模型从不同的角度解释了锂枝晶的形成和生长机制, 为锂金属电池的设计和优化提供了理论依据, 从而提高电池的安全性能和循环稳定性, 但仍然存在局限性和误差, 需要提高关于锂枝晶的各种理论模型的准确性。Peklar等^[26]采用先进的原位表征技术(如光学显微镜、电子显微镜、X射线成像技术等)直接观察锂枝晶的生长过程, 并将观察结果与理论模型的预测进行对比; Pant等^[27]开发相场模型来模拟裸露的锂负极和覆盖有保护层的锂负极中的沉积和剥离过程, 通过模拟结果来揭示充电过程中枝晶生长和死锂形成的机制, 并与实验结果进行对比; 有学者结合现有理论提出新模型, 如Ning等^[28]结合理论和实验提出了一种全新的固态电池枝晶理论, 解释了固态电池中枝晶产生的根本原因。这项研究通过微米CT、电化学、固体力学分析和建模的结合, 将固体电解质的微观结构缺陷、电流密度、压力与锂金属的穿透行为和循环寿命联系起来。随着新材料和新技术的不断涌现, 未来可能会开发更多的创新方法, 从而更有效地抑制锂枝晶的生长, 进一步优化锂电池的性能和安全性。

1.2 电解液改性

AF-LMBs在充放电过程中, 锂金属的沉积和剥离可能会导致锂枝晶的形成, 这些枝晶穿透隔膜, 引起电池短路甚至热失控。通过电解液改性, 可以优化锂离子的传输特性, 减少电解液分解和电极材料的副反应, 从而延长电池的循环寿命; 有助于形成均匀且稳定的电极/电解液界面, 这对于AF-LMBs中锂金属的均匀沉积和剥离至关重要。以下是一些实验数据和研究结果, 证明了电解液改性手段在提高AF-LMBs电化学性能方面的有效性。

高浓度电解液(high concentration electrolyte, HCE), 如0.6 mol/L LiDFOB/0.6 mol/L LiBF₄可以减少游离溶剂和金属锂之间的副反应, 形成稳定的SEI层, 从而提高无负极锂金属电池的循环稳定性^[29]。吴晨等^[30]提出HCE存在黏度和电导率、浸润性、界面稳定性等问题, 研究者们为了解决离子电导率与界面稳定性之间的矛盾, 提出了局部高浓度电解液(localized high-concentration electrolyte, LHCE)的概念。LHCE结合了HCE的稳定性优势以及低浓度电解液的低黏度和成本效益^[31], 有助于在锂金属表面形成富含锂氟化物(LiF)的稳定SEI层, 从而提高电池的循环稳定性和库仑效率。此外, LHCE中的稀释剂能够增强Li⁺的扩散能力, 从而提升离子电导率, 改善电池的充放电倍率。通过减少自由溶剂分子的数量, LHCE还能增强电解液的热稳定性, 并有效抑制锂枝晶的生长。Chen等^[32]提出引入惰性稀释剂来制备LHCE, 降低了高浓度电解液的黏度和成本, 同时改善了与隔膜和电极材料的浸润性。

郭姿珠等^[33]结合气相色谱、Raman光谱以及电化学测试, 研究了LHCE电解液浓度、工作温度以及充电截止电压对AF-LMBs体系产气情况的影响。表1^[34-38]对比了软包全电池Cu||NCM712在不同浓度的LHCE中以及不同运行温度下的产气情况, 发现锂盐浓度是影响循环寿命和产气量的显著因子, 提高锂盐浓度可以减少LHCE中自由溶剂分子的数量, 抑制电解液的氧化分解和电池产气, 从而延长AF-LMBs的使用寿命。

Zhou等^[34]开发了一种新型的高浓度醚基电解液(4 mol/L LiFSI-DME), 解决了锂的枝晶生长和循环效率低下等科学难题。使用4 mol/L LiFSI-DME电解液的AF-LMBs在100次充放电循环后, 采用低速率充电(0.2 mA·cm⁻²)和高速率放电(2.0 mA·cm⁻²)的电池, 放电容量大约是原始值的54%, 平均CE提高到99.8%。这些数据显示, 这种新型电解液体系能够实现“无负极”锂金属电池近100次的可逆循环。

Hagos 等^[35]研究了一种局部浓缩的电解液,即在碳酸酯基电解液中局部浓缩的 2 mol/L LiPF₆,使用氟乙烯碳酸酯(FEC)作为稀释剂。通过 Li||Cu 半电池测试和无负极 Cu||LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂(NMC)全电池测试,评估了电解液的极化、循环性能和库仑效率。结果显示,使用该电解液的 AF-LMBs 在第 50 次充放电循环后容量保持率超过 40%,并且平均 CE 保持在 97.8% 以上,显著改善循环稳定性和平均 CE。

Pathirana 等^[36]采用一种超浓缩 Phosphonium 基离子液体电解液,并与高面积容量的 NMC622 正极(>3.5 mAh/cm²)配合使用。该无负极电池(SC NMC 622||Cu)在 1.25 C 脉冲测试下,50 次充放电循环后显示出高达 99.15% 的库仑效率。这种电解液在 4.5 V 电压下能够实现较高的库仑效率和良好的循环寿命,有助于提高电池的循环稳定性和性能,这对提高电池的长期可靠性和实用性至关重要。

Ye 等^[37]配置了一种高浓度 LiTFSI 溶剂溶解在氟代碳酸乙烯酯和丁二腈塑料混合物所形成的局部氟化电解液(localized fluorinated electrolyte, LFE)中,用于调整 AF-LMBs 中固体电解质界面的化学成分,以抑制过度的锂枝晶生长和界面反应,使锂沉积过程更均匀,从而 Cu||Li Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) AF-LMBs 的

库仑效率高达 99%,循环性能也得到了大幅度提高。

Deng 等^[38]配制了一种包含 LiTFSI 和 LiDFOB 双盐的浓缩电解液,该双盐溶解在二甲基碳酸酯(dimethyl carbonate, DMC)和氟乙烯碳酸酯(fluoroethylene carbonate, FEC)的混合溶剂中,且含有 LiNO₃ 添加剂。FEC 和 LiNO₃ 调节了富含阴离子的溶剂化结构,有助于形成富含 LiF 和 Li₃N 的 SEI 层,实现了高达 98.3% 的库仑效率。LiDFOB 优先分解,有效抑制了富锂(Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂)正极在高电压操作中的副反应,且正极在初始充放电循环中提供了补充锂源,从而延长了循环寿命。因此,由该电解液所制备的 AF-LMBs,即使在 4.6 V 的超高电压下也能稳定运行 80 次充放电循环。

表 1^[34-38]总结了以上 5 种改性电解液在不同充电截止电压和循环次数下的库仑效率对比,可以看出各电解液在高电压下也能实现较高的库仑效率和良好的循环寿命,显示出了巨大的潜力。未来 AF-LMBs 电解液的研究应集中在电解液的筛选与优化、添加剂的开发、高浓度电解液的应用、电解液与集流体的协同优化以及新型电解液体系的开发等方面,以实现更高的能量密度、更好的循环稳定性和安全性。

表 1 各电解液在不同充电电压和循环次数下的库仑效率对比

Table 1 Comparison of coulombic efficiency of various electrolytes at different charging voltages and cycle numbers

Electrolyte	Charging voltage/V	Cycle number/cycle	Coulombic efficiency/%	Reference
4 mol/L LiFSI-DME	3.0-3.8	100	99.8	[34]
2 mol/L LiPF ₆	4.5	50	97.8	[35]
Phosphonium-based ionic liquid electrolyte	4.5	50	99.15	[36]
LFE	4.3	50	99	[37]
Concentrated electrolyte (LiTFSI, LiDFOB)	4.6	80	98.3	[38]

1.3 固体电解质界面(SEI)

AF-LMBs 在锂可逆性、循环稳定性、容量保持率等方面存在不足,而 SEI 的稳定性和均匀性对于有效解决上述问题至关重要。理论上,SEI 将锂负极和电解液隔绝开来,避免了持续的电解液和活性锂的消耗,而锂金属和 SEI 表面存在的大量缺陷和突起会导致非均匀的电场和锂离子通量,影响锂沉积行为。在 AF-LMBs 中,由于 Li⁺ 从正极沉积在铜基底上,SEI 的均匀性在锂金属沉积过程中无法保持,导致电解液的不受控分解,因此,SEI 的不稳定性会导致 AF-LMBs 的整体性能退化。因此,对 SEI 的研究和优化是无负极锂金属电池技术发展的关键所在。

Huang 等^[39]通过在阴极中添加锂草酸盐,不仅可以提供额外的锂源,还可以通过形成富含 Li₂CO₃ 的

SEI 来提高电池的循环稳定性和库仑效率,从而延长 AF-LMBs 的循环寿命。研究表明,含有 20%(质量分数)锂草酸盐的 AF-LMBs 在 50 次循环后容量保持率超过 80%,在 100 次循环后超过 40%,优于仅使用纯 LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ 正极的电池(少于 20 次循环)。且随着复合正极中锂草酸盐含量的增加,AF-LMBs 的平均库仑效率得到显著提高,延长了电池的循环寿命。

由于天然 SEI 的力学性能较差,无法适应循环时的体积变化,难以维持长期循环。因此,设计人工 SEI 可以诱导均匀的 Li 沉积、降低由集流体的不均匀和粗糙表面引起较大的局部电流密度,并减少成核势垒。Zhao 等^[40]研究指出,通过利用电解液组分的氧化还原化学反应,在电池内部构建设计 SEI,从而有效提高金

属负极的可逆性。稳定的 SEI 对于高性能 AF-LMBs 至关重要,人工 SEI 必须具备化学稳定性,以确保 Li^+ 传输的稳定和均匀,并有效阻碍所有非金属还原反应及法拉第反应。在人工 SEI 内部, Li^+ 的扩散速率较高,而在电极与人工 SEI 的界面上,则具有更高的表面扩散速率。

Sun 等^[41]采用共溅射方法制备了具有氟化锂 (LiF) 和氮氧化磷锂 (LiPON) 异质结构的复合人工 SEI,以实现高离子电导率和断裂韧性,能够有效抑制锂枝晶的形成,同时实现锂的均匀沉积,从而显著提升 AF-LMBs 的性能。与体相 LiPON 膜相比,嵌入的 LiF 畴具有极高的杨氏模量和表面能,使得断裂韧性提高了一个数量级。集成结构中 LiPON 和 LiF 之间的界面产生了额外的 Li^+ 快速传输路径,使得人工 SEI 离子电导率高达 $1.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,超过了 LiPON ($1.1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。因此,该人工 SEI 使得 AF-LMBs 循环寿命增加了 250%。

Liu 等^[42]在铜箔上制备了一种电纺有机-无机复合纳米纤维膜,作为 AF-LMBs 的人工 SEI (CuWs),以增强电池性能。采用亲疏聚乙烯吡咯烷酮作为聚合物基质,硝酸铜作为能够进行原位氧化还原反应的无机功能颗粒。CuWs 具有 3D 网络结构,能够适应电极体积变化,并抑制锂枝晶在锂沉积和剥离过程中的生长。此外,CuWs 促进了硝酸锂 (LiNO_3) 的原位生成,这有助于稳定 SEI 层并提高锂的利用率。纳米纤维上 LiNO_3 的释放位点使得铜箔的原位还原成为可能,为锂的沉积提供了成核位点,并形成了三维离子-电子混合导电网络。这种 CuWs 层减少了界面阻力和成核障碍,促进了负极表面的 Li^+ 均匀分布。含有 CuWs 的锂-铜电池表现出显著的循环稳定性,在 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下可以持续超过 460 次循环,平均库仑效率超过 98.6%。在该电池中, $\text{LFP} \parallel \text{PE} \parallel \text{CuWs}$ 在低温 1.0°C 下稳定循环超过 30 次,容量保持率为 92.0%。上述研究结果表明,CuWs 膜显著增强了 AF-LMBs 的电化学性能,并为高能量密度 AF-LMBs 提供了一种新的人工 SEI 保护策略。

1.4 集流体改性

集流体在 AF-LMBs 中起着至关重要的作用,这是因为它影响锂的初始成核条件和生长形态。铜集流体与锂之间通常具有较高的成核势垒,导致锂在铜表面的成核过电位升高,不利于锂均匀沉积,并影响后续生长锂的形貌和 SEI 形成,但通过使用亲锂材料对铜集流体进行改性,可以有效地降低锂金属的成核过电势,提供与锂金属更好的兼容性,从而提高电池的安全性;同时还可以减少锂成核障碍,促进锂的均

匀成核和生长,从而延长 AF-LMBs 的循环寿命。另外,AF-LMBs 中锂枝晶的形成会导致低库仑效率和安全问题,集流体改性可以通过降低局部电流密度和提供更多的成核位点来抑制锂枝晶的形成。

为增强集流体的亲锂性,在铜箔上引入亲锂性材料,如金、银、锌和镁等,可以降低锂成核的过电势,保证金属锂的稳定沉积和剥离。例如,Koul 等^[43]采用镓基液态金属 (liquid metal, LM) 作为铜集流体上的涂层,以均匀沉积锂,防止枝晶形成,并提高循环效率。在半电池测试中,LM 涂层的电极能够持续长达 180 h 的循环,而未涂覆涂层的铜电极仅持续了不到 40 h。在使用 FEC/DMC 电解液的全电池测试中,LM 涂层的电池在 40 次循环后保持了约 38% 的初始容量,且显示出极高的库仑效率,约为 97%。这些数据表明,LM 显著提高了无负极锂电池的循环稳定性和库仑效率,从而增强电池的整体性能。

Lee 等^[44]通过磁控溅射技术在铜集流体上沉积 PdTe_2 薄膜, PdTe_2 涂层集流体的全电池在 100 次循环后展现出 70.7% 的容量保持率,平均库仑效率为 99.65% (0.2 C 倍率)。 PdTe_2 涂层集流体的电池表现出比裸铜集流体更优异的电化学性能,包括更低的成核过电位、更稳定的电压滞后和更低的界面阻抗。

Ahn 等^[45]通过磁控溅射技术开发了一种在铜箔表面制备亲锂性的 Mg 改性层的方法。在 Mg 涂层的铜基底上,即使在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,50 次充放电循环后,库仑效率仍保持在 83.7%。此外,与 LiFePO_4 正极配对的软包电池在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下能够实现超过 70 次的循环寿命,且没有显著的容量下降。这是由于 Mg 原子的高扩散系数, Li-Mg 界面在循环过程中保持在沉积的锂层中,有助于形成富含无机物的 SEI 层,这种 SEI 可有效抑制锂枝晶的生长,从而延长无负极锂金属电池的循环寿命。

Mirbagheri 等^[46]采用 Fujifilm Dimatix 技术在铜集流体上制备银-锂亲和位点,以改善锂的成核和沉积过程。Ag 涂层增加锂亲和性,可以降低电荷转移电阻、提高交换电流密度,并减少锂成核过电位 (从裸露铜的 55.75 mV 降低到完全涂覆情况下的 13.5 mV);此外,Ag 涂层还提高了半电池循环稳定性和库仑效率 (裸露铜在 76 次循环后为 91.22%,而完全涂覆 Ag 涂层在 250 次循环后可达 97.01%),同时实现了更均匀的锂沉积,减少了宏观上的不规则性。

开发新型集流体,如铜纳米纤维网络、泡沫铜基集流体和垂直铜纳米棒,因其独特的性能和结构,为实现无枝晶的锂金属负极赋予新的可能性。例如,郭姿珠等^[47]研究了商业黄铜箔 (F-Cu-Zn) 作为负极集流

体在 AF-LMBs 中的电化学性能,并且结合多种表征技术揭示了 F-Cu-Zn 电极在循环过程中的结构演变。结果表明:与商业铜箔(F-Cu)相比,F-Cu-Zn 含有丰富的亲锂位点,诱导金属锂均匀成核与生长,所组装的 Cu-Zn||NCM712 软包全电池的室温循环寿命从 75 次增加至 117 次。

复合集流体作为一种新型材料,因其在安全性、能量密度和成本方面的优势,正在逐步成为锂电池行业的重要技术路径之一。随着技术的成熟和产业化的推进,复合集流体有望在未来的电池技术中发挥更加重要的作用。Ouyang 等^[48]开发了一种超轻的复合集流体,厚度仅为 5.2 μm ,面密度低至 0.78 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,相较于高比能锂电池的铜基集流体减轻 49%~91%,能量密度提升 36%~61%。同时,复合集流体表面铜层的纳米化结构改善了锂离子的吸附、成核和沉积过程,提升了锂金属沉积-剥离过程的可逆性和动力学。刘泽宇等^[49]利用配体法制得银纳米颗粒并与导电炭黑(Super P)物理混合制备了纳米化银碳复合集流体,解决了全固态无负极锂金属电池中锂离子通量不均带来的接触损失和枝晶生长问题。使用该集流体的全固态无负极锂金属电池在循环过程中接触良好,界面阻抗约为 10 $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$,充分分散的银纳米颗粒使亲锂位点均匀地分布在锂金属的体相内,显著提高了锂金属的可逆性。该研究实现了超过 7.0 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 锂金属的均匀稳定沉积,并在 0.25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下进行超过 200 次的稳定循环。该集流体有效改善了全固态电池内部电解质-负极/集流体界面的接触性能,为全固态锂金属电池,特别是使用无负极构型的锂金属电池走向实用化提供了有效的新策略。

随着新能源汽车和储能领域对锂电池能量密度要求的提高,集流体材料正朝着更轻薄的发展方向,轻薄化的集流体可以降低电池的材料成本,并通过减薄和减重提升电池能量密度。复合集流体通过其独特的“金属-高分子材料-金属”三明治结构,提供了更高的安全性、能量密度和成本效益。随着技术的不断进步,改性集流体在提升电池性能方面的优势将进一步扩大。

2 无负极锂金属电池发展中面临的挑战

相比含有负极材料的锂电池,AF-LMBs 失去了负极宿主材料的保护或来自负极侧的锂补偿,在循环时任何不可逆的活性锂消耗都是在损耗电池容量,导致其容量保持率较低。从商用角度来看,由于电池制造过程中不需要锂金属,无负极锂金属电池可以有效

简化电池组装并减少材料消耗,但仍然存在若干技术和安全问题,以下对 AF-LMBs 在发展中面临的挑战进行总结,主要包括以下方面:

(1) 锂枝晶问题^[50]:在充放电过程中,由于铜的疏锂性和金属锂的高活性,负极侧金属锂成核不均匀,易发生锂枝晶生长。锂枝晶的存在不仅会刺穿隔膜带来安全隐患,而且增加了金属锂与电解液的副反应,引起金属锂的迅速损耗,造成锂的循环效率低下。

(2) “死锂”的形成^[51]:锂枝晶造成电解液持续分解的同时,其副反应反复形成 SEI 膜,会隔绝负极上的锂枝晶与负极的连结,进而产生“死锂”。由此导致电池容量快速衰减,并最终降低无负极锂金属电池的 electrochemical 性能。

(3) 循环寿命挑战^[52]:无负极锂金属电池在循环过程中任何不可逆的活性锂损失均会直接体现在电池容量的损失上,导致电池较低的容量保持率。如何在保持高能量密度的同时提升循环寿命是目前无负极锂金属电池面临的最大挑战。

(4) 锂的不可逆损耗^[53]:由于没有负极侧的稳定宿主材料的保护或过量活性锂的补偿,在循环过程中由“死锂”的产生以及电解液和金属锂之间的副反应所导致的锂的不可逆损耗都会直接体现在电池容量的损失上。

(5) 锂成核和生长行为的调控^[54]:无负极锂金属电池中的锂成核和生长行为与常规锂金属电池有所不同,锂直接沉积在负极集流体表面,由于锂在铜上的成核势垒相对较高,需要克服大的成核过电势,可能会导致非均匀的锂沉积。

(6) 锂沉积剥离的低可逆性^[55]:导致可用活性锂的快速损失。在未改性的铜集流体上的锂沉积则会出现更严重的活性锂的损失。低可逆的锂沉积/剥离导致低的库仑效率,这与电池的容量保持和循环寿命直接相关。

针对上述挑战,研究人员正在探索多种解决方案,包括电解液体系的优化、稳定 SEI 膜的构建以及集流体的设计与改进等。

3 总结与展望

无负极锂金属电池在充放电过程中易形成锂枝晶,这不仅会刺穿隔膜带来安全隐患,而且增加了金属锂与电解液的副反应,引起金属锂的迅速损耗,造成锂的循环效率低下,锂枝晶的存在是无负极锂金属电池亟须解决的关键科学和技术难题之一。电解液稳定性是影响无负极锂金属电池性能的另一个重要

因素,电解液和金属锂之间的副反应会导致锂资源的不可逆损耗,直接体现为电池容量的损失,因此,如何减少电解液与锂金属的副反应,提高电解液的稳定性,是提升无负极锂金属电池性能的关键。SEI 的稳定性对无负极锂金属电池的长期稳定性至关重要,但是天然 SEI 较为脆弱,受内部应力影响而易破碎,导致锂金属与电解液持续反应。有效的策略是在集流体表面设计人工 SEI,以减少初始锂的不可逆损失,显著抑制锂枝晶生长。集流体对稳定负极侧至关重要,通过合适的材料与结构有效调控锂金属的沉积/剥离,但实际应用仍然存在困难,需要进一步的研究。无负极锂金属电池中锂直接沉积在外来衬底(通常为 Cu)上,由于锂在铜上的成核势垒相对较高,需要克服大的成核过电势,可能会导致非均匀的锂沉积。

综上所述,未来的研究应集中于以下方面:通过协同效应将现有策略组合在一起,进一步提高电解质的性能,如优化电解质配方,配合高浓度电解质,实现锂的高利用率,进一步阐明锂离子在人工 SEI 中的传输机制,特别是界面处热力学、动力学和电化学过程的综合效应,从而提高无负极锂金属电池的性能,结合实际应用需求,如快充慢放的充电条件以及热封装等前处理技术,以实现无负极锂金属电池的商业化应用。此外,还需要关注电池的体积能量密度,以实现更紧凑和高效的能源存储系统。

参考文献

- [1] SHARMA S K, SHARMA G, GAUR A, et al. Progress in electrode and electrolyte materials: path to all-solid-state Li-ion batteries[J]. *Energy Advances*, 2022, 1(8): 457-510.
- [2] 邵海涛, 闫华军, 王伟, 等. 辊压温度对锂离子电池正极微观结构及性能的影响[J]. *材料工程*, 2024, 52(11): 158-165.
SHAO H T, YAN H J, WANG W, et al. Effect of calendaring temperature on microstructure and properties for Li-ion batteries cathode[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(11): 158-165.
- [3] ZHANG Y, ZUO T T, POPOVIC J, et al. Towards better Li metal anodes: challenges and strategies[J]. *Materials Today*, 2020, 33: 56-74.
- [4] HOSSAIN M H, CHOWDHURY M A, HOSSAIN N, et al. Advances on synthesis and performance of Li-Ion anode batteries-a review[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2024, 17: 100588.
- [5] XIE Z, WU Z, AN X, et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(39): 7094-7102.
- [6] LOULI J A, ELDESOKY A, WEBER R, et al. Diagnosing and correcting anode-free cell failure *via* electrolyte and morphological analysis[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(9): 693-702.
- [7] ZHANG J G. Anode-less[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 637-638.
- [8] LIU W, LUO Y, HU Y, et al. Interrelation between external pressure, SEI structure, and electrodeposition morphology in an anode-free lithium metal battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(5): 2302261.
- [9] LIN L, QIN K, HU Y, et al. A better choice to achieve high volumetric energy density: anode-free lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2110323.
- [10] LIN L, QIN K, LI M, et al. Spinel-related $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for 5-V anode-free lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 821-827.
- [11] BRISSOT C, ROSSO M, CHAZALVIEL J N. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81(98): 925-929.
- [12] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z Y, et al. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 16114.
- [13] 丰闪闪, 刘晓斌, 郭石麟, 等. 锂枝晶的成核、生长与抑制[J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 97-109.
FENG S S, LIU X B, GUO S L, et al. Nucleation, growth and inhibition of lithium dendrites[J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1): 97-109.
- [14] WANG Z, SUN Z, LI J, et al. Insights into the deposition chemistry of Li ions in nonaqueous electrolyte for stable Li anodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(5): 3178-3210.
- [15] SAND H J S. III on the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1901, 1(1): 45-79.
- [16] BAI P, LI J, BRUSHETT F R, et al. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3221-3229.
- [17] WANG X, ZENG W, HONG L, et al. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(3): 227-235.
- [18] FLEURY V, CHAZALVIEL J N, ROSSO M, et al. The role of the anions in the growth speed of fractal electrodeposits[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1990, 290(1/2): 249-255.
- [19] CHAZALVIEL J N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits[J]. *Physical Review A*, 1990, 42(12): 7355-7367.
- [20] QIU X G, LIU W, LIU J D, et al. Nucleation mechanism and substrate modification of lithium metal anode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(1): 2009012.
- [21] KUSHIMA A, SO K P, SU C, et al. Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium metal growth and dissolution: root growth, dead lithium and lithium flotsams[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 271-279.
- [22] YAMAKI J, TOBISHIMA S, HAYASHI K, et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in

- an organic electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74(2): 219-227.
- [23] SASTRE J, FUTSCHER M H, POMPIZI L, et al. Blocking lithium dendrite growth in solid-state batteries with an ultrathin amorphous Li-La-Zr-O solid electrolyte[J]. *Communications Materials*, 2021, 2(1): 76.
- [24] DING F, XU W, GRAFF G L, et al. Dendrite-free lithium deposition *via* self-healing electrostatic shield mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 4450-4456.
- [25] WANG D, ZHANG W, ZHENG W T, et al. Towards highsafety lithium metal anodes: suppressing lithium dendrites *via* tuning surface energy[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(1): 1600168.
- [26] PEKLAR R, MIKAC U, SERŠA I. Simulation of dendrite growth with a diffusion-limited aggregation model validated by MRI of a lithium symmetric cell during charging[J]. *Batteries*, 2024, 10(10): 352.
- [27] PANT B R, REN Y, CAO Y. Dendrite growth and dead lithium formation in lithium metal batteries and mitigation using a protective layer: a phase-field study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(42): 56947-56956.
- [28] NING Z, LI G, MELVIN D L R, et al. Dendrite initiation and propagation in lithium metal solid-state batteries[J]. *Nature*, 2023, 618(7964): 287-293.
- [29] LEE J A, KANG H, KIM S, et al. Unveiling degradation mechanisms of anode-free Li-metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103826.
- [30] 吴晨, 周颖, 朱晓龙, 等. 锂金属电池用高浓度电解液体系研究进展[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(2): 2008044.
- WU C, ZHOU Y, ZHU X L, et al. Research progress on high concentration electrolytes for Li metal batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2021, 37(2): 2008044.
- [31] CAO X, JIA H, XU W, et al. Localized high-concentration electrolytes for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(1): 010522.
- [32] CHEN J, ZHANG H, FANG M, et al. Design of localized high-concentration electrolytes *via* donor number[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(4): 1723-1734.
- [33] 郭姿珠, 张睿, 孙旦, 等. 无负极锂金属电池在局部高浓度电解液中的产气研究[J]. *化学学报*, 2024, 82(9): 919-924.
- GUO Z Z, ZHANG R, SUN D, et al. Gas generation in anode-free Li-metal batteries with localized high-concentration electrolytes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 82(9): 919-924.
- [34] ZHOU M, LIU W, SU Q, et al. Ionic liquid additive mitigating lithium loss and aluminum corrosion for high-voltage anode-free lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(47): 32959-32972.
- [35] HAGOS T T, THIRUMALRAJ B, HUANG C J, et al. Locally concentrated LiPF₆ in a carbonate-based electrolyte with fluoroethylene carbonate as a diluent for anode-free lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 9955-9963.
- [36] PATHIRANA T, KERR R, FORSYTH M, et al. Application of super-concentrated phosphonium based ionic liquid electrolyte for anode-free lithium metal batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(16): 4141-4152.
- [37] YE X, WU J, LIANG J, et al. Locally fluorinated electrolyte medium layer for high-performance anode-free Li-metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(48): 53788-53797.
- [38] DENG J, LIN H, HU L, et al. Formulating electrolytes for 4.6 V anode-free lithium metal batteries[J]. *Molecules*, 2024, 29(20): 4831.
- [39] HUANG C J, HSU Y C, SHITAW K N, et al. Lithium oxalate as a lifespan extender for anode-free lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 26724-26732.
- [40] ZHAO Q, STALIN S, ARCHER L A. Stabilizing metal battery anodes through the design of solid electrolyte interphases[J]. *Joule*, 2021, 5(5): 1119-1142.
- [41] SUN J, ZHANG S, LI J, et al. Robust transport: an artificial solid electrolyte interphase design for anode-free lithium-metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): 2209404.
- [42] LIU X, LIU J, ZHAO H, et al. *In-situ* construction of high-performance artificial solid electrolyte interface layer on anode surfaces for anode-free lithium metal batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 679: 1106-1116.
- [43] KOUL S, MORITA Y, FUJISAKI F, et al. Effect of liquid metal coating on improved cycle performance of anode-free lithium metal battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(2): 020542.
- [44] LEE J H, CHO Y G, GU D, et al. 2D PdTe₂ thin-film-coated current collectors for long-cycling anode-free rechargeable batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 15080-15089.
- [45] AHN S, SONG H, KIM S, et al. Synergistic effect of embossed Cu current collector and potassium nitrate for achieving dense lithium deposition and improving cycle life in anode-free Li metal batteries[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2024, 61(2): 267-278.
- [46] MIRBAGHERI S, GIBERTINI E, MAGAGNIN L. Inkjet-printed silver lithiophilic sites on copper current collectors: tuning the interfacial electrochemistry for anode-free lithium batteries[J]. *Batteries*, 2024, 10(10): 369.
- [47] 郭姿珠, 张睿, 孙旦, 等. 黄铜集流体在无负极锂金属电池中的应用研究[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(9): 3092-3102.
- GUO Z Z, ZHANG R, SUN D, et al. Brass foil as negative current collector for anode-free Li-metal batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(9): 3092-3102.
- [48] OUYANG Z, WANG S, WANG Y, et al. An ultralight composite current collector enabling high-energy-density and high-rate anode-free lithium metal battery[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(33): 2407648.
- [49] 刘泽宇, 黄文泽, 肖阳, 等. 全固态无负极锂金属电池纳米化复合集流体构筑[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(3): 2305040.
- LIU Z Y, HUANG W Z, XIAO Y, et al. Nanocomposite cur-

- rent collectors for anode-free all-solid-state lithium batteries [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(3): 2305040.
- [50] SHEN X, ZHANG R, SHI P, et al. The dead lithium formation under mechano-electrochemical coupling in lithium metal batteries [J]. *Fundamental Research*, 2024, 4(6): 1498-1505.
- [51] BAPTISTA M C, GUERREIRO A N, KHALIFA H, et al. Anode-less rechargeable lithium battery: the effect of an artificial interface layer [J]. *Materials Proceedings*, 2022, 8(1): 60.
- [52] LIN L, QIN K, ZHANG Q, et al. Li-rich $\text{Li}_2[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ for anode-free lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(15): 8289-8296.
- [53] LIM H S, NGUYEN D T, LOCHALA J A, et al. Improving cycling performance of anode-free lithium batteries by pressure and voltage control [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 9(1): 126-135.
- [54] HUANG W Z, ZHAO C Z, WU P, et al. Anode-free solid-state lithium batteries: a review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2201044.
- [55] 张宇昊, 钱涛, 刘杰. 无负极锂金属电池的研究进展 [J]. *有机化学研究*, 2023, 11(4): 245-262.
- ZHANG Y H, QIAN T, LIU J. Advances on anode free lithium metal batteries [J]. *Journal of Organic Chemistry Research*, 2023, 11(4): 245-262.
-
- 基金项目:**宜春市重大科技项目(2023ZDJCYJ02);江西省教育厅科技计划(GJJ2200818);赣州市重点研发计划项目(GZ2024ZDY019);科技成果熟化与工程化项目(2024SHCC0012)
- 收稿日期:**2024-10-28;**录用日期:**2024-12-26
- 通讯作者:**李勇(1975—),男,副教授,博士,主要从事金属基复合材料、多孔铜箔和锂离子电池负极材料的研究工作,联系地址:江西省赣州市章贡区南外街红旗大道 86 号江西理工大学材料科学与工程学院(341000),E-mail:liyong0248@163.com
- (本文责编:寇凤梅)

引用格式: 孙文浩, 刘娜, 张锐, 等. 高安全锂离子电池用耐高温隔膜的研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 104-120.
SUN Wenhao, LIU Na, ZHANG Kun, et al. Research progress in high temperature resistant separators for high safety lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 104-120.

高安全锂离子电池用耐高温隔膜的研究进展

Research progress in high temperature
resistant separators for high safety
lithium-ion batteries

孙文浩*, 刘娜, 张锐, 田君, 梁晓婧, 田崔钧,
佟蕾, 徐春常, 魏岩巍
(中国北方车辆研究所, 北京 100072)

SUN Wenhao*, LIU Na, ZHANG Kun, TIAN Jun,
LIANG Xiaoqiang, TIAN Cuijun, TONG Lei,
XU Chunchang, WEI Yanwei
(China North Vehicle Research Institute, Beijing 100072, China)

摘要: 锂离子电池因其高能量密度和长循环寿命等优势在二次电池市场占据绝对领先地位。然而, 电池热失控频繁引起火灾事故, 因此电池安全研究具有重要性和紧迫性。隔膜作为锂离子电池的关键组件之一, 对电池的安全运行起到至关重要的作用。开发具有高力学强度、低热收缩率和良好自熄性等优异性能的耐高温隔膜能够显著提升电池在高温环境下的安全性。本文系统性地综述了锂离子电池用耐高温隔膜的研究新进展, 包括对商用聚烯烃隔膜的改性研究以及对三种常见耐高温隔膜材料(聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和芳纶纤维)的结构与性能研究, 并对隔膜的特性参数如厚度、孔隙率、离子电导率、热收缩率等进行了归纳总结。最后, 对耐高温隔膜研究领域未来的发展方向与机遇进行了展望。

关键词: 锂离子电池; 耐高温隔膜; 聚烯烃隔膜改性; 聚丙烯腈; 聚偏氟乙烯; 芳纶纤维

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000546

中图分类号: TB34; TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0104-17

Abstract: Lithium-ion batteries quickly occupy the absolute leading position in the secondary battery market because of their high energy density and long cycling life. However, battery thermal runaway frequently causes fire accidents, so battery safety research is of great importance and urgency. Separator as one of the key components of the lithium-ion battery plays a crucial role in the safe operation of the battery. The development of high temperature resistant separators with excellent properties, such as high mechanical strength, low thermal shrinkage, and good self-extinguishing, can significantly enhance the safety of batteries at high temperatures. This paper systematically reviews the latest research progress in the development of high-temperature resistant separators for lithium-ion batteries, including the modification of commercial polyolefin separators and the structural and performance studies of three common high-temperature resistant separators (polyacrylonitrile, polyvinylidene fluoride, and aramid fiber). The characteristics parameters of separators, such as thickness, porosity, ionic conductivity, and thermal shrinkage, are summarized. Finally, the future development direction and opportunities of high-temperature resistant separators are prospected.

Key words: lithium-ion battery; high temperature resistance separator; polyolefin separator modification; polyacrylonitrile; polyvinylidene fluoride; aramid fiber

由于化石能源的储量有限及其不可再生性, 开发可持续的清洁能源日益受到人们的重视^[1-4]。锂离子

电池作为新能源技术的典型代表, 由于其高能量密度和长循环寿命而被开发应用于多种储能设备, 包括便

携式电子器件和电动汽车^[5-7]。然而,随着锂离子电池的广泛应用,其安全性变得越来越重要且具有挑战性。近年来,由电池热失控引起的危险事故,如手机/电脑电池起火爆燃以及电动汽车自燃,给锂离子电池的发展蒙上了阴影。电池的热失控是一种由机械、电或热滥用导致电池内部温度呈指数增长模式上升到临界水平时发生的着火/爆炸现象^[8]。随着温度的上升,电池内部先后经历固态电解质界面(SEI)的分解、隔膜的皱缩与融化、负极与电解液的反应以及正极与电解液的分解,从而释放出气体和热量^[9]。产生的热量可以进一步传播到其他相邻的电池,引起危险的连锁反应。造成电池热失控现象的主要原因包括外部短路(挤压变形造成正负极外部接触)和内部短路(过放、过充和锂枝晶生长等原因造成正负极内部接触)^[10-11]。虽然一些外部装置如电池管理系统(BMS)、泄压阀和正温度系数电阻提高了电池的安全性,但引起电池发生事故的关键问题并没有得到彻底消除^[12-13]。最好的解决方案是从电池内部出发,结合材料设计,开发出机械稳定、耐高温和阻燃的组件来最大限度地减少热失控的可能。其中,隔膜是保障电池安全的关键之一^[14-15]。

隔膜作为锂离子电池不可缺少的组件之一,在电池充放电过程中不直接参与电化学反应,而是在正负极之间起到绝缘电子并为锂离子提供传输通道的作用^[16-17]。另外,隔膜自身多孔结构可储存电解液,防止其分解^[18]。由隔膜破损失效造成正负极接触短路而最终引发电池热失控的原因主要为(图1)^[19]:(1)隔膜受到外部碰撞或挤压而破碎(机械滥用);(2)环境温度过高导致隔膜发生收缩,甚至熔化(温度滥用);(3)负极表面锂枝晶的不可控生长会刺穿隔膜(电滥

用)^[20]。虽然目前商用聚烯烃隔膜如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)具有较好电化学稳定性和力学强度,但其熔点低(PE为135℃,PP为165℃),热稳定性较差,在高温下很容易发生热收缩而导致电池发生短路^[21]。另外,聚烯烃隔膜的非极性表面使其电解液吸收率较低,致使锂离子的扩散速度受限并易生成锂枝晶^[14]。因此,理想的隔膜材料应该具备优异的热稳定性、高的力学强度和柔韧性、合适的厚度与孔隙率以及良好的离子电导率,从而提高电池的电化学性能,并保证电池的安全性(图2)。

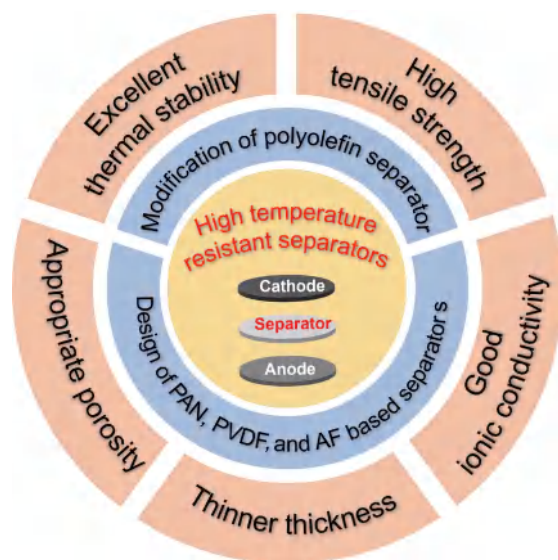


图2 锂离子电池用耐高温隔膜的研究方向与性能要求
Fig. 2 Research direction and requirements of high temperature retardant separator for lithium ion batteries

近年来,对锂离子电池中耐高温隔膜的研究主要集中于两个方面。一方面是以传统聚烯烃隔膜为基础,在其表面涂覆/接枝或在其内部混入具有优异热稳定性和力学强度的有机/无机材料,如聚醚醚酮(PEEK)^[22]、TiO₂^[23]和聚磷酸铵(APP)^[24]。另一方面是用其他高熔点/阻燃的材料代替聚烯烃,开发具有优异性能或特殊微观结构的新型有机聚合物/无机隔膜,如聚丙烯腈(PAN)^[25]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[26]、芳纶纤维(AF)^[27]和Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂^[28]。虽然已有一些关于锂离子电池隔膜的综述论文,但以往的论文大多是对聚烯烃隔膜改性研究进行总结^[29-31],或是只关注某一种新型隔膜材料^[32-33],并不聚焦于对锂离子电池安全性有较大影响的隔膜热稳定性相关研究。

因此,本文系统综述了锂离子电池用耐高温隔膜的研究新进展,包括对商用聚烯烃隔膜的改性研究以及对3种常见耐高温隔膜材料(PAN、PVDF和AF)的

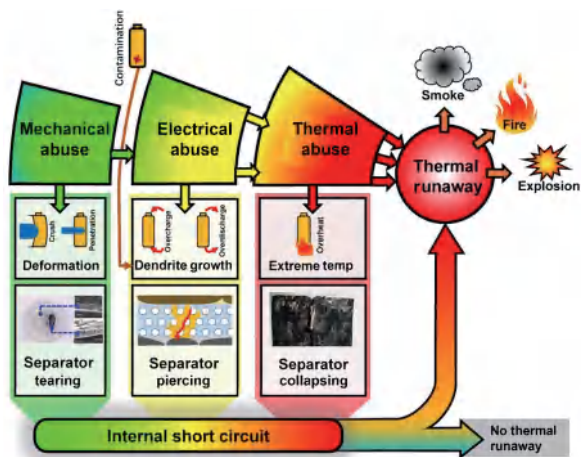


图1 锂离子电池在机械、电和热滥用下引发其热失控的示意图^[19]
Fig. 1 Schematic diagram of the lithium ion battery under mechanical, electrical and thermal abuse leading toward the thermal runaway^[19]

结构与性能研究,并对隔膜的特性参数如厚度、孔隙率、离子电导率、热收缩率等进行了归纳总结,最后对耐高温隔膜研究领域未来的发展方向与机遇进行了展望。

1 隔膜基本要求

隔膜是锂离子电池的重要组成部分。锂离子电

池的安全性和电化学性能与隔膜属性密切相关。表1展示了隔膜各参数的基本要求。

(1)厚度。隔膜厚度直接影响锂离子的传输效率。隔膜越薄,锂离子的传输路径越短,传输阻力越小,从而提高电池的性能。因此,薄隔膜有利于提高电池的能量密度。而厚隔膜能够更有效地防止其被锂枝晶刺穿而发生短路。综上所述,在保证电池安全性的同时,隔膜的厚度应尽量薄($<25\text{ }\mu\text{m}$)^[16]。

表1 锂离子电池隔膜要求

Table 1 Requirements of separator properties for lithium ion batteries

Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa	Porosity/ %	Electrolyte wettability	Ionic conductivity/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Thermal shrinkage/ %
<25	>98.06	40-85	Fast and fully wetted	0.1-1	<5 (at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ after 1 h)

(2)力学强度。在隔膜生产,电池组装以及工作过程中,隔膜会受到弯曲,挤压甚至锂枝晶穿刺的风险。因此,隔膜应具有良好的力学强度。根据美国先进电池联盟(USABC)规定,当对其施加 6895 kPa 时,隔膜的偏移量应小于 2% 。而根据 ASTM D882 和 D638 规定,厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的隔膜的最小拉伸强度为 98.06 MPa ^[34-35]。

(3)孔径与孔隙率。隔膜孔径大小及其分布会影响电池内锂离子传输。适当的孔径可以确保锂离子在电极之间顺利传输,同时防止正负极直接接触造成短路。根据 USABC 规定,锂离子电池隔膜的孔径应小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。另外,均匀的孔径分布有利于电极表面电流密度分布均匀。隔膜的孔隙率定义为微孔体积占隔膜总体积的比值。过高的孔隙率会降低隔膜的力学强度,增加短路的风险,而过低的孔隙率不利于电解液的储存,导致锂离子传输阻力增大。目前商用锂离子电池隔膜的孔隙率普遍为 $40\%\sim 85\%$ ^[34,36]。

(4)电解液润湿性。隔膜良好的电解液浸润性可以扩大电解液与隔膜的接触面积,实现快速的锂离子传输。具有较多亲水基团的极性材料可以作为隔膜材料,以加快电解液对隔膜的快速吸收和渗透。隔膜的润湿性好坏一般用电解液吸收率和接触角来判断^[14]。

(5)离子电导率。隔膜的离子电导率是指隔膜在被电解质充分润湿后的离子流动能力。高离子电导率意味着电极之间的离子能够更快地传输,从而提高电池的电化学性能。常见有机电解液的离子电导率在 $0.1\sim 1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内,而商业隔膜如聚丙烯膜的离子电导率仅在 $0.01\sim 1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 范围内^[36]。通过减少隔膜厚度、提高其孔隙率或增加其电解液润湿性等措施可以提高隔膜的离子电导率。

(6)热收缩率。隔膜在温度接近其熔点时会发生热收缩,而热收缩率过大会使得正负极直接接触而短路。一般规定,隔膜在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h 后,其热收缩不超过 5% ^[37]。

2 耐高温隔膜的制备与改性

2.1 聚烯烃基隔膜

聚烯烃隔膜材料如 PP 和 PE,由于其较好的力学强度和电化学稳定性,被大规模应用于锂离子电池中。然而,聚烯烃隔膜较差的热稳定性限制了电池在高温下的性能,甚至会引发正负极接触短路而造成电池热失控。目前,提高聚烯烃基隔膜耐热性的改性方法主要包括表面改性和共混改性。表 2^[22-24,38-58] 总结归纳了近年来所报道的具有优异热稳定性的改性聚烯烃隔膜的重要特性参数。表面改性是将热稳定性好的有机聚合物/无机纳米颗粒等材料涂覆或接枝在聚烯烃隔膜表面(图 3),由于操作简单、工艺通用性强,表面改性法已广泛应用于商业聚烯烃隔膜的改性^[15]。高耐热聚合物如聚醚醚酮(PEEK),是一种具有优异热稳定性的半结晶热塑性塑料(熔点为 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$)。Zhu 等^[22]利用相转变技术,在聚烯烃隔膜表面附着一层 PEEK,得到 PP-PEEK 和 PE-PEEK 复合隔膜,如图 3(a)^[22]所示。PEEK 涂层赋予复合隔膜出色的热稳定性,在高达 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下也能保持相对稳定(图 3(b)^[22])。此外,与原始聚烯烃隔膜相比,PEEK 涂层对电解液良好的亲和性使得复合隔膜的离子电导率提高了 100% 以上,从而提高了电池的电化学性能。聚酰亚胺(PI)作为一种高性能特种工程聚合物,具有高机械稳定性和高热稳定性。Qi 等^[38]制备了一种新型的 PI 微球并将其涂覆于 PP 隔膜表面

表 2 改性聚烯烃隔膜的物理化学特性
Table 2 Physicochemical properties of modified polyolefin separators

Separator	Preparation method	Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa	Porosity/%	Ionic conductivity/ $(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	Electrolyte uptake/%	Thermal shrinkage/%	Ref.
HAP-NA/PE	Impregnation	≈ 22	113		0.0345		No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[43]
PP-PEEK	Coating	27	115	54.8	0.993	181.4	0.2 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[22]
PE-PEEK	Coating	25	125	57.6	1.31	193.3	9.4 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[22]
Cr-MOF/PP	Coating	42				≈ 260	No obvious shrinkage (160 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[42]
Mg(OH) ₂ /TPP/PE	Coating	35	50.3		0.69		31.4 (130 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[49]
HPI@PE	Electrospinning	28	24.3	65	0.46	204	No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$)	[39]
TiO ₂ /PE	Coating	≈ 9	17		0.57	269	10 (140 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[23]
PP@PI	Coating	24	138	54.78	0.35	207.62	No obvious shrinkage (150 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[38]
HDPE@boehmite/PE	Coating	10		44	0.3162	136.8	5 (130 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[45]
ZrO ₂ @PI/PE	Coating	11		54.28	0.66	164.18	No obvious shrinkage (150 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[46]
Sodium alginate/ AlOOH/PDA-PP	Coating	76	5.9	61.4	1.53	165	No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[55]
ZnB/PE	Coating	28			1.14		8 (150 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[56]
Halloysite@PP	Coating	35	≈ 42	71	0.66	224.6	7.9 (180 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[47]
AlOOH/PE	Coating	25	145.1	60.1	1.08	173.1	8 (150 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[44]
PP-g-mSiO ₂	Impregnation	25		60	0.87	379	0 (170 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[41]
Al ₂ O ₃ /PE@PPy	Impregnation	23		43.5	0.61	75	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[57]
Celgard 2325@(P-POP/ PVDF)	Coating	63			1.24	661	No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$)	[40]
Novec1230/HFC@PE	Coating			53.6	1	132	≈ 5 (180 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[52]
DMVP-SiO ₂ /PE	Coating	23.5		46.1	0.97	90	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[51]
DBDPE/Sb ₂ O ₃ /PE	Coating	16	63.8				20 (150 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[50]
Vermiculite/PP	Coating	30				157.3	0 (500 $^{\circ}\text{C}$)	[48]
APP-Al ₂ O ₃ /PE@PFR	Impregnation and coating	28			0.65	73	0 (300 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[24]
PP/PE/ATPM	Multilayer coextrusion	25	≈ 14	48.5	1.61	181	0 (180 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[53]
UHMWPE/PMP	Sequential biaxial stretching		≈ 140	53.1	1.17	160	1.6 (120 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[54]
UHMWPE/SiO ₂	Sequential biaxial stretching	500	59.5		3.38	472	1.7 (120 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[58]

(PP@PI)。结果表明,PP@PI隔膜的剥离强度达到 $138.6\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,且在150 $^{\circ}\text{C}$ 高温下放置0.5 h后的外观几乎无变化,表现出优异的尺寸稳定性。同时,PI微球涂层具有更多的极性基团和相互连接的孔隙结构,可以促进电解液快速渗透。Yang等^[39]采用静电纺丝和碱性水解法制备了氢键交联的聚酰亚胺(HPI)纳米纤维改性PE隔膜(HPI@PE)。HPI纳米纤维层的高热稳定性使得HPI@PE隔膜在200 $^{\circ}\text{C}$ 下无明显热收缩。三聚氰胺基多孔有机聚合物(POP)是一种热稳定性

好、比表面积大、极性基团丰富、结晶度低的三维有机多孔材料。Song等^[40]将POP与端羟基超支化含磷阻燃剂(二氯磷酸苯酯)进行表面接枝而制备出P-POP,然后将其涂覆在Celgard 2325隔膜表面。集酸源、气源和碳源于一体的P-POP不仅是一种良好的膨胀型阻燃剂,而且其丰富的极性基团使得复合隔膜具有良好的电解质润湿性。在电池发生火灾时,P-POP/Celgard 2325隔膜会在正极和负极之间形成膨胀的保护炭层,从而增加内阻,防止热失控。

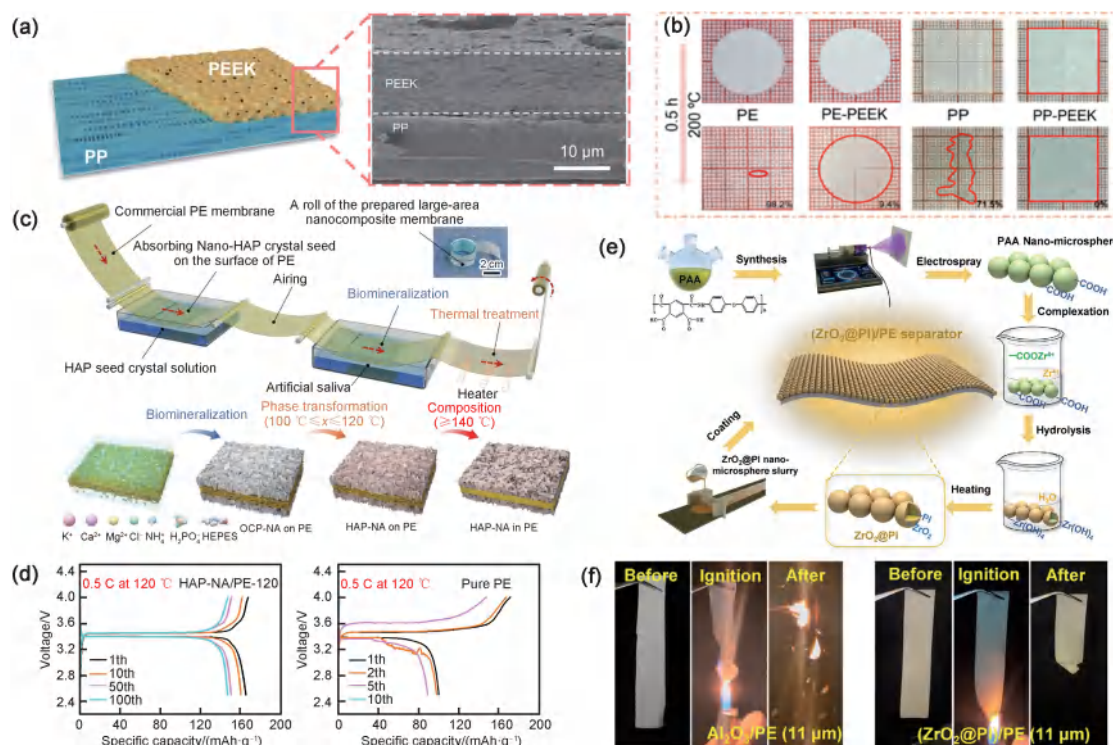


图3 PP-PEEK隔膜的结构示意图及横截面的扫描电子显微镜(SEM)图(a), PP隔膜和PP-PEEK隔膜在200 °C下热处理0.5 h后的形态图(b)^[22], 制备HAP-NA/PE隔膜的制备流程以及微观结构示意图(c)^[43]及采用HAP-NA/PE隔膜与原始PE隔膜的电池在120 °C下循环的充放电曲线(d), ZrO₂@PI/PE隔膜的制备流程及结构示意图(e)及Al₂O₃/PE隔膜与ZrO₂@PI/PE隔膜的可燃性测试(f)^[46]

Fig. 3 SEM image and structure diagram of the cross section of PP-PEEK separator(a), photographs of PP separator and PP-PEEK separator after the heat treatment at 200 °C for 0.5 h(b)^[22], schematic diagram of the preparation process and microstructure of HAP-NA/PE separator(c) and charge and discharge curves of batteries with HAP-NA/PE separator and pristine PP separator at 120 °C(d)^[43], schematic diagram of the fabrication process and structure of ZrO₂@PI/PE separator(e), and flammability test of Al₂O₃/PE separator and ZrO₂@PI/PE separator(f)^[46]

无机化合物如Al₂O₃、SiO₂等由于具有良好的热稳定性和阻燃性也被常用作涂层材料来改性商业聚烯烃隔膜。Yang团队^[41]提出了一种共价接枝界面工程策略,将改性的SiO₂(mSiO₂)纳米颗粒以共价键的形式固定在PP隔膜表面,得到PP-g-mSiO₂复合隔膜。PP-g-mSiO₂隔膜在170 °C下放置0.5 h后外观无变化,且利用PP-g-mSiO₂隔膜所组装的电池在连续充放电1000次后的容量保持率仍能达到93%。Zhou团队^[42]提出用铬基MOF作为隔膜涂层材料来改善锂电池安全。结果表明,与Al₂O₃涂层相比,两种铬基MOF涂层均表现出更好的热稳定性和阻燃性。Chen团队^[43]利用原位牙釉质矿化工程和热处理工艺,开发了一种具有强大的力学性能和优异的抗热收缩性能的羟基磷灰石纳米片(HAP)/PE复合隔膜。如图3(c)^[43]所示,磷酸八钙(OCP)通过珐琅样矿化过程沉积在PE膜的两侧,之后通过热处理,OCP转变为HAP,同时熔融的PE利用毛细的驱动作用部分吸入到交错的HAP-NA的底部缝隙中,形成三维互锁、相互支撑的HAP-NA/PE隔膜。HAP-NA/PE隔膜具有优异的断裂应力、约434.4 MJ·m⁻³的超高韧性和约0.69的增

强摩擦因数。在180 °C下,HAP-NA/PE隔膜的伸长率可以达到约2456.4%而不发生断裂。得益于HAP-NA/PE隔膜良好的热稳定性,所组装的电池在120 °C,0.5 C倍率下能够稳定循环100次(图3(d)^[43])。相比之下,采用PE隔膜组装的电池在相同条件下循环到第10次后无法正常充放电,这是由于PE隔膜在高温下发生皱缩而引发电池内部短路。Li团队^[44]和Zheng团队^[45]利用水软铝石(AlOOH)作为隔膜涂层材料也很好改善了电池在高温下的安全性和电化学性能。Qi团队^[46]设计了一种新型的ZrO₂@PI核壳纳米微球,并将其涂覆于PE隔膜表面,制备了具有高热稳定性和阻燃性的(ZrO₂@PI)/PE隔膜。如图3(e)^[46]所示,PAA纳米微球作为PI的前驱体,通过络合和水解过程,制备了具有核壳结构的有机无机杂化纳米微球ZrO₂@PI。亲水性良好的ZrO₂壳层增强了(ZrO₂@PI)/PE隔膜的电解质润湿性。同时,从图3(f)^[46]的可燃性测试可知,原始PE隔膜燃烧迅速且剧烈。而Al₂O₃/PE隔膜在燃烧过程中可以观察到碎片剥落,这可能是由于Al₂O₃与PE隔膜相容性差造成的。相比之下,(ZrO₂@PI)/PE隔膜可以轻微点燃,并

且在移除了火源后表现出优异的自熄性,因此可以显著提高电池的安全性。

天然矿石材料由于其特殊结构和丰富且热稳定性良好的无机化合物含量也被用于改善锂电池隔膜的热稳定性。Xiong 团队^[47]提出在 PP 隔膜的两侧涂敷天然高岭土纳米管(HNTs)以提高隔膜的热稳定性。所得到的 HNTs@PP 复合隔膜表现出良好的电解液浸润性和热稳定性(在 180 °C 下放置 0.5 h 后的热收缩率为 7.9%),并对负极表面起到一定的保护作用。Parekh 等^[48]将一种能在 1000 °C 下稳定存在的蛭石引入到隔膜涂层中。利用蛭石改性隔膜的电池在热失控过程中释放的能量减少了 1.675 kJ·g⁻¹,并且改性隔膜的熔化温度提高了 3.38 °C。

阻燃剂可以通过物理隔离或自由基清除机制抑制电池内的燃烧。尤其,将阻燃剂固定于隔膜表面可以有效避免电解液的黏度因阻燃剂的添加而增大,因此可改善电子/离子的传输速度(图 4)。Zhao 等^[24]将

聚磷酸铵(APP)颗粒涂覆在酚醛树脂包覆的陶瓷改性聚烯烃隔膜(CCS@PFR)表面,设计了一种隔热防火双功能复合隔膜(APP-CCS@PFR)。如图 4(a)^[24]所示,一方面,CCS@PFR 涂层作为一种三维热稳定的支撑层,可以避免由于热失控而导致隔膜收缩引起的内部短路;另一方面,APP 防火涂层形成致密的多聚磷酸(PPA)保护层,有效地切断了热失控时来自外部空气或正极的可燃物与氧化剂的接触,从而防止了电池燃烧的发生。加速量热法(ARC)测试结果(图 4(b)~(c)^[24])表明,采用 CCS@PFR 隔膜组装的电池在约 80.1 °C 时开始出现自加热,随后发生剧烈的热失控,最高温度超过 450 °C。然而,采用 APP-CCS@PFR 隔膜组装的电池在缓慢的自热过程后冷却,没有剧烈的热失控。同时,由图 4(d)~(g)^[24]可知,采用 CCS@PFR 隔膜组装的电池的铝塑膜被烧毁,电极碎片化。而采用 APP-CCS@PFR 隔膜组装的电池的电极和隔膜在测试后几乎保持完整。进一步由穿刺实验结果

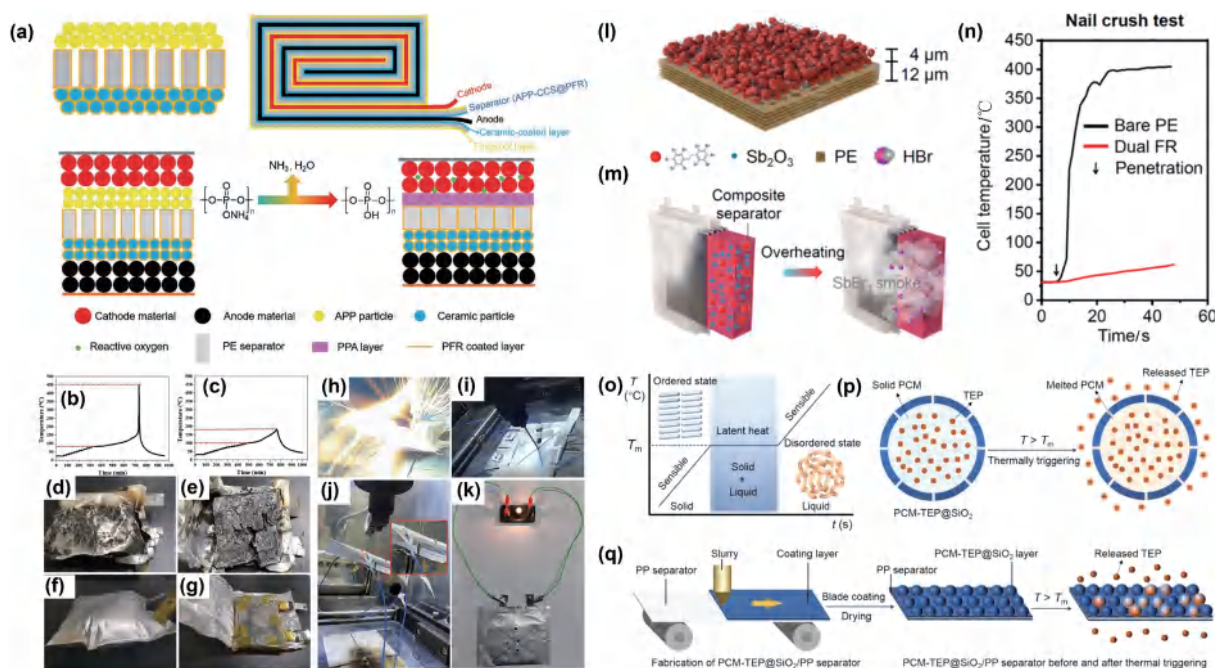


图 4 APP-CCS@PFR 隔膜结构示意图及阻燃原理(a),采用 CCS@PFR 隔膜(b)和 APP-CCS@PFR 隔膜(c)组装的电池的加速量热仪(ARC)测试,采用 CCS@PFR 隔膜(d),(e)和 APP-CCS@PFR 隔膜(f),(g)组装的电池在 ARC 测试后的照片,采用 CCS@PFR 隔膜(h)和 APP-CCS@PFR 隔膜(i)组装电池的针刺实验照片,采用 APP-CCS@PFR 隔膜组装的电池(j)针刺实验后的照片并点亮灯泡(k)^[24],Dual FR 隔膜的结构示意图(l)及阻燃机理(m),采用 PE 隔膜和 Dual FR 隔膜的电池在针刺实验中的温度变化(n)^[50],相变材料(PCM)的温度响应特性(o),PCM-TEP@SiO₂释放阻燃剂的温度调节示意图(p),PCM-TEP@SiO₂/PP 隔膜的制备工艺和阻燃机理(q)^[59]

Fig. 4 Structure diagram and flame retardant mechanism of APP-CCS@PFR separator(a), accelerating rate calorimetry (ARC) test results of the batteries assembled with CCS@PFR separator(b) and APP-CCS@PFR separator(c), photographs of the batteries assembled with CCS@PFR separator (d), (e) and APP-CCS@PFR separator(f), (g) after the ARC test, photographs of the nail penetration test of the batteries assembled with CCS@PFR separator(h) and APP-CCS@PFR separator(i), photographs of the batteries assembled with APP-CCS@PFR separator after testing (j) and the cell lighting a bulb(k)^[24], structure diagram(l) and flame retardant mechanism(m) of Dual FR separator, temperature profiles of pouch cells with PE separator and Dual FR separator during the nail penetration test(n)^[50], temperature responsive property of phase-change material (PCM) (o), schematic illustration showing the temperature-regulated release of flame retardant from composite PCM-TEP@SiO₂(p), fabrication process and flame retardant mechanism of PCM-TEP@SiO₂/PP separator(q)^[59]

(图4(h)~(k)^[24])可知,采用CCS@PFR隔膜组装的电池立即爆发出剧烈的火焰,而采用APP-CCS@PFR隔膜组装的电池没有观察到明显的热失控,且经穿刺后仍然能够点亮灯泡,表明APP-CCS@PFR隔膜能够有效地保证电池的高安全性。Liao团队^[49]将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /磷酸三苯酯(TPP)复合材料共涂覆在PE隔膜上,得到一种新型的阻燃隔膜(MT31/PE)。在抗热收缩性能优异的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和阻燃性能优异的TPP的协同作用下,MT31/PE隔膜改善了电池在高温下的安全性和电化学性能。Cui团队^[50]将不溶于电解液的十溴二苯乙烷(DBDPE)阻燃剂和 Sb_2O_3 涂覆于PE隔膜表面(图4(l)^[50])。所得新型复合隔膜(Dual FR)通过卤素自由基清除机制,同时结合反应产生的 SbBr_3 烟雾以通过排除氧气来扑灭火焰,来延缓电池的燃烧(图4(m)^[50])。因此,利用PE隔膜组装的电池在穿刺实验后的温度在5 s内达到228 °C,并在20 s内持续升高到400 °C(图4(n)^[50])。而利用Dual FR隔膜的电池的温度缓慢上升,最终在2 min后达到约90 °C。而Zhao等^[51]将乙烯基膦酸二甲酯(DMVP)阻燃剂接枝到二氧化硅纳米颗粒上,并将改性后的 SiO_2 (mSiO_2)涂覆于PE隔膜表面,得到PE- mSiO_2 复合隔膜。PE- mSiO_2 隔膜在200 °C下放置0.5 h后的热收缩率可忽略不计,表现出高的热稳定性。同时,与将DMVP直接添加于电解液中相比,PE- mSiO_2 隔膜避免了DMVP在电池循环后嵌入到负极中,从而提高了电池的放电容量和库仑效率。

相比于直接将阻燃剂涂覆于隔膜表面,将阻燃剂包覆于聚合物中可以防止其直接溶解到电解质中,最大限度地减少阻燃剂对电池性能的负面影响。当电池发生热失控时,隔膜上的聚合物外壳会熔化,将阻燃剂释放到电解质中,以避免热失控进一步发展。Hu团队^[59]通过在PP隔膜表面涂覆多孔 SiO_2 包覆硬脂酸和磷酸三乙酯(TEP)复合微球,制备了热敏隔膜(PCM-TEP@ SiO_2 /PP),如图4(o)~(q)^[59]所示。硬脂酸是一种熔点接近电池异常发热起始温度的相变材料(PCM),可作为阻燃剂释放的控制材料。采用PCM-TEP@ SiO_2 /PP隔膜的电池正常工作时,TEP被困在固体PCM中。一旦电池发生热失控,其内部温度达到PCM熔点时,PCM就会熔化并释放TEP,以及时控制火灾。Lou等^[52]以三聚氰胺-尿素-甲醛为壳,Novec1230和七氟环戊烷(N-H)为核,制备了一种新型复合微球(N-H-microcapsule)并将其涂覆于PE隔膜表面。N-H-microcapsule在温度上升到一定程度时自动破裂并释放N-H。N-H能迅速气化吸收热量,从而阻断电池的热失控过程。

共混改性则是将聚烯烃材料与高耐热材料混合后一体化成型,所得复合材料兼具各组分的优点。Pu团队^[53]选择聚甲基丙烯酸甲酯改性凹凸棒土(ATPM)作为耐热增强组分,并将其与PP和PE共混,制备出具有优异热稳定性的MC-TIPS PP/PE/ATPM复合隔膜。ATPM不仅可以提高隔膜的力学强度,还可以在高温下形成水蒸气和氧化物的阻燃隔离层。因此,MC-TIPS PP/PE/ATPM复合隔膜具有高的热稳定性(在180 °C下放置0.5 h后尺寸收缩率可忽略不计)。Li等^[54]采用顺序双轴拉伸工艺,制备出超高分子量聚乙烯/聚(4-甲基-1-戊烯)(UHMWPE/PMP)复合隔膜。PMP的共混掺入使得隔膜具有高的孔隙率、润湿性以及良好的热稳定性(在120 °C下放置1 h后的横向收缩率为0.7%,纵向收缩率为1.6%)。更重要的是,利用UHMWPE/PMP隔膜的电池在1 C下循环100次的库仑效率达到99.89%,表现出优异的循环稳定性。

2.2 聚丙烯腈基隔膜

聚丙烯腈(PAN)由于具有良好的力学性能、高的介电常数和优异的热稳定性(熔点为317 °C)而被广泛用作锂离子电池隔膜基材。另外,PAN中丰富的氰基基团提高了隔膜对于电解液的浸润性,从而提高了隔膜的离子电导率。表3^[25,60-71]总结归纳了近年来所报道的具有高耐热性PAN基隔膜的重要特性参数。Jia等^[60]采用静电纺丝制备了PAN/Mg-Al层状双氢氧化物(LDH)复合隔膜。结果表明,PAN/Mg-Al-LDH隔膜表现出具有高孔隙率(87%)、高电解质吸收率(1053%)、高离子电导率($4.25 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)、低界面电阻(106Ω)和宽电化学稳定窗口(5.4 V)等特点。更重要的是,相比于原始PAN隔膜,PAN/Mg-Al-LDH隔膜在230 °C下放置1 h后外形无明显变化,表明其具有优异的热稳定性。相似地,Kim等^[61]和Ning等^[62]分别利用3种无机纳米颗粒(Al_2O_3 、 BaTiO_3 和 TiO_2)和带状勃姆石作为无机增强材料,改善了PAN基隔膜的阻燃特性。Jia等^[25]利用静电纺丝技术,研究不同勃姆石含量对PAN基隔膜物理化学特性的影响。结果表明,当勃姆石含量为12%(质量分数,下同)时,所得复合隔膜(PCA-12)表现出最佳的热稳定性和离子电导率。Leng等^[63]以PAN作为隔膜基材,聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP)作为纤维交联剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为成孔剂,制备了拉伸强度高(20.05 MPa)、孔隙率高(70.7%)及热稳定性良好(200 °C下放置1 h后无收缩)的复合隔膜(PAN/PVDF-HFP/PVP)。Fan等^[64]模拟贻贝的黏附,在PAN/PVDF-HFP复合隔膜进一步涂覆多巴胺代替品,来改善隔膜

表 3 PAN 基隔膜的物理化学特性
Table 3 Physicochemical properties of PAN based separators

Separator	Preparation method	Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa	Porosity/ $\%$	Ionic conductivity/ $(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	Electrolyte uptake/ $\%$	Thermal shrinkage/ $\%$	Ref.
PP/PAN/cotton fibers	Filtration and hot press			63	1.99	269	1.95 (160 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[70]
M-PAN/PVDF-HFP	Electrospinning and impregnation		14.36	82.09	2.81	553.23	30 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[64]
PAN/CNTs@PVDF- HFP/Uio-66-NH ₂	Electrospinning		15.47	80.22	3.43	545.76	60 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[67]
PAN/PVDF-HFP/PVP	Electrospinning	38	20.05	70.7	1.78	584.2	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[63]
PAN/Al ₂ O ₃	Electrospinning				5.2	783	0 (120 $^{\circ}\text{C}$, 3 h)	[61]
PAN/ADEP	Electrospinning	60	27.7	46	0.83	137	$\approx$ 4.7 (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[71]
PAN/HPCTP	Electrospinning	60	41.7	43	0.95	162	3.9 (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[68]
PAN/boehmite	Electrospinning	110	64.1	61	4.7	836	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[62]
PI/PAN/PI	Electrospinning and pressed lamination	75	18.12	88.7	0.69	554.2	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[66]
PAN/CA/boehmite	Electrospinning	46		82	1.694	608	30.8 (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[25]
PAN/paraffin	Electrospinning	88		83	1.4	293	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[69]
PAN/Mg-Al-LDH	Electrospinning	80		87	4.25	1053	No obvious shrinkage (230 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[60]
PAN/PVA	Electrospinning	26	32	65.3	1.77	473.1	0 (180 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[65]

的尺寸稳定性。Dong 等^[65]利用同轴静电纺丝将聚乙烯醇(PVA)封装在 PAN 内而得到了 PAN/PVA 复合隔膜,解决了隔膜高孔隙率(65.3%)和强拉伸强度(32 MPa)之间的矛盾,同时 PAN/PVA 隔膜表现出优异的离子电导率($1.77 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)和热稳定性(270 $^{\circ}\text{C}$)。Li 等^[66]通过静电纺丝、无溶剂相分离和热压法制备了具有三维海绵状结构的 PI/PAN/PI 复合隔膜。结果表明,PI/PAN/PI 隔膜具有优异的拉伸强度(18.12 MPa)和阻燃性能,并且电池表现出更低的内阻和更高的放电容量。Fan 等^[67]采用同轴静电纺丝技术制备了 PAN/碳纳米管(CNTs)@PVDF-HFP/Uio-66-NH₂ (PC@PU) 杂化纳米纤维膜。其中, PVDF-HFP 和 Uio-66-NH₂ 纳米颗粒增强了 PC@PU 隔膜对电解质的亲和力,从而提高了隔膜的离子电导率($3.43 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$);而 PAN 和 CNTs 颗粒作为隔膜核心,提高 PC@PU 隔膜的结构稳定性,进一步保证了其热稳定性。Yu 等^[68]利用含磷阻燃剂六苯氧基环三磷腈(HPCTP)改善 PAN 基隔膜的热稳定性。如图 5(a)^[68]所示,对静电纺丝得到的 PAN/HPCTP 复合隔膜进行热处理可使其获得高拉伸强度(40 MPa)和低热收缩率(在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 h 的收缩率为 3.9%)。尤其, PAN/HPCTP 复合隔膜表现出良好的阻燃自熄性(图 5(b)^[68]),这可以有效保障锂离子电池的安全。Liu 等^[69]利用相变材料(石蜡),设计了一种温度响应的热

稳定性隔膜(PW@PAN)以抑制锂离子电池内部温度异常上升。如图 5(c)~(e)^[69]所示, PW@PAN 隔膜由同轴静电纺丝制得,其中,中空的 PAN 纳米纤维包封着石蜡。在滥用条件下,电池温度升高,石蜡受热熔化,其形态由固态变为液态并吸收热量,使得电池内部温度不会显著升高;当温度下降至室温时,石蜡的形态又重新变回固体。图 5(f)^[69]中的热成像图表明 PW@PAN 隔膜具有优异的调温性能以及在高温下的尺寸稳定性。更重要的是,在针刺实验中(图 5(g)~(h)^[69]),使用商业 Celgard 隔膜的电池发生内部短路且表面温度上升至 39.6 $^{\circ}\text{C}$ 并保持了 6 min。相比之下,采用 PW@PAN 隔膜的电池表面温度在针刺实验结束的 35 s 后恢复至室温。同时, PW@PAN 隔膜在加热时表现出明显的吸热峰,44 $^{\circ}\text{C}$ 时的表观比热容为 $2.76 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,高于 Celgard 隔膜的 $1.97 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这些结果均表明 PW@PAN 隔膜在抑制电池异常升温时的重要作用。

2.3 聚偏氟乙烯基隔膜

聚偏氟乙烯(PVDF)因其良好的可加工性、优异的化学稳定性和热稳定性而被认为是电池隔膜的理想候选材料之一。另外, PVDF 中存在的具有较高极性的 β 晶相可以提高隔膜对电解液的亲和力,从而获得较高的离子电导率。表 4^[26,72-79]总结归纳了近年来所报道的具有优良耐热性的 PVDF 基隔膜的重要特

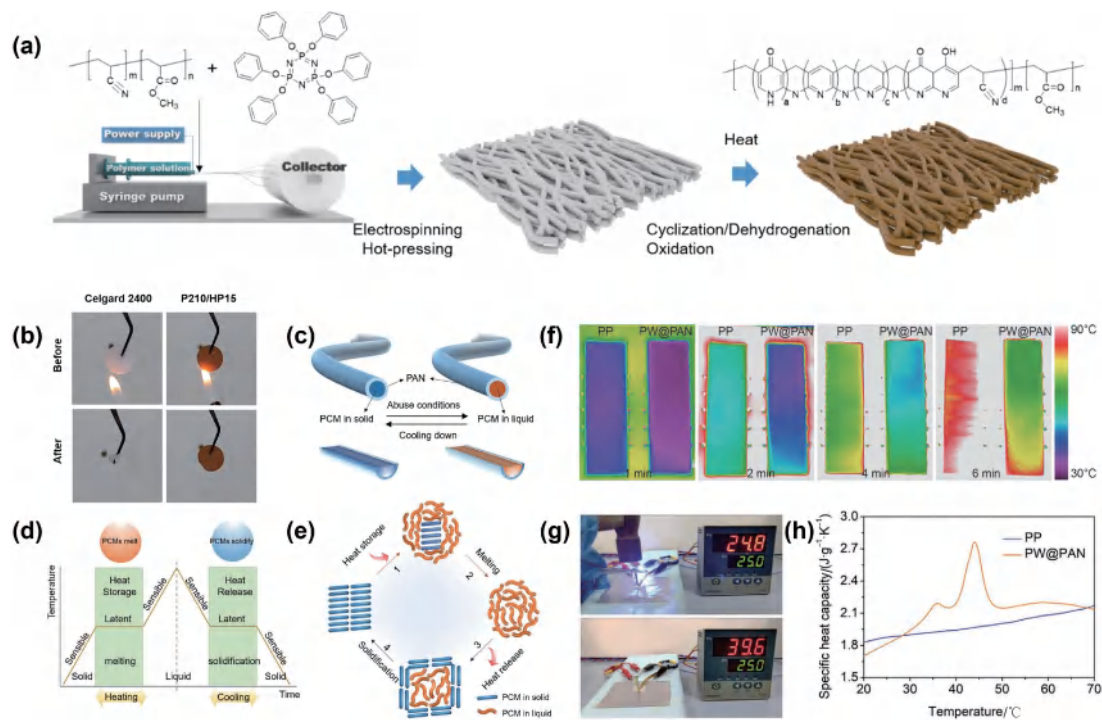


图5 PAN/HPCTP 隔膜的制备流程及结构示意图(a), Celgard 2400 隔膜和 PAN/HPCTP(P210/HP15) 隔膜的燃烧测试(b)^[68], 温度调节隔膜的结构示意图(c), 温度调节隔膜的工作机理示意图(d), (e), PW@PAN 隔膜和 PP 隔膜在 130 ℃ 下的热成像图(f), 电池针刺测试前后图片(g), PP 隔膜和 PW@PAN 隔膜的比热容(h)^[69]

Fig. 5 Schematic diagram of the fabrication process and structure of PAN/HPCTP separator(a), flammability test of Celgard 2400 separator and PAN/HPCTP (P210/HP15) separator(b)^[68], schematic structure of the thermoregulating separator(c), flame retardant mechanism of the thermoregulating separator(d), (e), thermal imaging images of PW@PAN separator and PP separator heated at 130 ℃(f), photographs of batteries before and after the nail penetration(g), specific heat of PP separator and PW@PAN separator(h)^[69]

表 4 PVDF 基隔膜的物理化学特性

Table 4 Physicochemical properties of PVDF based separators

Separator	Preparation method	Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa	Porosity/%	Ionic conductivity/ (mS·cm ⁻¹)	Electrolyte uptake/%	Thermal shrinkage/%	Ref.
PVDF/SiO ₂ /GO@TPP	Electrospinning		36.84	85	0.8824	355.23	No obvious shrinkage (150 ℃, 1 h)	[78]
PVDF/Mg(OH) ₂	Casting	49.5		85.9	1.4	539.8	3.5 (180 ℃, 2 h)	[75]
PVDF/TiO ₂	Electrospinning		0.9	75.97	0.68	491.2	No obvious shrinkage (160 ℃, 2 h)	[76]
PVDF/Ni(OH) ₂ /Mg(OH) ₂	Casting			63.7	1.22	293.5	2 (150 ℃, 0.5 h)	[79]
PVDF/PZSMS	Impregnation	24	26.8	62	1.47	433	1.8 (150 ℃, 0.5 h)	[26]
PVDF/SiO ₂	Casting			66	1	239	2.1 (200 ℃, 2 h)	[73]
PVDF	Electrospinning	70		79.1	1.65	429	No obvious shrinkage (150 ℃, 0.5 h)	[72]
PVDF/Al(H ₂ PO ₄) ₃ /GO	Casting	29		51.2	0.374	264	No obvious shrinkage (200 ℃, 1 h)	[77]
PVDF/modacrylic/SiO ₂	Electrically-assisted solution blow spinning	55	2.8	92	3.67	606	3 (140 ℃, 1 h)	[74]

性参数。He 等^[72]采用静电纺丝法制备了 PVDF 纳米纤维隔膜,并研究了纤维形态对隔膜特性的影响。结 果表明,当 PVDF 纺丝液浓度为 24% 时,所制备的隔膜由粗纤维和细纤维组成,此时隔膜的热稳定性和电

解液浸润性较好。Zhang 团队^[73]将 SiO_2 与 PVDF 结合,制备出一种“陶瓷聚合物”微孔隔膜(SiO_2/PVDF)。 SiO_2/PVDF 隔膜表现出高的孔隙率(66%)、优异的热稳定性(200 °C 下放置 2 h 的热收缩率为 2.1%)和阻燃性。Kilic 团队^[74]采用电辅助溶液吹丝法制备了 PVDF/改性聚丙烯腈/ SiO_2 纳米纤维隔膜。改性聚丙烯腈的加入提高了纺丝溶液的可纺性,降低了隔膜的表面缺陷,并增强了隔膜的尺寸稳定性和阻燃性。Zhang 团队^[75]以氢氧化镁(MCH)纳米纤维与 PVDF 为原料,采用流延法制备了 PVDF/MCH 复合隔膜。PVDF/MCH 隔膜具有高的孔隙率(85.9%)、高的离子电导率($1.4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)和热稳定性(180 °C 下放置 2 h 的热收缩率为 3.5%),并且应用 PVDF/MCH 隔膜的电池在 100 °C 下能稳定循环 100 次。Huang 团队^[76]采用静电纺丝法制备的 TiO_2/PVDF 复合隔膜能在 160 °C 下保持外观尺寸相对稳定。Zeng 团队^[77]以无机磷基阻燃剂($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$)和导热性良好的氧化石墨烯(GO)为原料,通过流延法制备出一种具有三维多孔结构的高柔韧性隔膜(PGF),如图 6(a)^[77]所示。在电池发生热失控时,大量氧自由基从正极溢出,此时 PGF 隔膜内的富磷阻燃剂起到猝灭氧自由基的作用,并在 GO 热促进剂帮助下,最大限度降低了热失控风险(图 6(b)^[77])。由图 6(c)~(e)^[77]可知,Celgard 隔膜在 200 °C 时的热收缩率在 90% 左右,而 PGF 隔膜在 200 °C 下放置 1 h 后尺寸和颜色没有明显变化。从 DSC 曲线(图 6(f)^[77])可以看出,Celgard 隔膜的吸热峰出现在 132 °C,对应于 PE 的玻璃化转变温度(T_g),而 PGF 隔膜显示出更高的 T_g ,表明其具有更好的热稳定性。另外,红外热分布图像(图 6(g)^[77])和对应的时间分辨温度曲线(图 6(h)^[77])说明 PGF 隔膜在加热时其表面的热量均匀分布,并在约 5 s 内达到最高温度,表明 PGF 隔膜具有优良的导热能力,以防止局部热聚集。Zheng 团队^[80]采用同轴静电纺丝和单轴静电纺丝方法制备了磷酸三苯酯(TPP)和 PVDF 复合的阻燃隔膜(TPP/PVDF),并进行了性能比较。结果表明,利用同轴静电纺丝出的隔膜具有更大的纤维直径,且对 TPP 的封装效果最好,因此表现出良好的阻燃性能。Zheng 团队^[78]采用同轴静电纺丝法制备了一种壳为 PVDF、 SiO_2 和 GO 的复合物,核为 TPP 的纳米纤维复合隔膜(PVDF/ $\text{SiO}_2/\text{GO}@\text{TPP}$),如图 6(i)^[78]所示。PVDF/ $\text{SiO}_2/\text{GO}@\text{TPP}$ 隔膜表现出优异的热稳定性和阻燃性,在明火中保持 15 s 不燃烧,且尺寸完整性良好(91.2%)。隔膜在大电流或外部短路时微孔闭塞,切断电流回路的功能叫作隔膜的热关断功能。具有热关断功能的隔膜能够及时有效地抑制电池热失

控行为的发生。Liu 团队^[81]模拟了以 PVDF 为壳,TPP 为核的纳米纤维的热变形过程,分析了具有最佳阻燃性能和热关断性能的隔膜的纤维芯壳比。结果表明,壳层比例过高会导致芯层阻燃剂难以及时溢出,其阻燃性不足;而壳层比例过低则会导致隔膜的热关断性能不足。原始的隔膜没有热关断功能,且自熄灭时间较长(2.13 s),而经过优化后的隔膜的热关断温度为 177 °C,且自熄灭时间缩短为 1.82 s,表现出优异的阻燃性能。

2.4 芳纶纤维基隔膜

芳纶纤维(AF)凭借其独特的芳香基团与极性酰胺基团结构,展现出优异的热稳定性和出色的电解液亲和力,同时兼具卓越的力学强度与柔韧性^[82]。因此,AF 基隔膜在改善电池电化学性能和安全性方面显示出更强的优势。表 5^[27,83-90]总结归纳了近年来锂离子电池领域中所报道的耐高温 AF 基隔膜的重要特性参数。王歆怡等^[83]采用流延法制备出一种具有纳米孔径结构的芳纶纳米纤维(ANFs)隔膜。研究发现,ANFs 隔膜具有高的拉伸强度(127 MPa)和优异的热稳定性(在 160 °C 下尺寸基本无变化)。采用 ANFs 隔膜的电池能够在 100 °C 下稳定循环 100 次,表明 ANFs 隔膜能够为电池提供更好的安全性。Wu 等^[27]利用溶剂交换法和冷冻干燥技术制备了一种 ANFs 气凝胶隔膜。结果表明,该 ANFs 气凝胶隔膜具有高的孔隙率(86.5%)和良好的电解液吸收率(695%),因此其表现出高的离子电导率($1.04 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)。另外,与 PP 隔膜相比,ANFs 气凝胶隔膜展现出更加优异的热稳定性(在 300 °C 下放置 1 h 后的热收缩率为 0)和自熄灭性(图 7(a)~(c)^[27])。因此,利用 ANFs 气凝胶隔膜所组装的电池在 90 °C 高温下能够稳定循环 200 次,且容量保持率为 90.1%(图 7(d)^[27])。同时,ANFs 气凝胶隔膜的高耐热性成功地保证了 LED 灯在 90 °C 下稳定工作(图 7(e)^[27])。Lutkenhaus 等^[91]采用真空辅助自组装技术制备了 ANFs 隔膜,并通过临界点干燥工艺对其进行处理。处理后的 ANFs 隔膜不仅具有更高的孔体积和比表面积,还表现出了更高的力学强度和热稳定性(在 300 °C 下的多模块量热测试后其外观尺寸保持完整)。

将 AF 与其他功能性材料进行复合,可协同改善所得隔膜的物理化学特性。Zhang 等^[84]利用在 ANFs 表面引入沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)颗粒,制备出 ZIF-8/ANFs 复合隔膜。极性较强的 ZIF-8 颗粒防止 ANFs 的紧密堆积,显著提高了隔膜的孔隙率和电解液浸润性。此外,ZIF-8/ANFs 隔膜具有合适的力学强度、出色的阻燃性和热稳定性(在 200 °C 下尺寸无可见变

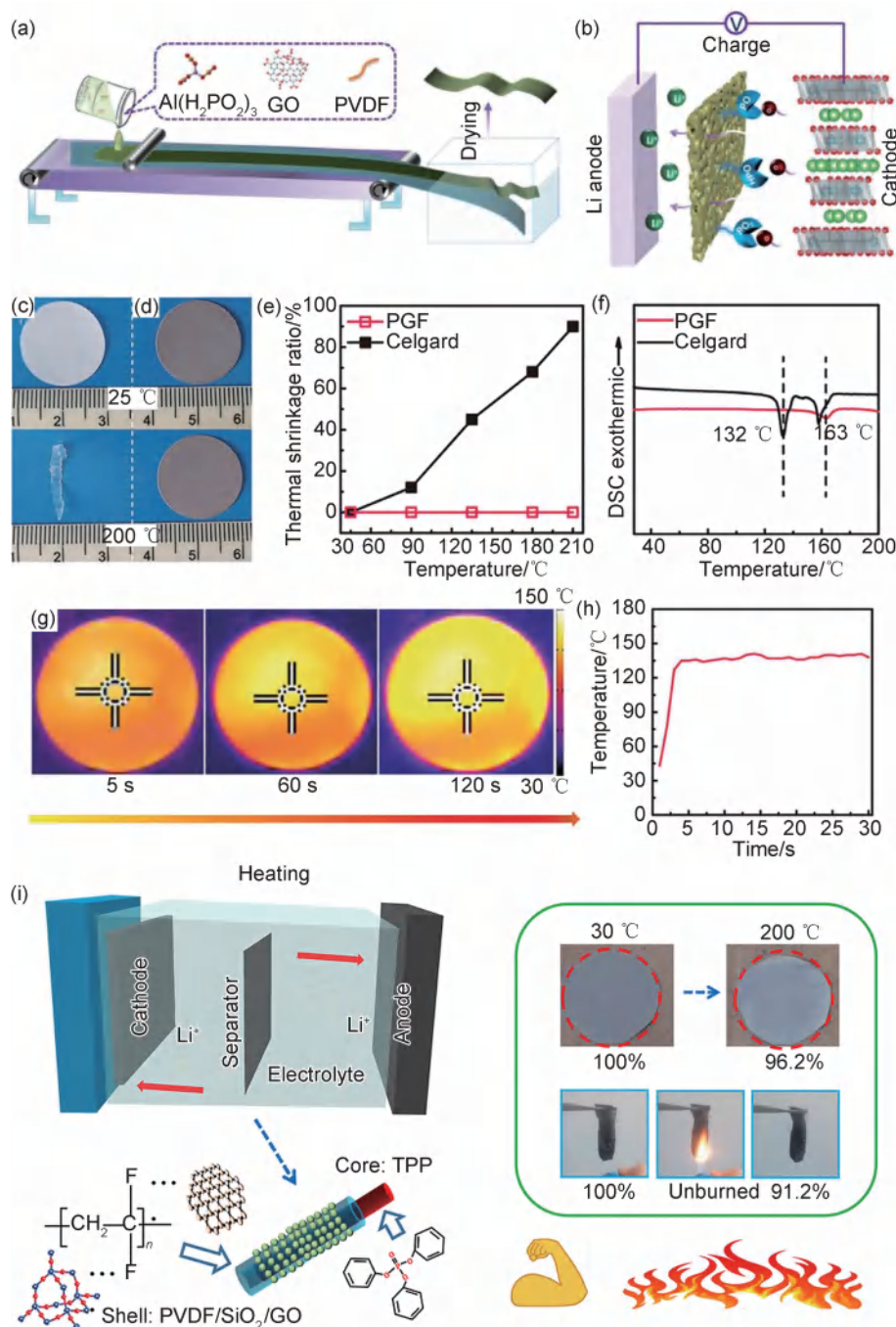


图6 PGF 隔膜的制备流程图(a)及工作机理图(b), Celgard 隔膜(c)和 PGF 隔膜(d)在 200 °C 下热处理后的图片, Celgard 隔膜和 PGF 隔膜在不同温度下的热收缩率(e), Celgard 隔膜和 PGF 隔膜的 DSC 曲线(f), PGF 隔膜的红外成像仪 (FLIR) 热分布图像(g) 和对应的时间分辨温度曲线(h)^[77], PVDF/SiO₂/GO/TPP 隔膜的结构示意图及热稳定性测试(i)^[78]

Fig. 6 Structure diagram (a) and work mechanism of PGF separator (b), photographs of Celgard separator (c) and PGF separator (d) after the heat treatment at 200 °C, thermal shrinkage ratio at different temperatures of Celgard separator and PGF separator (e), DSC curves of Celgard separator and PGF separator (f), forward looking infrared radiometer (FLIR) thermal distributed images (g) and corresponding time-resolved temperature curve of PGF separator (h)^[77], structure diagram and the thermal stability test of PVDF/SiO₂/GO/TPP separator (i)^[78]

化), 确保了电池的 stable 运行。Sun 等^[85]通过非均相造纸工艺, 制备了一种由纤维素纳米纤维(CNF)和 AF 组成的复合隔膜(PI-CPM-PI)。该 AF 由聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)

所组成。PPTA 与 PMIA 纤维相互交织构成 PI-CPM-PI 隔膜的三维网络骨架结构, 保证了其高的力学强度。CNF 的加入优化了 PI-CPM-PI 隔膜的孔隙结构并提高了其电解质亲和力。同时, PI-CPM-PI 隔

表 5 AF 基隔膜的物理化学特性
Table 5 Physicochemical properties of AF based separators

Separator	Preparation method	Thickness/ μm	Tensile strength/ MPa	Porosity/%	Ionic conductivity/ $(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	Electrolyte uptake/%	Thermal shrinkage/%	Ref.
PI-MA	Electrospinning and adsorption crosslinking	30	38	73	0.8	260	0 (300 $^{\circ}\text{C}$, 0.167 h)	[86]
PI-CPM-PI	Filtration, impregnation and hot press		23.74	69.34	1.04	237.16	0.31 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.67 h)	[85]
ANFs aerogel	Casting, solvent exchange and freeze-drying		0.75	86.5	1.04	695	0 (300 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[27]
ANFs	Casting	9.5	127		0.1		No obvious shrinkage (160 $^{\circ}\text{C}$)	[83]
ANFs/ZIF-8	Filtration		52.8	61.6	1.37	224	No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$)	[84]
ZIF-8@BC/ANFs	Filtration and press		70.7	62.4	1.6	267.8	No obvious shrinkage (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[87]
CF/ANFs	Filtration and press	40	34	49.5	0.75	157.4	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h)	[89]
ANFs/PEO	Electrospinning		41.52	75.85	4.33	650	0 (200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)	[88]
ANFs-CP	Filtration	20	23		2.74	238	0 (240 $^{\circ}\text{C}$)	[90]

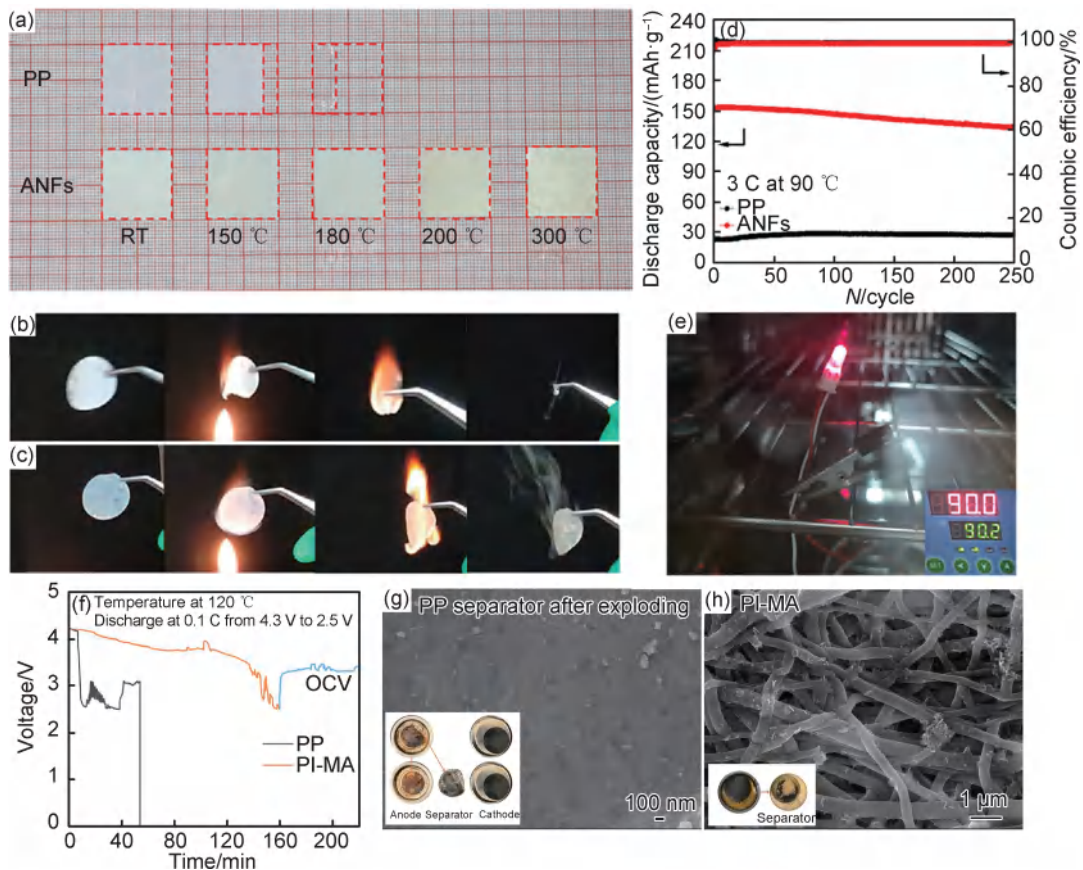


图 7 PP 隔膜和 ANFs 隔膜在不同温度下热处理后的图片 (a), PP 隔膜 (b) 和 ANFs 隔膜 (c) 的可燃性测试, 不同电池在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下的循环性能 (d), 采用 ANFs 隔膜的电池在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下点亮 LED 灯的图片 (e)^[27], 不同电池在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下放电时的电压-时间曲线 (f), PP 隔膜 (g) 和 PI-MA 隔膜 (h) 在电池高温放电后的 SEM 图^[86]

Fig. 7 Photographs of PP separator and ANFs separator after the heat treatment at different temperatures (a), flammability test of PP separator (b) and ANFs separator (c), cycling performance of different cells at 90 $^{\circ}\text{C}$ (d), photographs of a LED light powered by a cell with ANFs separator at 90 $^{\circ}\text{C}$ (e)^[27], the voltage-time curves of different cells discharging at 120 $^{\circ}\text{C}$ (f), SEM images of PP separator (g) and PI-MA separator (h) after cells discharging at high temperature^[86]

膜在 200 °C 下放置 40 min 的热收缩率仅为 0.31%, 表现出优异的热稳定性。Wu 等^[86]利用自吸附交联技术, 将间位芳纶(MA)通过氢键作用黏附于聚酰亚胺(PI)纤维表面, 制得 PI-MA 复合隔膜。研究表明, PI-MA 隔膜在 300 °C 下放置 10 min 后仍然保持尺寸稳定。此外, PI-MA 隔膜的高耐热性保障了电池在 120 °C 下能够较为稳定地运行(图 7(f)^[86])。相比之下, 采用 PP 隔膜的电池在 15 min 内电压出现急剧衰减, 然后在 56 min 时突变为 0 V, 表明电池发生了内部短路。从 SEM 图与插图(图 7(g)~(h)^[86])可以看出, PP 隔膜在经过高温测试后外观发生扭曲和缺失, 且孔结构已模糊不清或已闭合; 而 PI-MA 隔膜的外观保持完整, 且孔结构与纤维形态分明, 保证了电池在高温下的安全工作。细菌纤维素^[87]、聚环氧乙烷^[88]等材料也被研究与 AF 进行复合以制备具有优异物理化学特性的耐高温隔膜, 以改善锂离子电池在各种滥用情况下的安全性。

3 总结与展望

隔膜作为锂离子电池的关键组成部分, 对电池的稳定运行起着不可缺少的作用。随着电动汽车等大型用电设备的普及, 以及对电池的能量/功率密度要求的不断提高, 因电池热失控所引发的火灾和爆炸在世界各地频繁发生, 因此电池的安全性越来越受到人们的关注。然而, 目前商用的聚烯烃隔膜如 PP 隔膜和 PE 隔膜, 在高温下会发生严重的热收缩, 进而引发电池内部短路。近年来, 研究人员开发了一系列具有高耐热性和阻燃性的先进隔膜来提高电池在高温环境中的安全性。基于对耐高温隔膜的认识与理解, 对其未来的发展方向进行了以下展望:

(1) 提升耐高温隔膜的综合性能。制备耐高温隔膜不仅要关注其在高温下的热收缩率或在火焰中的自熄性, 还要综合考虑并优化隔膜的其他特性如厚度、孔隙率、力学强度、电解液浸润性、离子电导率、界面阻抗、电化学窗口等。尤其是隔膜厚度。减少隔膜厚度有利于提高电池整体的能量密度。然而, 隔膜越薄, 其耐热性和力学强度就越差。因此, 保证隔膜具有高耐热性和力学强度的同时减小其厚度需结合隔膜的基材选择、结构设计、制备工艺等多方面的因素, 从而使得电池在安全性提升的同时表现出更优异的电化学性能。

(2) 深入研究隔膜的表面改性机理。在隔膜表面涂覆一层具有高热稳定性的材料以提高隔膜的耐热

性是最常见的改性方法。然而, 涂层的引入不仅增加了隔膜的厚度, 而且在隔膜基材与涂层之间增加了新的界面, 减少了隔膜的离子电导率。因此, 对涂层材料与隔膜基材之间的界面相互作用进行探究和改进有利于改善高耐热性隔膜的综合性能。

(3) 开发智能隔膜。加强对高耐热性隔膜的主动安全功能进行设计, 丰富隔膜对电池发生热失控前后的温度、气体、电流和电压等参数的响应功能并提升其精度, 或是赋予隔膜均匀化锂离子沉积、抑制电极/电解液之间的副反应等功能, 保护电池在高温下的安全性。

综上所述, 随着锂离子电池技术的不断发展, 市场对隔膜的要求也变得越来越严格。通过深入研究耐高温隔膜的结构、性能和耐高温机制, 未来一定能够开发出更安全、更可靠的隔膜材料, 从而推动锂离子电池技术的持续进步。

参考文献

- [1] JAGUEMONT J, BARDE F. A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 231: 121014.
- [2] 司惠楠, 苏如峰, 陈煜. 柔性锌离子电池研究及其在可穿戴传感器中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(8): 29-41.
SI H N, SU R F, CHEN Y. Research progress in flexible Zn-ion batteries and their application in wearable sensor[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(8): 29-41.
- [3] 王继贤, 彭思侃, 王晨, 等. 石墨烯与导电聚合物 PSS:PEDOT 共包覆对 LiCoO₂ 材料高电压电化学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2023, 43(4): 129-136.
WANG J X, PENG S K, WANG C, et al. Preparation of LiCoO₂ composite coated with graphene and PEDOT: PSS with enhanced electrochemical properties at high voltage for lithium-ion batteries[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2023, 43(4): 129-136.
- [4] 杜文涛, 闫晓燕, 刘宝胜, 等. 可充电镁硫二次电池的研究与展望[J]. 材料工程, 2025, 53(2): 96-105.
DU W T, YAN X Y, LIU B S, et al. Research progress in rechargeable magnesium-sulfur secondary batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(2): 96-105.
- [5] CHEN M Y, YU Y, OUYANG D X, et al. Research progress of enhancing battery safety with phase change materials[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113921.
- [6] 刘娜, 张锐, 田君, 等. 锂离子电池高镍层状正极材料循环稳定性研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(11): 62-73.
LIU N, ZHANG K, TIAN J, et al. Research progress in nickel-rich layered cathode materials cycling stability for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(11): 62-73.
- [7] 汪晨阳, 张安邦, 常增花, 等. 锂离子电池用多孔电极结构设计及制备技术进展[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 67-79.

- WANG C Y, ZHANG A B, CHANG Z H, et al. Progress in structure design and preparation of porous electrodes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50 (1): 67-79.
- [8] MALLICK S, GAYEN D. Thermal behaviour and thermal runaway propagation in lithium-ion battery systems-a critical review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 62: 106894.
- [9] RANA S, KUMAR R, BHARJ R S. Current trends, challenges, and prospects in material advances for improving the overall safety of lithium-ion battery pack [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142336.
- [10] MCKERRACHER R D, GUZMAN-GUEMEZ J, WILLS R G A, et al. Advances in prevention of thermal runaway in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2(5): 2000059.
- [11] 关旭泽, 李杨, 刘兴江. 锂金属负极界面及体相稳定化策略研究进展 [J]. *材料工程*, 2024, 52(6): 1-14.
- GUAN X Z, LI Y, LIU X J. Research progress in stabilization of interface and bulk structure of lithium metal anodes [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(6): 1-14.
- [12] LIU W L, JIANG Y, WANG N, et al. Recent progress in flame retardant technology of battery: a review [J]. *Resources Chemicals and Materials*, 2023, 2(1): 80-99.
- [13] WANG W X, LI C C, ZENG X L, et al. Application of polymer-based phase change materials in thermal safety management of power batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105646.
- [14] LINGAPPAN N, LEE W, PASSERINI S, et al. A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 187: 113726.
- [15] THAKUR A K, KUMAR A, PARK H, et al. Composite separators for internal thermal management in rechargeable lithium batteries: a review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108873.
- [16] TONG B, LI X F. Towards separator safety of lithium-ion batteries: a review [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(2): 309-340.
- [17] LIU J H, WANG P, GAO Z H, et al. Review on electrospinning anode and separators for lithium ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113939.
- [18] LI J Y, ZHANG Y Z, SHANG R, et al. Recent advances in lithium-ion battery separators with reversible/irreversible thermal shutdown capability [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 43: 143-157.
- [19] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.
- [20] YU L Y, GU J Y, PAN C, et al. Recent developments of composite separators based on high-performance fibers for lithium batteries [J]. *Composites Part A*, 2022, 162: 107132.
- [21] LV W Q, ZHANG X Y. Recent advances in lithium-ion battery separators with enhanced safety [M] //60 Years of the Loeb-Sourirajan Membrane. Amsterdam: Elsevier, 2022: 269-304.
- [22] LIU Y H, ZHANG Z J, DU X W, et al. Poly (ether ether ketone) conferred polyolefin separators with high dimensional thermal stability for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(31): 37354-37360.
- [23] CHEN Z J, WANG T, YANG X L, et al. TiO₂ nanorod-coated polyethylene separator with well-balanced performance for lithium-ion batteries [J]. *Materials*, 2023, 16(5): 2049.
- [24] PENG L Q, KONG X B, LI H, et al. A rational design for a high-safety lithium-ion battery assembled with a heatproof-fireproof bifunctional separator [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(10): 2008537.
- [25] YANG N, LIANG Y H, JIA S J. Enhanced thermal stability and electrochemical performance of polyacrylonitrile/cellulose acetate-electrospun fiber membrane by boehmite nanoparticles: application to high-performance lithium-ion batteries [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(10): 2100300.
- [26] XIAO W, GAO Q, DUAN M H, et al. An advanced hybrid fibrous separator by *in-situ* confining growth method for high performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 433: 141209.
- [27] LIU M C, CHEN H J, WU G, et al. Multifunctional robust aerogel separator towards high-temperature, large-rate, long-cycle lithium-ion batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34 (5): 107546.
- [28] LIU Y J, WU Y X, ZHENG J L, et al. Silicious nanowires enabled dendrites suppression and flame retardancy for advanced lithium metal anodes [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105723.
- [29] BABIKER D M D, USHA Z R, WAN C X, et al. Recent progress of composite polyethylene separators for lithium/sodium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 564: 232853.
- [30] MUN S C, WON J H. Manufacturing processes of microporous polyolefin separators for lithium-ion batteries and correlations between mechanical and physical properties [J]. *Crystals*, 2021, 11 (9): 1013.
- [31] HEIDARI A A, MAHDAVI H. Recent development of polyolefin-based microporous separators for Li-ion batteries: a review [J]. *The Chemical Record*, 2020, 20(6): 570-595.
- [32] BICY K, GUEYE A B, ROUXEL D, et al. Lithium-ion battery separators based on electrospun PVDF: a review [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 101977.
- [33] LUO Y N, GUO R S, LI T T, et al. Application of polyaniline for Li-ion batteries, lithium-sulfur batteries, and supercapacitors [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1591-1611.
- [34] LIN W X, WANG F, WANG H B, et al. Thermal-stable separators: design principles and strategies towards safe lithium-ion battery operations [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15 (24): e202201464.
- [35] ZHANG L P, LI X L, YANG M R, et al. High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances

- and perspective[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 522-545.
- [36] DAI X K, ZHANG X M, WEN J W, et al. Research progress on high-temperature resistant polymer separators for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 638-659.
- [37] ZHU L M, DING G C, HAN Q, et al. Review-recent developments in safety-enhancing separators for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168: 100524.
- [38] YU J F, DONG N X, LIU B X, et al. A newly-developed heat-resistance polyimide microsphere coating to enhance the thermal stability of commercial polyolefin separators for advanced lithium-ion battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136314.
- [39] DENG J H, ZHANG G Q, YANG X Q, et al. H-bond cross-linked polyimide nanofiber-modified polyethylene composite separators for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37 (9): 6770-6777.
- [40] MU X W, ZHOU X, WANG W, et al. Design of compressible flame retardant grafted porous organic polymer based separator with high fire safety and good electrochemical properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126946.
- [41] QI X T, ZHANG Z, TU C B, et al. Covalent grafting interface engineering to prepare highly efficient and stable polypropylene/mesoporous SiO₂ separator for Li-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148405.
- [42] LI X T, ZHANG F, ZHANG M J, et al. Chromium-based metal-organic framework coated separator for improving electrochemical performance and safety of lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59: 106473.
- [43] YUE H L, YAO Y F, LI Y M, et al. Thermally resistant, mechanically robust, enamel-inspired hydroxyapatite/polyethylene nanocomposite battery separator[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7): 2308039.
- [44] WANG Y, WANG Q L, WEI X Q, et al. A novel three-dimensional boehmite nanowhiskers network-coated polyethylene separator for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(7): 10153-10162.
- [45] XIAO Y K, FU A, ZOU Y, et al. High safety lithium-ion battery enabled by a thermal-induced shutdown separator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135550.
- [46] WANG Z Y, LI X G, DONG N X, et al. Novel ZrO₂@polyimide nano-microspheres-coated polyethylene separators for high energy density and high safety Li-ion battery[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 30: 101155.
- [47] XIE Y, CHEN X F, HAN K, et al. Natural halloysite nanotubes-coated polypropylene membrane as dual-function separator for highly safe Li-ion batteries with improved cycling and thermal stability[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 379: 138182.
- [48] CARTER M, PAREKH M H, TOMAR V, et al. Flame retardant vermiculite coated on polypropylene separator for lithium-ion batteries[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 208: 106111.
- [49] HONG M Y, CHEN D C, ZHU W Y, et al. Synergistic effect of inorganic Mg(OH)₂ and organic triphenyl phosphate based coating layers on flame-retardant separator for high-voltage Li||LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cell [J]. *Solid State Ionics*, 2023, 393: 116184.
- [50] CHOU L Y, YE Y S, LEE H K, et al. Electrolyte-resistant dual materials for the synergistic safety enhancement of lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(5): 2074-2080.
- [51] HUANG B Y, HUA H M, PENG L Q, et al. The functional separator for lithium-ion batteries based on phosphonate modified nano-scale silica ceramic particles[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 498: 229908.
- [52] LOU P, ZHANG W X, HAN Q G, et al. Fabrication of fire-response functional separators with microcapsule fire extinguishing agent for lithium-ion battery safety[J]. *Nano Select*, 2022, 3 (5): 947-955.
- [53] LI Y J, YANG H C, AHMADI A, et al. A thermal resistant and flame retardant separator reinforced by attapulgite for lithium-ion batteries *via* multilayer coextrusion[J]. *Polymer*, 2022, 253: 125027.
- [54] HABUMUGISHA J C, USHA Z R, YU R, et al. Thermally stable and high electrochemical performance ultra-high molecular weight polyethylene/poly (4-methyl-1-pentene) blend film used as Li-ion battery separator[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101136.
- [55] WANG C, ZHU G B, HU Y Q, et al. Porous sodium alginate/boehmite coating layer constructed on PP nonwoven substrate as a battery separator through polydopamine-induced Water-based coating method [J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9 (20) : e202200818.
- [56] CHENG H Y, HOU J Y, WANG Y J, et al. Zinc borate modified multifunctional ceramic diaphragms for lithium-ion battery [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 24811-24821.
- [57] PENG L Q, WANG X, DAI J H, et al. A reinforced ceramic-coated separator by overall-covered modification of electron-insulated polypyrrole for the safe performance of lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(4): 1884-1894.
- [58] BABIKER D M D, WAN C X, MANSOOR B, et al. Superior lithium battery separator with extraordinary electrochemical performance and thermal stability based on hybrid UHMWPE/SiO₂ nanocomposites *via* the scalable biaxial stretching process [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 211: 108658.
- [59] LIU Z F, PENG Y T, MENG T, et al. Thermal-triggered fire-extinguishing separators by phase change materials for high-safety lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 445-452.
- [60] JIA S J, LIANG Y H, YANG N. High performance of polyacrylonitrile/[MgAl]-layered double hydroxide composite nanofiber separators for safe lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2021, 370: 115735.
- [61] LEE J H, NATHAN M G T, KIM H W, et al. A high-stable polyacrylonitrile/ceramic composite membranes for high-voltage

- lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 291: 126516.
- [62] GAO T T, TIAN P, YANG Y Y, et al. A composite fiber separator with reversible thermal shutdown for safety of lithium-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2022, 10(9): 2200183.
- [63] LENG X L, YANG M D, LI C P, et al. High-performance separator for lithium-ion battery based on dual-hybridizing of materials and processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133773.
- [64] GUO M, XIONG J, JIN X Y, et al. Mussel stimulated modification of flexible janus PAN/PVDF-HFP nanofiber hybrid membrane for advanced lithium-ion batteries separator[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121533.
- [65] DONG T, YU Z, CHOI J, et al. Lithium-ion battery separator prepared by double-matrix encapsulation and penetration [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 6062-6073.
- [66] CAO D Q, DENG J H, JIANG L Q, et al. Designing polyimide/polyacrylonitrile/polyimide sandwich composite separator for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105496.
- [67] GUO M, DONG S Y, XIONG J, et al. Flexible core-shell PAN/CNTs@PVDF-HFP/Uio-66-NH₂ hybrid nanofibers membrane for advanced lithium-ion batteries separator [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 30: 101552.
- [68] KANG S H, JANG J K, JEONG H Y, et al. Polyacrylonitrile/phosphazene composite-based heat-resistant and flame-retardant separators for safe lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(2): 2452-2461.
- [69] LIU Z F, HU Q M, GUO S T, et al. Thermoregulating separators based on phase-change materials for safe lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2008088.
- [70] LIU P Y, ZHANG X F, MA C, et al. Preparation and properties of PP/PAN/cotton fibers composite membrane as lithium-ion battery separator with thermal shut-off function [J]. *Batteries*, 2023, 9(2): 113.
- [71] KANG S H, JEONG H Y, KIM T H, et al. Aluminum diethylphosphinate-incorporated flame-retardant polyacrylonitrile separators for safety of lithium-ion batteries[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1649.
- [72] GAO X X, SHENG L, XIE X, et al. Morphology optimizing of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber separator for safe lithium-ion battery [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(20): 52154.
- [73] LUO L, GAO Z H, ZHENG Z M, et al. "Polymer-in-ceramic" membrane for thermally safe separator applications [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(40): 35727-35734.
- [74] RAI A A, STOJANOVSKA E, AKGUL Y, et al. Fabrication of co-PVDF/modacrylic/SiO₂ nanofibrous membrane: composite separator for safe and high performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(7): 49835.
- [75] LUO L, MA K, SONG X, et al. A magnesium carbonate hydroxide nanofiber/poly (vinylidene fluoride) composite membrane for high-rate and high-safety lithium-ion batteries[J]. *Polymers*, 2023, 15(20): 4120.
- [76] LI D T, GAO X X, CAO M, et al. High-performance nano-TiO₂@polyvinylidene fluoride composite separators prepared by electrospinning for safe lithium-ion battery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(11): e53618.
- [77] ZUO L L, MA Q, LI S C, et al. Highly thermal conductive separator with in-built phosphorus stabilizer for superior Ni-rich cathode based lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(3): 2003285.
- [78] ZENG Z Y, SHAO Z G, SHEN R M, et al. Coaxial electrospun tai chi-inspired lithium-ion battery separator with high performance and fireproofing capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 44259-44267.
- [79] GAO Z H, LUO L, WEN R Y, et al. A multifunctional composite membrane for high-safety lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(4): 1774-1784.
- [80] SHAO F Q, KANG G Y, CHEN H T, et al. Preparation of flame-retardant lithium-ion battery separator by coaxial electrospinning[C]//2021 IEEE 16th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS). Xiamen: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2021: 1035-1038.
- [81] ZHENG G F, ZENG Z Y, SHAO Z G, et al. Coaxial electrospun core-shell lithium-ion battery separator with flame retardant and thermal shutdown functions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 301: 127647.
- [82] YANG B, WANG L, ZHANG M Y, et al. Advanced separators based on aramid nanofiber (ANF) membranes for lithium-ion batteries: a review of recent progress[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(22): 12923-12946.
- [83] 王歆怡, 罗诗雨, 樊嘉乐, 等. 高强度芳纶纳米纤维隔膜在高温锂电池中的研究[J]. *山东化工*, 2023, 52(9): 30-33.
- WANG X Y, LUO S Y, FAN J L, et al. Study on high strength aramid nano fiber separator in high temperature lithium battery [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(9): 30-33.
- [84] ZHANG S F, LUO J, ZHANG F J, et al. Highly porous and thermally stable zeolitic imidazolate framework-8/aramid nanofibers composite separator for lithium-ion batteries[J]. *Composites Communications*, 2022, 32: 101183.
- [85] LIU X, QIN M H, SUN W, et al. Study on cellulose nanofibers/aramid fibers lithium-ion battery separators by the heterogeneous preparation method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 225: 1476-1486.
- [86] LI X G, LIU K F, DONG N X, et al. A dendrite-blocking polyimide-meta-aramid separator with ultrahigh strength and thermostability for high-security lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148525.
- [87] ZHANG S F, LUO J, ZHANG F J, et al. A porous, mechanically strong and thermally stable zeolitic imidazolate framework-

- 8@bacterial cellulose/aramid nanofibers composite separator for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120461.
- [88] TANG W, LIU Q Q, LUO N, et al. High safety and electrochemical performance electrospun para-aramid nanofiber composite separator for lithium-ion battery[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 225: 109479.
- [89] ZHANG S F, LUO J, DU M, et al. Safety and cycling stability enhancement of cellulose paper-based lithium-ion battery separator by aramid nanofibers[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 171: 111222.
- [90] PAN J L, ZHANG Z, ZHOU M L, et al. Aramid nanofiber reinforced cellulose paper for high-safety lithium-ion batteries [J]. *Cellulose*, 2021, 28: 10579-10588.
- [91] PAREKH M H, OKA S, LUTKENHAUS J, et al. Critical-point-dried, porous, and safer aramid nanofiber separator for high-performance durable lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(25): 29176-29187.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(22209156)
- 收稿日期:**2024-07-26;**录用日期:**2024-09-09
- 通讯作者:**孙文浩(1995—),男,工程师,博士,研究方向为储能及动力电池测试评价技术,联系地址:北京市丰台区槐树岭四号院1号中国北方车辆研究所(100072),E-mail:563729367@qq.com
- (本文责编:齐 新)

引用格式:王家琪,王智勇,黎艳艳,等.聚合物在高容量高安全性锂离子电池中的研究进展[J].材料工程,2025,53(7):121-131.
WANG Jiaqi, WANG Zhiyong, LI Yanyan, et al. Research progress of polymer in high capacity and high safety lithium-based battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 121-131.

聚合物在高容量高安全性锂离子电池中的研究进展

Research progress of polymer in high capacity
and high safety lithium-based battery

王家琪¹,王智勇²,黎艳艳³,余明明^{2*},王 辉^{1*}

(1 青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042;

2 中国航发北京航空材料研究院 隐身与涂料所,北京 100095;

3 青岛科技大学 化学与分子工程学院,山东 青岛 266042)

WANG Jiaqi¹, WANG Zhiyong², LI Yanyan³,

YU Mingming^{2*}, WANG Hui^{1*}

(1 College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University
of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China;

2 Institute of Stealth and Coatings, AECC Beijing Institute of
Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3 School

of Chemical and Molecular Engineering, Qingdao
University of Science and Technology, Qingdao

266042, Shandong, China)

摘要:锂离子电池(lithium-based batteries, LBBs)被广泛应用于便携式电子设备和电动汽车领域,是当前和未来储能技术中的关键组成部分。锂硫电池(lithium sulfur batteries, LSBs)因其高能量密度($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),被认为是下一代高能量密度电池的理想选择。聚合物材料因其独特的长链结构和高黏附力,在LSBs黏结剂的应用中展现出卓越的性能优势。本文综述了聚合物材料在提高锂离子电池安全性和稳定性方面的最新研究进展与应用前景,重点讨论了聚合物材料在LBBs隔膜修饰材料、固态电解质、黏结剂及阻燃剂中的应用情况,介绍了聚合物人工固态电解质界面膜及固态电解质对枝晶生长的抑制能力及机理,指出了聚合物的阻燃性能及其作为固态电解质的作用机理。最后,基于聚合物优异的可塑性和化学可控性,对其通过分子设计实现高离子电导率与界面稳定性实现其在LBBs储能方面的潜力进行了展望。

关键词:锂离子电池;聚合物材料;锂硫电池;固态电解质;电池黏结剂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000536

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0121-11

Abstract: Lithium-based batteries (LBBs) are widely used in portable electronic devices and electric vehicles, serving as a pivotal component in both current and emerging energy storage technologies. Lithium-sulfur batteries are considered as the ideal choice for the next generation of high-energy density batteries due to their high energy density ($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Due to the unique long chain structure and high adhesion force of polymer materials, it shows excellent performance advantages in the application of lithium-sulfur battery binder. This paper reviews the latest research progress and application prospect of polymer materials in improving the safety and stability of lithium batteries. The application of polymer materials in modified separators, solid state electrolytes, binders and flame retardants for LBBs is mainly discussed. In addition, the inhibition ability and mechanism of polymer artificial solid state electrolyte interface film and solid state electrolyte on dendrite growth are introduced, and the flame retardant property of polymer and its mechanism as solid state electrolyte are pointed out. Finally, based on the excellent

plasticity and chemical controllability of polymers, the potential of high ionic conductivity and interface stability achieved by molecular design in LBBs energy storage is prospected.

Key words: lithium-based battery; polymer material; lithium-sulfur battery; solid state electrolyte; battery binder

能源危机是阻碍社会发展的一个关键问题。传统能源和不可再生能源的利用和消耗造成的环境问题和能源消耗问题尚未解决^[1]。实现间歇性清洁能源(包括风能、太阳能和潮汐能)实际应用的可行策略之一是开发可充电储能装置^[2]。锂离子电池具有高能量密度和长循环寿命,使得其在储能领域占据了主导地位^[3]。传统锂离子电池的储能容量主要受现有电极材料低电荷存储容量的限制。锂硫电池(lithium-sulfur batteries, LSBs)是一种具有高能量密度的可充电电池,也是未来可充电电池的候选材料^[4]。然而,硫的导电性差、充放电过程中的体积变化大以及多硫化物的穿梭效应是限制其商业化应用的主要原因。长链导电聚合物被认为是可在电池循环过程中保持极片完整性的潜在黏结剂。聚合物材料因其独特的结构性能优势,在LSBs中的应用不限于黏结剂,还可以作为硫的主体材料、隔膜修饰材料或固态电解质部分^[5]。例如,富硫可溶性反硫化超支化聚合物易渗透到导电石墨基框架中,已被用作LSBs的正极材料。Seh等^[6]报道了一种高性能稳定 Li_2S 正极,选择聚乙烯基吡咯烷酮作为黏结剂,实现了 $1090\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量。Wang等^[7]开发了一种聚合物导电网络作为LSBs的黏结剂,不仅改善了电荷的传输能力,还可以在电池循环过程中吸收多硫化物,使LSBs性能进一步提升。

锂枝晶的形成一直以来都是锂基电池中一个关键性问题,它不仅会缩短电池寿命,还可能引发安全事故。锂枝晶的形成是由于电池在充放电过程中锂离子在负极表面不均匀沉积^[8],这种现象在锂金属电池中尤为严重。人工固体电解质界面膜^[9](solid electrolyte interphase, SEI)是一种有效改善锂金属电池稳定性和安全性的策略。由于聚合物的化学性质可控、多孔性强且具有长链结构,可用作涂敷在锂箔上的SEI膜^[10]。Lennartz等^[11]设计了一种具有不同交联程度的黏弹性聚硼硅氧烷,可作为锂金属负极的SEI膜。Chen等^[12]合成了聚二氧戊环弹性人工SEI膜,实现了界面的稳定性和可控的锂沉积/剥离行为。固态电解质和隔膜修饰材料同样可以有效提高LSBs的循环稳定性和枝晶抑制能力^[13]。Liu等^[14]通过控制聚环氧乙烷(PEO)的链长、侧链结构及微观结构,研究了其与电性能的关系。

聚合物材料被广泛应用于LSBs的黏结剂、固态电解质、隔膜修饰材料、硫正极载体、人工SEI膜,以提高LSBs的稳定性和安全性^[14-15]。本文综述了近年来聚合物材料在LSBs中的应用与研究进展,介绍了聚合物电解质应用于LSBs的挑战和前景。

1 聚合物材料修饰隔膜

LSBs因其高理论能量密度、高成本效益和环境友好性被视为一种有前景的可充电电池。然而,LSBs在实际应用中面临的挑战是溶解在电解液中的多硫化锂(lithium polysulfides, LiPSs)的穿梭效应。在LSBs的放电过程中,硫发生氧化还原反应生成不同链长的多硫离子 Li_2S_x (其中 x 可以是4、6、8等),随着放电过程的进行,进一步还原为最终低溶解度 Li_2S_2 和 Li_2S 。充电时, Li_2S_2 和 Li_2S 转化为在电解质中具有较高溶解度的中间产物LiPSs,其可以在正负极之间迁移,导致活性物质的损失^[16],进而影响电池的库仑效率,甚至导致电池无法充电。LSBs工作原理如图1所示。聚合物材料在LSBs中的应用可以通过化学固定、物理限制、界面工程、多功能集成等方式来提高LSBs的性能^[17]。

LSBs聚合物材料修饰隔膜是通过在传统隔膜上涂覆或复合聚合物材料,形成一层具有特定选择性的屏障。这种聚合物修饰后的隔膜可以抑制多硫化物的穿梭,同时允许锂离子的传输。修饰隔膜的聚合物材料一般为分子链上含有极性基团的有机聚合物,其工作机理主要为通过减小孔径的方式对LiPSs进行筛分,抑制对LSBs性能不利的不可逆穿梭效应^[18];通过极性官能团提高对多硫化物的吸附作用,并利用静电斥力抑制LiPSs的迁移;提高隔膜修饰层在电解质中的浸润特性。

具有一 SO_3^- 、 $-\text{COO}^-$ 等带负电的极性基团^[19]的聚合物可以通过负电基团间的库仑斥力来抑制溶解在电解液中的LiPSs迁移。Diao等^[20]将nafion(磺化四氟乙烯基含氟聚合物共聚物)与多孔铜基金属有机骨架(Cu-MOF)进行复合,制得nafion/MOF修饰隔膜,通过库仑斥力,可以有效限制LiPSs的迁移,从而减少穿梭效应,提高电池的循环稳定性。同时多孔结构实现了锂离子通量均匀化,由于孔径的减小和锂离子

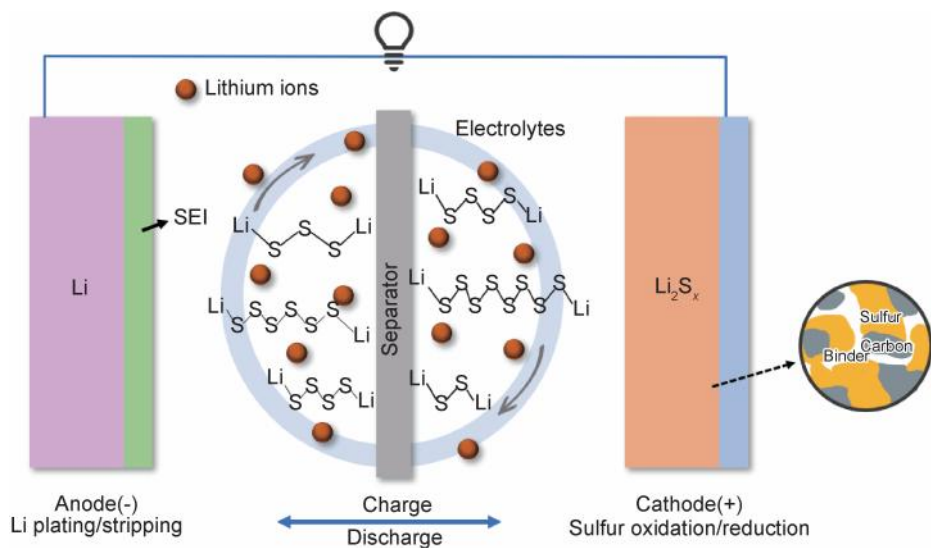


图1 锂硫电池工作原理图

Fig. 1 Principle diagram of lithium-sulfur batteries

子通量的均匀化。nafion/MOF 修饰隔膜有助于减轻锂枝晶的生长,从而降低电池的安全风险。并利用自主设计的nafion/MOF 修饰隔膜,构建了Li||Li对称电池。在 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度和 $1\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的充放电容量条件下,经过1000 h的连续循环测试,电池仍能在20 mV的低过电位下保持稳定运行。

在LSBs中,LiPSs的溶解和不可逆扩散是导致活性物质损失和电池性能衰减的关键因素。为了抑制这一现象,可以通过引入具有极性官能团,如羟基(—OH)、羰基(C=O)、亚胺(—NH—)、胺(—NH₂)和酯基(—COO—)的聚合物材料来增强对LiPSs的化学吸附能力^[21]。Su等^[22]将一种二维Zn₂(苯并咪唑酸盐)₂(OH)₂配位聚合物用作LSBs的隔膜修饰层。该类配位聚合物层具有合成简单、可扩展、成本低等特点。由于它们具有化学计量配位的二维结构,聚合物链上的羟基基团可作为电荷势垒,有效抑制硫的高溶解度和自放电行为引起的容量损失^[23]。电化学测试结果表明,LiPSs在LSBs中的穿梭效应得到了有效抑制,电池容量和循环寿命得到显著提高。在0.1 C下,具有二维Zn₂(苯并咪唑酸盐)₂(OH)₂配位聚合物修饰隔膜的电池输出容量($1407\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)高于未使用该保护层的电池。Xie等^[24]将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZO)的混合物涂覆在隔膜负极侧进行修饰,LLZO均匀分散在PMMA中,促进了锂离子的扩散,实现锂的均匀沉积。同时,PMMA中的酯基(—COO—)和LLZO中的路易斯酸金属离子与LiPSs有较强亲和力,该PMMA-LLZO复合负极涂层可以有效抑制LiPSs的穿梭效应。

Li等^[25]设计了一种稳定的电极-隔膜界面,通过

在Celgard隔膜上进行原位气相聚合导电聚合物聚吡咯(PPY)来提高LSBs的长循环稳定性。先利用FeCl₃的氧化作用进行吡咯单体聚合,后将PPY功能层涂覆在Celgard隔膜上,通过PPY功能层涂覆修饰隔膜,提高了隔膜的力学性能,减小了隔膜的孔径。扫描电子显微镜(SEM)观察结果表明,隔膜孔径由原始的100~200 nm减小到30~50 nm。PPY的高亲水性有助于改善金属锂在负极表面的电镀和剥离过程,从而实现更均匀的锂沉积,减少锂枝晶的形成,这对于提高电池的长周期循环稳定性至关重要。同时,PPY在增加导电性的同时,负电基团吡咯氮原子与LiPSs间的强相互作用能够抑制LiPSs在电解质中的溶解和扩散,减少穿梭效应,这有助于保持正极的结构和化学稳定性,提高电池的能量效率。PPY涂层的制备过程相对简单,可以通过化学聚合或电化学聚合等方法实现。这种简单的聚合工艺有助于降低生产成本,提高电池的商业化潜力。

综上所述,LiPSs的穿梭效应和锂枝晶的生长是制约LSBs发展的两大关键因素。聚合物材料在LSBs中的应用是一个活跃的研究领域,不断有新的材料和策略被提出以提高电池的性能和稳定性。随着研究的深入,聚合物材料将在LSBs的商业化进程中发挥更大的作用。聚合物材料可以通过其分子链存在的官能团产生的相互作用抑制LiPSs的迁移,并通过化学吸附降低其穿梭效应,减小隔膜孔径以限制LiPSs的穿梭效应。同时聚合物自身的某些特性对锂枝晶的形成具有抑制作用,在纳米级天然聚合物如纳米纤维素(cellulose nanocrystal, CNC)上接枝带官能团聚合物制备纳米级隔膜修饰材料,利用其小尺寸效

应控制隔膜孔径,并通过官能团的化学作用抑制穿梭效应,可以为聚合物材料在LSBs中的应用探索新的方向。

2 LSBs硫载体

在LSBs中,硫载体扮演着至关重要的角色。硫载体不仅为硫提供物理支撑,而且还有助于提高硫的导电性。通过缓解充放电过程中的体积变化,可有效控制LiPSs的溶解及迁移,从而抑制电池中常见的穿梭效应问题。目前关于硫载体的研究主要包括纳米碳材料和金属化合物。然而其仅适用于低硫含量($<60\%$,质量分数,下同)的情况,当硫含量大于 60% 时,其对LiPSs的渗透能力有限,不可避免地会有一定程度的LiPSs逸出。此外,大多数无机/硫复合材料的合成方法较为复杂^[26]。相对而言,聚合物材料用作硫载体可以通过物理或化学方法将硫固定在聚合物基质中,聚合物中丰富的功能基团通过强共价键限制LiPSs的溶解和迁移,从而减少穿梭效应。高电子导电性和极性的导电聚合物被认为是硫的有前途替代

载体之一^[27-28]。

Li等^[29]采用典型的PPY、聚苯胺(PANI)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)作为单分散硫纳米球的表面涂层,通过简单的水相聚合过程合成了PPY-S、PANI-S和PEDOT-S核壳结构,如图2所示。通过比较电池的电化学性能,发现导电聚合物壳体不仅对锂多硫化物具有显著的物理约束作用,而且其中的杂原子与 Li_xS ($0 \leq x \leq 2$)之间形成的化学键在提高循环稳定性方面也发挥着至关重要的作用。此外,聚合物本身的导电性在很大程度上决定了硫正极的倍率性能。虽然适度的导电聚合物层可以作为物理和化学屏障,显著抑制“穿梭效应”,促进电子导电性,但太厚的涂层可能会减缓电解质向内部的离子扩散速度。Jeong等^[30]通过一步法将具有离子和电子双重导电性的聚合物包覆在硫粒子上,以改善LSBs由于硫正极存在的缺陷问题。包裹有聚合物的硫电极具有稳定的循环性能和高的硫利用率,特别是含有 1% 双导电聚合物涂覆硫粒子的电池,在 0.2 C 的速率下经过100次循环后放电容量为 $1002\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,展现出极佳的循环性能。

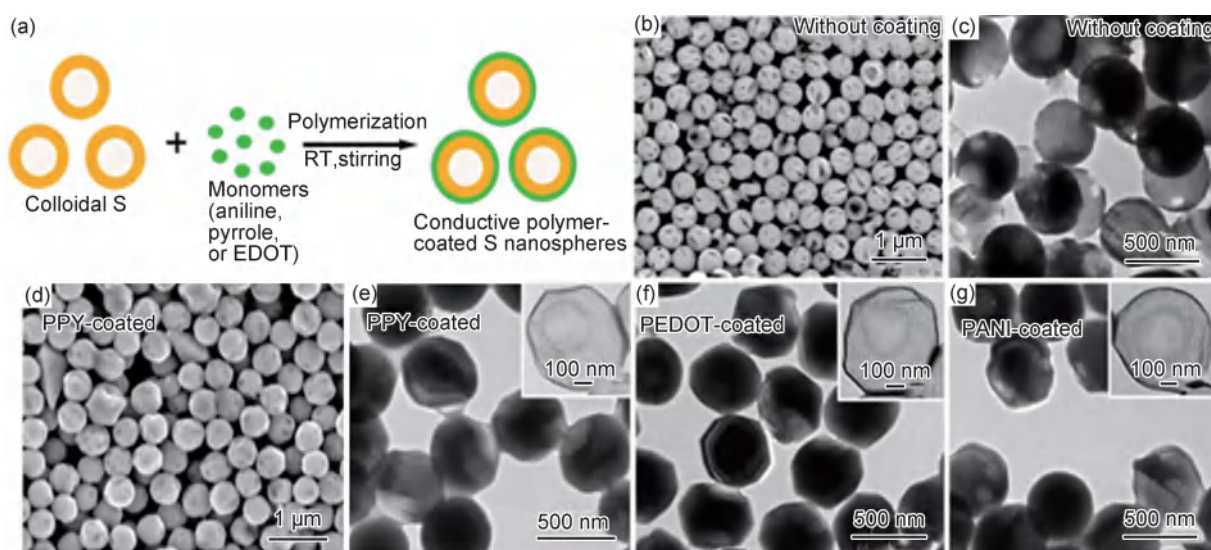


图2 PPY-S、PANI-S和PEDOT-S核壳结构制备工艺示意图(a),空心硫磺纳米球的SEM(b)和TEM图(c),PPY-S的SEM(d)和TEM图(e),及PEDOT-S(f)和PANI-S(g)TEM图^[29]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of PPY-S, PANI-S, and PEDOT-S core-shell structures(a), SEM(b) and TEM(c) images of hollow sulfur nanoballs, SEM(d) and TEM(e) images of PPY-S, and TEM images of PEDOT-S(f) and PANI-S(g)^[29]

2015年, Park等^[31]设计了一种涂覆在载硫碳纸上的交联聚合物,通过给电子基团在酯基和锂原子之间形成锂键锚定LiPSs,实现LSBs的高容量和稳定循环。所使用的四种双官能单体分别是己二酸二乙烯基(酯)、1,6-二乙烯基全氟己烷(FC)、二乙二醇二乙烯基醚(EO)和1,6-二(乙烯基磺)己烷(磺),通过X射

线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对电极材料进行了表征,证实锂原子和酯基间的相互作用。Wei等^[32]利用异靛蓝基聚合物作为包覆层吸附 Li_2S_x ($0 < x \leq 8$),获得了优异的循环性能,阐明聚合物的高导电性、吡啶基团与LiPSs间的高亲和力以及聚合物的高溶解度使其在充放电过程中表现出优异性

能^[33],即使在 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高硫负载下,依然实现 300 次循环后 80% 的高容量保持率。

提升 LSBs 电化学性能的关键策略是设计高效能硫正极,其应具备较高的硫负载能力、较强的导电性,并能够有效抑制体积变化及穿梭效应。目前,对硫正极的研究主要集中在硫载体的开发上。为进一步提升聚合物硫正极载体材料在 LSBs 中的应用性能,应在聚合物载体分子结构上进行深入探讨,例如聚合物链长、长径比以及可控球形外壳厚度等。另外,应考虑采用适当的聚合度以调节聚合物黏度,从而实现锂离子的快速传输,降低多硫离子的溶解性。

3 聚合物黏结剂

在 LSBs 的充放电循环中,硫转化为硫化锂(Li_2S)时,由于两者密度差异正极材料会经历显著的体积膨胀(大约 80%)。这种体积变化可能导致电极结构的破坏,使得活性物质与导电基底分离,进而造成不可逆的电接触损失,使得电池的容量持续下降^[34-35]。聚合物除了应用于 LSBs 隔膜修饰材料之外,黏结剂在

LSBs 中扮演着重要角色,尽管其在电极材料中所占比例不大(通常小于 10%)。黏结剂的作用是将活性物质与导电碳紧密结合,确保电接触的稳定性,并使活性物质牢固地粘在集流体上,以维持电极的整体稳定性^[36-37]。对于 LSBs 而言,通过对黏结剂的结构进行设计可以改善内部分散状态,从而增强对锂多硫化物溶解的抑制能力。因此,用于 LSBs 的黏结剂不仅需要具备优异的附着力、结构/机械稳定性和电化学稳定性,而且还应能固定 LiPSs 以防止“穿梭效应”。

在 LSBs 中,传统的含氟聚合物黏结剂,如聚偏氟乙烯(PVDF),虽然具有良好的化学稳定性和机械强度,但由于其电子绝缘性质,可能会限制硫阴极的电子传输,从而影响电池的倍率性能^[38]。为了解决这一问题,学者们探索使用导电聚合物作为黏结剂。这些聚合物通过范德华力和静电相互作用与电极材料结合,提供了更好的黏附能力。同时,含有杂原子的导电聚合物可以与多硫化锂化学键合,从而促进循环稳定性。导电黏结剂的特点以及分子结构对力学性能的影响如图 3 所示。

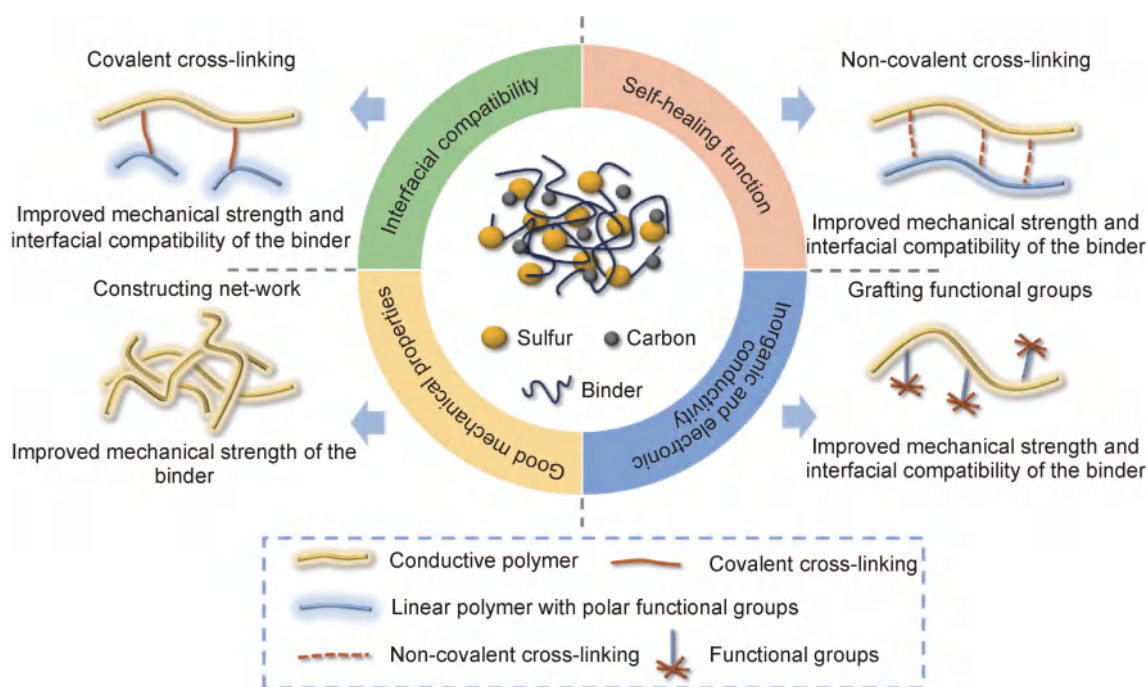


图 3 导电黏结剂的特点以及分子结构对力学性能的影响

Fig. 3 Characteristics of conductive binder and influence of molecular structure on mechanical properties

Gao 等^[39]合成了一种掺杂硫酸的聚苯胺(PANI)黏结剂,其具有蜘蛛网状结构,以抵抗硫的膨胀。导电聚苯胺中含胺盐、亚胺基和芳香环的极性长链结构,使其具有独特的黏结特性,同时增强了对锂多硫化物的捕获能力。因此,在较低导电聚苯胺添加量的

情况下,电极组分依然可以通过范德华力和静电相互作用结合在一起。黏结剂含量的减少反过来提高了电极组分中活性物质的比例,从而提升能量密度。在充放电过程中,聚苯胺形成的蜘蛛网结构保持了整个电极的完整性,并为硫膨胀提供了足够空间及良好的

离子传输通道。综上所述,与传统丙烯腈共聚物(LA132)、聚四氟乙烯(PTFE)和PVDF黏结剂相比,基于PANI的LSBs正极展现出优异的电池容量、倍率性能和循环稳定性。

Yan等^[40]研发了一种导电性优异的聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚磺酸苯乙烯聚合物(PEDOT:PSS),其能够显著增强阴极复合材料的导电性能。此外,PEDOT:PSS与 Mg^{2+} 交联形成坚固的网络结构,可以有效应对阴极在充放电过程中所经历的剧烈体积变化。再者,PEDOT:PSS中丰富的氧原子能与锂多硫化物产生强烈相互作用,从而有效抑制穿梭效应。在使用这种新型黏结剂时,当阴极中的硫含量达到70%时,其初始比容量可达 $1097\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,并且在 0.5 C 下经过250次循环后,比容量仍保持在74%。相比于传统PVDF,PEDOT:PSS导电聚合物黏结剂在LSBs中的表现更加优异。

氢化丁腈橡胶(HNBR)是由丁腈橡胶经过催化加氢得到的一种饱和弹性体材料。由于HNBR主链饱和结构的存在,使其在继承了NBR耐油、耐热、耐磨性能的同时兼具耐候性、耐热性和优异的力学强度,是一种综合性能极为优异的材料。近年来,HNBR在锂离子电池中的应用备受关注。Jia等^[41]开发了一种新型的聚合物网络黏结剂,通过化学交联的方式结合氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)和瓜尔豆胶(GG),这种弹性的HXNBR与刚性的GG形成的缓冲层能有效缓解活性材料的膨胀,维持电极导电网络的机械完整性,表现出优异电化学性能。聚合物网络黏结剂上丰富的—OH、—CN、—COOH键有望增强LiPSs的结合能来锚定LiPSs。该研究为LSBs正极黏结剂提供了一条新思路。

电池黏结剂虽然在电池浆料中的用量较少,但其在保持活性材料与集流体间良好接触、活性材料结构稳定性等方面具有不可替代的作用。黏结剂的设计原则主要要求材料具有高黏接强度和机械强度、高弹性或自愈特性、抑制电解液在电极表面的分解、高离子和电子电导率、高热稳定性等特点。基于黏结剂设计原则,可以通过多种聚合物之间复配使用,实现性能互补,探究黏结剂、导电剂、固态电解质之间的关系,但同时也要考虑电池浆料涂敷性能问题和在循环过程中材料的稳定性问题。

4 聚合物固态电解质

LSBs液态电解质中LiPSs中间体的溶解是造成穿梭效应的主要原因。聚合物固态电解质(solid-state

polymer electrolyte, SSPEs)是由Li盐作为溶质,聚合物作为基体材料的一种新型固态电解质。如图4所示^[36,42],SSPEs具有高韧性和高弹性等优异的力学性能,与电极界面紧密贴合来减小界面阻抗;具有较高的阳离子溶剂化能力;同时还具有分子结构可设计、制备工艺简单等特点,可以提高LBBs的稳定性和安全性,是最具潜力的固态电解质材料之一^[33]。同时,由于电解质与锂负极的相容性,聚合物电解质可以消除锂枝晶生长可能造成的短路^[43]。更重要的是,聚合物电解质与少量的液体溶剂可以很好地减少LiPS的溶解,从根本上消除穿梭效应。目前研究最多的主要为聚醚类固态电解质、聚碳酸酯类固态电解质、氟化聚合物类固态电解质等^[44],存在的问题依然是常温下聚合物结晶导致的锂离子迁移受限,电导率较低等^[45]。

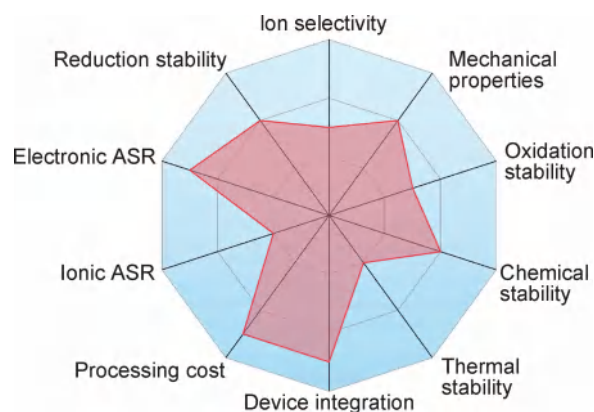


图4 聚合物固态电解质性能雷达图^[36,42]

Fig. 4 Radar chart of polymer solid electrolyte performance^[36,42]

聚醚类SSPEs是最早被研究并证明对金属锂具有稳定性的一类材料,其中聚环氧乙烷(PEO)、聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(PEGMA)和聚1,3-二氧戊环(PDOL)是典型的代表^[46]。在PEO体系中,锂盐能够实现解离和络合,而且PEO的分子链具有较高的柔顺性,为锂离子的迁移提供了动力学空间^[47]。Choi等^[48]利用原位交联的环氧乙烷(EO)/环氧丙烷(PO)共聚物作为聚合物基质,并将其应用于锂基电池,实现了电池的超长稳定循环。通过对聚合物分子结构进行微调,提升了SSPEs的离子传导性和电化学稳定性,还为SSPEs的进一步发展提供了新的思路。Yi等^[49]开发了一种含有硫化物基复合固态电解质和非原位人工SEI。电解质由 Li_6PS_5Cl (LPSCl)、聚环氧乙烷(PEO)和Li盐(LiTFSI)组成(LPSCl:PEO=97:3,质量比),EO:Li=8:1,摩尔比),命名为LPSCl-PEO₃-锂TFSI。采用简便的电化学沉积方法,设计了一种

涂覆在锂金属表面的人工 SEI, 解决了 Li^+ 在界面迁移和锂枝晶生长的问题, 实现了较宽的电化学窗口范围 (在 25 °C 下为 4.9 V) 和较高的离子电导率 ($1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[4,50], 因此, 组装的全固态 LSBs 具有高容量和长周期循环稳定性。

SSPEs 在解决液态电解质应用于锂离子电池中较差的安全性和电性能这些问题方面显示出很大的潜力。然而, 基于 PEO 的 SSPEs 不能满足商业应用中日益增长的离子电导率的需求^[51]。Mackanic 等^[52]设计了不同组成的聚(四氢呋喃)(*x*PTHF)SSPEs, 并研究出一种力学性能优异且具有热稳定性的薄膜。利用密度泛函理论进行计算, 结果证实 *x*PTHF 骨架中 $\text{O}-\text{Li}^+$ 配位的松动。由于有机添加剂的进一步削弱作用, 室温下 Li^+ 电导率提高到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。基于 PVDF 的聚合物因其出色的机械和化学稳定性, 已被证明其为较具前途的凝胶聚合物固态电解质 (gel polymer electrolyte, GPE) 基体。然而有报道指出, 基于 PVDF 的 GPE 通常由于易溶解在液相中, 导致对 LiPSs 中间体的捕获稳定性较差, 从而造成循环性能不佳^[53]。Shanthi 等^[54]通过静电纺丝法制备了可充电 LSBs 用新型 PVDF-HFP 复合聚合物电解质, 在聚合物骨架中引入六氟丙烯 (HFP) 单元的 PVDF-HFP 显著降低了 PVDF 的结晶度, 从而明显提高了离子导电性。此种 SSPEs 的设计, 为进一步研究 SSPEs 提供了新的思路。

用作固态电解质的聚合物具有低玻璃化转变温

度 (T_g)、高界面相容性和良好的力学性能。对 PEO、PVDF 和其他一些聚合物的组成、离子电导率和工作温度进行的过程中发现, 其稳定性和电性能在高温下比在室温下的表现更为优秀。尽管 SSPEs 在锂离子电池中应用的优势极为显著, 但仍有诸多问题亟待解决: (1) 离子电导率低的问题是制约 SSPEs 发展的主要问题之一; (2) SSPEs 无法实现和液体电解质一样与电极之间良好的接触, 进而导致锂枝晶生长, 降低电池性能和寿命; (3) 单一聚合物作为固态电解质, 无法承受电池循环过程中的氧化还原反应, 电化学窗口较窄。

5 人工固态电解质界面层

以锂金属为负极的 LBBs, 由于锂枝晶的形成和生长导致的短路限制了其商业应用。高离子电导率和低电子电导率的人工 SEI 层已被证明是提高锂负极稳定性的有效途径。电沉积金属锂是实现高能量密度金属电池的关键步骤^[55], 但这一过程也伴随着一些挑战。锂金属具有高反应性, 这使得其在电沉积过程中容易产生枝晶, 这些枝晶不仅会降低电池的循环寿命, 而且还可能引起电池短路和热失控等安全问题。聚合物在锂金属电池中的应用, 特别是在控制锂沉积和抑制枝晶生长方面, 具有潜在的优势。聚合物的两个关键参数介电常数和表面能, 对锂沉积的尺寸和形态具有显著影响。人工 SEI 的设计原则如图 5 所示^[56]。

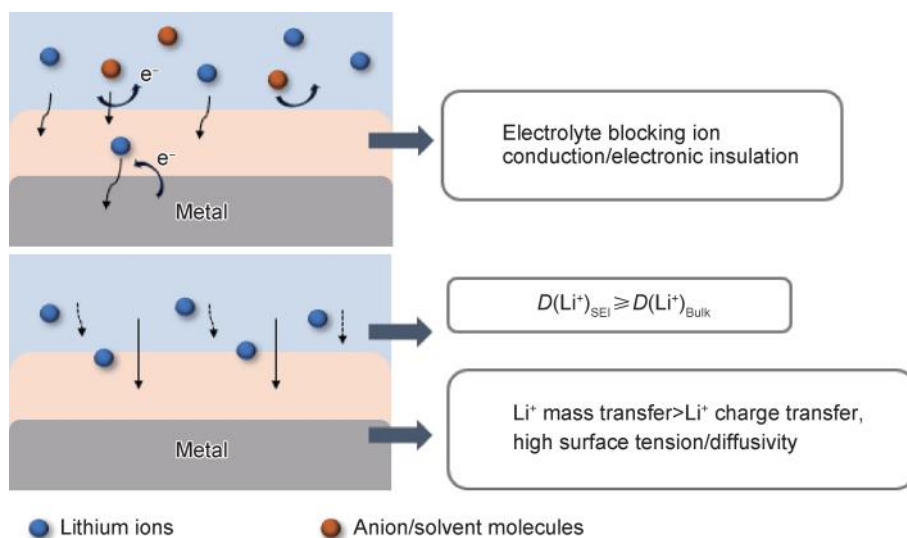


图 5 人工 SEI 的设计原则^[56]

Fig. 5 Design principles of artificial SEI^[56]

2017 年, Liu 等^[57]报道了一种以聚硅树脂为原料的“智能”界面涂层。这种聚合物层可以在“液体”和

“固体”之间可逆切换, 从而有效地抑制锂枝晶的形成。因此, 使用聚合物 SEI 薄膜是抑制枝晶以提高电

池寿命的一种可行策略^[52]。Jin 等^[58]设计了一种新型 $\text{Li}_x\text{SiS}_y/\text{Nafion}$ 人工 SEI 膜,柔性的 Nafion 不仅可以保持 SEI 的结构完整性,而且可以阻止可溶性多硫化物和锂阳极之间的副反应,刚性的 Li_xSiS_y 利于 Li^+ 的扩散并抑制锂枝晶的生长,使得 LSBs 具备优异的循环稳定性和倍率性能。为了稳定锂金属-电解质界面,Lopez 等^[59]设计了不同化学性质和力学性能的聚合物作为锂金属负极功能保护层,来实现高速率和高容量锂金属循环的能力,研究了自愈合超分子聚合物和自愈合弹性体的合成方案。锂晶体的形态受到聚合物化学性质的影响,聚合物表面的低表面能有助于实现更大的锂沉积量^[60]。这种现象可以归因于涂层与锂表面之间的相互作用降低,从而导致界面能增加。另外,高介电常数聚合物能够增强电解质中 Li^+ 的吸附和迁移,从而增加锂离子在电极表面的交换电流。交换电流是电化学反应速率的一个度量,其增加意味着电化学反应速率的提高。此外,交换电流由电解质中 Li^+ 的介电常数和溶剂化环境决定。聚合物涂层的厚度对锂沉积的效果有显著影响^[61]。不同的聚合物可能需要不同的涂层厚度以达到最佳性能,因此涂层厚度的优化是实现高效、均匀锂沉积的关键步骤。总的来说,这项作为锂沉积工艺提供了新的见解,并为设计新的聚合物涂层提供了方向。

锂金属因其极高的理论比容量和低电化学电位而被视为理想的高能量密度电池负极材料。然而,锂负极表面的 Li^+ 沉积/剥离行为会破坏不稳定的静态

固体电解质界面,导致副反应和锂枝晶的生长^[62]。为了克服锂枝晶的负面影响,采用固态或高浓度电解质策略来优化电解质,从而提高 SEI 的稳定性。Akhtar 等^[63]设计了一种易于使用的双功能明胶基纤维 (gelatin-based fibers, GFs) 中间层应用于 LSBs,旨在保护锂负极表面免受枝晶生长的影响,并阻碍多硫化物穿梭效应。同时,GFs 聚合物层中含有极性基团,通过固定 LiPSs 来抑制锂金属的副反应。结果发现,具有丰富极性位点的 GFs 层的三维结构有助于均匀锂离子通量,从而实现锂离子沉积。同时,极性基团还能固定 LiPSs,保护锂金属不发生副反应。电化学性能测试结果显示,制备的 GFs 层在 0.5 C 下循环 100 次后,LSBs 电池的容量保持率比原始电池提高了约 14%,使用 GFs 层负极保护的电池性能得到了显著提高。

构建功能性 SEI 对于促进 LSBs 的实际应用具有重要意义。Ye 等^[64]设计并合成了富含磺酸盐的聚合物 (PSS) 插层层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH),并通过涂敷的方式在 Li 表面获得了有机-无机杂化人工 SEI 膜。LDH@PSS-Li 的结构和制备过程如图 6 所示。PSS 插层 LDH 具有较大的层间距,有效提高了锂离子的传输能力。更重要的是,富含磺酸基的 PSS 聚合物链具有很强的电负性,可以通过静电斥力排斥 LiPSs,有效抑制穿梭效应引起的自放电行为。得益于这些特性,采用 LDH@PSS-Li 电极的 $\text{Li}||\text{Li}$ 对称电池实现了较高的锂离子传导率及超过 3000 h 的优异循环性能。

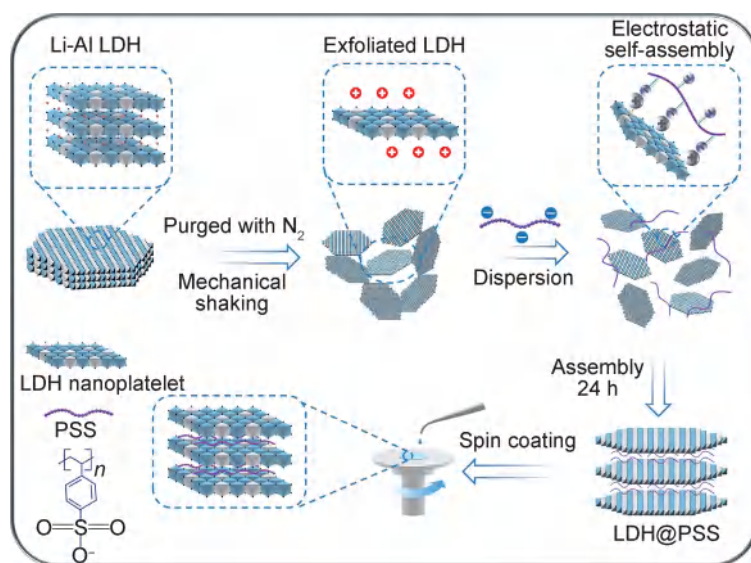


图 6 LDH@PSS-Li 的结构和制备过程^[64]

Fig. 6 Illustrated structure and preparation process of LDH@PSS-Li^[64]

人工 SEI 在抑制锂枝晶生成带来的负面影响以及均匀锂沉积等方面展现出巨大的优势,但在 SEI 界

面上的化学反应具有复杂性和多样性,因此人工 SEI 实际应用的可行性还有待商榷。基于聚合物材料在

人工 SEI 应用的原理和绿色环保材料发展的方向,可以考虑利用生物基聚合物材料与具有优异力学性能的无机材料进行复配,探究 SEI 结构与性能间的关系。

6 结束语

聚合物的化学性质、结构和稳定性是电池循环过程中的重要问题。用于 LSBs 的聚合物材料分为聚合物隔膜修饰材料、硫正极载体、聚合物黏结剂、SSPEs 以及人造 SEI 膜。本文综述了含有聚合物组分的 LSBs 的研究进展,讨论了用于电池的先进聚合物结构的化学组成和分子结构设计的最新进展:(1) LSBs 是未来商业应用中极具吸引力的储能设备。为了克服多硫化锂的穿梭效应,聚合物被用作正极中的硫载体和隔膜修饰材料。作为硫的主体材料,聚合物通过物理或化学的方式固定硫,形成硫-聚合物复合材料,提高硫的导电性和结构稳定性。聚合物的长链结构含有多种官能团,如羟基、羰基、亚胺、胺和酯基等,这些官能团可以通过化学吸附作用与多硫化锂形成稳定的相互作用,从而抑制多硫化锂在电解液中的不可逆溶解和扩散。(2)对于 LSBs 聚合物黏结剂来说,高柔韧性、高黏结性和可塑性是非常必要的。充放电过程中正极材料的体积膨胀已被认为是制约 LSBs 发展的主要因素。可以通过设计结构稳定的聚合物黏结剂,尤其是导电黏结剂来解决这个问题。(3)固态电解质因其在 LBBs 安全性和能量密度方面的优势,被认为具有巨大的应用潜力。相较于传统的液态电解质锂离子电池,固态电解质可以显著降低安全风险。液态电解质的易燃性以及锂金属在充放电过程中可能形成的锂枝晶等问题,是导致电池短路和安全隐患的主要原因。固态电解质由于其阻燃和能够抑制锂枝晶生长的特性,被认为是一种可以解决储能元件安全性问题的新途径。聚合物基固态电解质,尤其是基于 PEO 和 PVDF 的材料,因其在基础研究和实际应用中展现出的潜力而受到重视。PEO 因其与锂盐的相容性和柔顺的链结构而成为研究的一个热点,而 PVDF 则因其良好的力学性能和电化学稳定性而受到青睐。另外,由不同聚合物组成的新型聚合物材料,不仅展现出优异的离子电导率,还具备出色的力学性能,这些特性对于固态电解质的商业化至关重要。综上所述,通过不断优化 SSPEs 的这些关键特性,可以推动固态电池技术的发展,为未来的能源存储和转换提供更为安全、高效的解决方案。

聚合物材料由于其结构的可设计性,在高容量、高安全性锂电池领域的应用前景广阔,但也面临一些挑战和限制因素,例如制造工艺、价格和环境适应性等。随着研究的深入和技术的进步,未来聚合物在锂电池领域的应用将会取得显著进展,这包括新型聚合物的开发、现有材料性能的改进、制造技术的创新以及对环境影响的降低。聚合物电解质有望在提高电池安全性、性能和成本效益方面发挥关键作用,从而推动锂电池技术的更快发展。

参考文献

- [1] JIANG M F, ZHANG Z Q, TANG B, et al. Polymer electrolytes for Li-S batteries: polymeric fundamentals and performance optimization[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 58: 300-317.
- [2] ZHU J D, ZHU P, YAN C Y, et al. Recent progress in polymer materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 90: 118-163.
- [3] CHOI S, KWON T W, COSKUN A, et al. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries[J]. Science, 2017, 357(6348): 279-283.
- [4] JUDEZ X, ZHANG H, LI C M, et al. Lithium bis(fluor sulfonyl) imide/poly (ethylene oxide) polymer electrolyte for all solid-state Li-S cell[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(9): 1956-1960.
- [5] WEI Y, LI X, XU Z, et al. Solution processible hyperbranched inverse-vulcanized polymers as new cathode materials in Li-S batteries[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(6): 973-982.
- [6] SEH Z W, ZHANG Q, LI W, et al. Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder[J]. Chemical Science, 2013, 4(9): 3673-3677.
- [7] WANG H, WANG Y, ZHANG G, et al. Water-based dual-network conductive polymer binders for high-performance Li-S batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 371: 137822.
- [8] LIU H, CHENG X B, JIN Z H, et al. Recent advances in understanding dendrite growth on alkali metal anodes[J]. Energy Chem, 2019, 1(1): 100003.
- [9] LUO Y, LI T, ZHANG H, et al. New insights into the formation of silicon-oxygen layer on lithium metal anode *via in-situ* reaction with tetraethoxysilane [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 56: 14-22.
- [10] ZHU W C, XIAO R G, CAI Z H, et al. Electrochemically active layer on the surface of poly (anthraquinonyl sulfide) anode in dual-ion batteries[J]. Polymer, 2021, 212(1): 123167.
- [11] LENNARTZ P, BORZUTZKI K, WINTER M, et al. Viscoelastic polyborosiloxanes as artificial solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. Electrochimica Acta, 2021, 388(7): 138526.
- [12] CHEN T, WU H, WAN J, et al. Synthetic poly-dioxolane as universal solid electrolyte interphase for stable lithium metal anodes[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 62: 172-178.
- [13] ZHOU D, SHANMUKARAJ D, TKACHEVA A, et al. Poly-

- mer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects[J]. *Chem*, 2019, 5(9): 2326-2362.
- [14] LIU K, LIU W, QIU Y C, et al. Electrospun core-shell microfiber separator with thermal-triggered flame-retardant properties for lithium-ion batteries [J]. *Science Advances*, 2017, 3(1): e1601978.
- [15] LI H Y, LI G A, LEE Y Y, et al. A thermally stable, combustion-resistant, and highly ion-conductive separator for lithium-ion batteries based on electrospun fiber mats of cross-linked polybenzoxazine [J]. *Energy Technology*, 2016, 4(4): 551-557.
- [16] YOO G, KIM S, CHANTHAD C, et al. Elastic rubber-containing multifunctional binder for advanced Li-S batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 405:126628.
- [17] XU Z L, KIM J K, KANG K. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries [J]. *Nano Today*, 2018, 19: 84-107.
- [18] KIM A, OH S, HADHIKARI A, et al. Recent advances in modified commercial separators for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(15): 7833-7866.
- [19] HAREENDRAKRISHNAKUMAR H, CHULLIYOTE R, JOSEPH M G, et al. Sulfonic groups stemmed ionic shield for polysulfides towards high performance Li-S batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134697.
- [20] DIAO W, XIE D, LI D, et al. Ion sieve membrane: homogenizing Li^+ flux and restricting polysulfides migration enables long life and highly stable Li-S battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 627: 730-738.
- [21] LI Y, GUO S. Material design and structure optimization for rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Matter*, 2021, 4(4): 1142-1188.
- [22] SU C J, ZHANG D, OSTWAL M, et al. Functional two-dimensional coordination polymeric layer as a charge barrier in Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 836-843.
- [23] GAO J, SUN C, XU L, et al. Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 179-189.
- [24] XIE P, ZHANG B, ZHOU Y, et al. A dual-coated multifunctional separator for the high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 395: 139181.
- [25] LI Y J, WANG W Y, LIU X X, et al. Engineering stable electrode-separator interfaces with ultrathin conductive polymer layer for high-energy-density Li-S batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 261-268.
- [26] ZHANG Q, HUANG Q H, HAO S M, et al. Polymers in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Science*, 2021, 9(2): 2103798.
- [27] XIANG H Y, DENG N P, ZHAO H J, et al. A review on electronically conducting polymers for lithium-sulfur battery and lithium-selenium battery: progress and prospects[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 523-556.
- [28] WANG J, CHEN J, KONSTANTINOV K, et al. Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(22): 4634-4638.
- [29] LI W Y, ZHANG Q F, ZHENG G Y, et al. Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5534-5540.
- [30] JEONG T G, LEE Y S, CHO B W, et al. Improved performance of dual-conducting polymer-coated sulfur composite with high sulfur utilization for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 868-876.
- [31] PARK K, CHO J H, JANG J H, et al. Trapping lithium polysulfides of a Li-S battery by forming lithium bonds in a polymer matrix [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2389-2395.
- [32] WEI Y Q, YAN Y L, ZOU Y M, et al. The ternary conductive polymer coated S/BDPC composite cathode for enhancing the electrochemical prospects in Li-S batteries [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 358: 560-566.
- [33] TSAO Y C, CHEN Z, RONDEAU-GAGNE S, et al. Enhanced cycling stability of sulfur electrodes through effective binding of pyridine-functionalized polymer [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(10): 2454-2462.
- [34] HU M, MA Q, YUAN Y, et al. Grafting polyethyleneimine on electrospun nanofiber separator to stabilize lithium metal anode for lithium sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124258.
- [35] LIANG Y, KANG W, ZHONG C, et al. Multifunctional LaF_3 doped pomegranate-like porous carbon nanofibers with high-speed transfer channel and strong polar interface for high stability lithium sulfur battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126449.
- [36] PHAM H Q, KIM G, JUNG H M, et al. Fluorinated polyimide as a novel high-voltage binder for high-capacity cathode of lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(2): 1704690.
- [37] PHAM H Q, NAM, K M, HWANG E H, Performance enhancement of 4.8 V $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ battery cathode using fluorinated linear carbonate as a high-voltage additive [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161: 14.
- [38] MILROY C, MANTHIRAM A. An elastic, conductive, electroactive nanocomposite binder for flexible sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9744-9751.
- [39] GAO H, LU Q, YAO Y J, et al. Significantly raising the cell performance of lithium sulfur battery *via* the multifunctional polyaniline binder [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 414-421.
- [40] YAN L, GAO X, THOMAS J P, et al. Ionically cross-linked PEDOT:PSS as a multi-functional conductive binder for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(7): 1574-1581.

- [41] JIA M Q, QIN X, ZHANG X H, et al. Novel rigid-flexible hydrogenated carboxyl nitrile rubber-guar gum binder for ultra-long cycle silicon anodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 561: 232759.
- [42] RAMAN A S, JOHNSON B R, JHULKI S, et al. Solid-state lithium batteries with *in situ* polymerized acrylate-based electrolytes capable of electrochemically stable operation at 100 °C[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 16 (43) : 58506-58519.
- [43] LIU L, ZHANG D C, XU X J, et al. Challenges and development of composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2021, 37: 210-231.
- [44] HU Y, XIE X, LI W, et al. Recent progress of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(4): 1253-1277.
- [45] QIAN J, JIN B, LI Y, et al. Research progress on gel polymer electrolytes for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 56: 420-437.
- [46] YIN K, ZHANG Z, LI X, et al. Polymer electrolytes based on dicationic polymeric ionic liquids: application in lithium metal batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3 (1) : 170-178.
- [47] 张竹涵, 蒋峰景, 吴珂科, 等. 基于 3D 固态负极的铁铅单液锂电池研究[J]. 化学学报, 2022, 80(1): 56-62.
- ZHANG Z H, JIANG F J, WU K K, et al. Research on iron-lead semi-flow battery based on 3D solid electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 2022, 80(1): 56-62.
- [48] CHOI W, KANG Y, KIM I J, et al. Stable cycling of a 4 V class lithium polymer battery enabled by *in situ* cross-linked ethylene oxide/propylene oxide copolymer electrolytes with controlled molecular structures [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(30): 35664-35676.
- [49] YI J, ZHOU D, LIANG Y, et al. Enabling high-performance all-solid-state lithium batteries with high ionic conductive sulfide-based composite solid electrolyte and *ex-situ* artificial SEI film [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 58: 17-24.
- [50] JAMALPOUR S, GHAHRAMANI M, GHAFARIAN S R, et al. Improved performance of lithium ion battery by the incorporation of novel synthesized organic-inorganic hybrid nanoparticles SiO₂-poly (methyl methacrylate-co-ureidopyrimidinone) in gel polymer electrolyte based on poly (vinylidene fluoride)[J]. Polymer, 2021, 228: 123924.
- [51] WANG X, FANG Y, YAN X, et al. Highly conductive polymer electrolytes based on PAN-PEI nanofiber membranes with *in situ* gelled liquid electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Polymer, 2021, 230: 124038.
- [52] MACKANIC D G, WESLEY M, MINAH L, et al. Cross-linked poly (tetrahydrofuran) as a loosely coordinating polymer electrolyte [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (25) : 1800703.
- [53] LI L, CHEN Y, GUO X, et al. Preparation of sodium trimetaphosphate and its application as an additive agent in a novel polyvinylidene fluoride based gel polymer electrolyte in lithium sulfur batteries[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(9): 1619-1626.
- [54] SHANTHI P M, HANUMANTHA P J, ALBUQUERQUE T, et al. Novel composite polymer electrolytes of PVdF-HFP derived by electrospinning with enhanced Li-ion conductivities for rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(2): 483-494.
- [55] YANG Q L, LI W L, DONG C, et al. PIM-1 as an artificial solid electrolyte interphase for stable lithium metal anode in high-performance batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 42: 83-90.
- [56] ZHAO Q, STALIN S, ARCHER L A. Stabilizing metal battery anodes through the design of solid electrolyte interphases [J]. Joule, 2021, 5(5): 1119-1142.
- [57] LIU K, PEI A, LEE H R, et al. Lithium metal anodes with an adaptive “solid-liquid” interfacial protective layer [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4815-4820.
- [58] JIN Q, ZHANG X, GAO H, et al. Novel Li₂SiS₆/Nafion as an artificial SEI film to enable dendrite-free Li metal anodes and high stability Li-S batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 8979-8988.
- [59] LOPEZ J, PEI A, OH J Y, et al. Effects of polymer coatings on electrodeposited lithium metal [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(37): 11735-11744.
- [60] KANG D, SARDAR S, ZHANG R, et al. *In-situ* organic SEI layer for dendrite-free lithium metal anode [J]. Energy Storage Materials, 2020, 27: 69-77.
- [61] XIAO Y, XU R, YAN C, et al. Waterproof lithium metal anode enabled by cross-linking encapsulation [J]. Science Bulletin, 2020, 65(11): 909-916.
- [62] ZHENG Y T, SNEHASHIS C, MICHAEL J, et al. Designing artificial solid-electrolyte interphases for single-ion and high-efficiency transport in batteries[J]. Joule, 2017, 1(2): 394-406.
- [63] AKHTAR N, SUN X, AKRAM M Y, et al. A gelatin-based artificial SEI for lithium deposition regulation and polysulfide shuttle suppression in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 52: 310-317.
- [64] YE Z, ZHAI S, LIU R, et al. Sulfonate-rich polymer intercalated LDH artificial SEI film to enable high-stability Li-S batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147847.

收稿日期: 2024-07-24; 录用日期: 2024-09-12

通讯作者: 余明明(1987—), 女, 工程师, 博士, 研究方向为高分子材料、复合功能材料, 联系地址: 北京市 81 信箱 8 分箱(100095), E-mail: yumingming1114@126.com; 王辉(1982—), 男, 教授, 博士, 研究方向为特种橡胶合成加工, 联系地址: 山东省青岛市郑州路 53 号青岛科技大学四方校区 CCF 大楼 1419 室(266042), E-mail: hwang@qust.edu.cn

(本文责编: 王 晶)

引用格式:肖明军.废旧磷酸铁锂锂离子电池材料的回收应用研究进展[J].材料工程,2025,53(7):132-141.

XIAO Mingjun. Research progress in recycling and application of waste lithium iron phosphate lithium ion battery materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 132-141.

废旧磷酸铁锂锂离子电池材料的回收应用研究进展

Research progress in recycling and application of waste lithium iron phosphate lithium ion battery materials

肖明军^{1,2*}

(1 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

XIAO Mingjun^{1,2*}

(1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

摘要:近年来,随着“碳达峰”和“碳中和”目标的提出,新能源电动汽车蓬勃发展,锂离子电池(LIBs)的需求量迅速攀升。然而,大规模LIBs的普及不可避免地导致退役电池数量的急剧增加,对废旧电池的高效回收和再利用成为亟待解决的重要课题。LIBs可分为三元锂离子电池、磷酸铁锂锂离子电池、钴酸锂锂离子电池和锰酸锂锂离子电池4大类,其中磷酸铁锂锂离子电池因其广泛应用而展现出较高的回收潜力。目前,废旧磷酸铁锂锂离子电池的回收工作主要集中在正极材料中有价元素的提取、材料高值化应用以及负极材料的回收与功能化开发。本文全面梳理了近年来磷酸铁锂锂离子电池材料回收利用的研究进展,重点介绍了火法冶金与湿法冶金的回收工艺,正极材料的再生及其在催化领域的创新应用,以及废旧负极石墨的再加工和石墨基功能材料的制备等技术方向。最后,结合当前技术水平,对磷酸铁锂锂离子电池材料回收利用进行了总结,并指出未来磷酸铁锂锂离子电池材料回收利用的发展方向需彰显优化分类和回收策略、创新回收技术、全面回收利用、深入研究回收机制和优化电极材料设计等,同时也提出未来回收技术的挑战在于电池组成复杂、电池形状不规则、电解液处理和回收率偏低等问题。

关键词:锂离子电池;磷酸铁锂;正极材料;负极材料;回收再利用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000865

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0132-10

Abstract: In recent years, with the proposed goals of “carbon peaking” and “carbon neutrality”, the rapid development of new energy electric vehicles has led to a soaring demand for lithium ion batteries (LIBs). However, the widespread use of LIBs inevitably results in a sharp increase in the number of retired batteries, making the efficient recycling and reuse of these waste batteries an urgent issue. LIBs are categorized into four main types: ternary lithium ion batteries, lithium iron phosphate lithium ion batteries, lithium cobalt oxide lithium ion batteries, and lithium manganese oxide lithium ion batteries. Among them, lithium iron phosphate lithium ion batteries stand out for their extensive applications and high recycling potential. Currently, the recycling of waste lithium iron phosphate lithium ion batteries primarily focuses on the recovery of valuable elements from cathode materials, high-value reuse of materials, and the recycling and functional development of anode materials. This paper provides a comprehensive review of recent

advances in the recycling and reuse of lithium iron phosphate lithium ion battery materials, highlighting processes such as pyrometallurgical and hydrometallurgical recovery, the regeneration of cathode materials and their innovative applications in catalysts, as well as the reprocessing of waste anode graphite and the preparation of graphite-based functional materials. Finally, combined with the current technical level, the recycling and utilization of lithium iron phosphate lithium ion battery materials are summarized, and it is pointed out that the future direction of lithium iron phosphate lithium ion battery materials recycling should highlight the trend of optimization classification and recycling strategy, innovative recycling technology, comprehensive recycling, in-depth research on recycling mechanism, and optimization of electrode material design. At the same time, the challenges of future recycling technology are complex battery composition, irregular battery shape, electrolyte processing problems, and low recovery rate.

Key words: lithium ion battery; lithium iron phosphate; cathode material; anode material; recycling and reusing

在过去几十年间,化石燃料的广泛使用加剧了全球变暖和空气污染等环境问题,引发越来越严重的生态危机。因此,人们积极寻求清洁、可再生能源的开发,例如风能、太阳能和水力发电,以逐步减少对传统化石燃料的依赖^[1-2]。然而,这些能源的供应受自然条件限制,具有不稳定性和间歇性^[3]。锂离子电池(lithium ion battery, LIBs)作为推动能源转型的重要技术,正深刻影响着时代的发展进程。凭借高能量密度、高工作电压、长循环寿命、低自放电率以及环境友好等显著优点^[4-8],LIBs已成为一种清洁、高效、低碳且安全的储能解决方案,其被广泛应用于电动汽车、储能系统和智能电网等领域^[9-12],在促进可持续发展方面发挥着关键作用。LIBs按照正极材料体系的不同,可分为4大类:三元锂离子电池、磷酸铁锂锂离子电池、钴酸锂锂离子电池和锰酸锂锂离子电池^[10,13-17]。在多次充放电循环过程中,LIBs的电极材料结构会受到破坏,导致容量显著下降。当电池容量降至特定阈值时,便需更换,从而造成废旧电池数量的迅速增加^[18-20]。废弃的LIBs含有大量高价值的金属元素,为其资源化回收和再利用提供了广阔的可能性。从废旧电池中提取有价值成分并实现高效高值化利用,不仅能够显著提升经济效益,还可有效缓解环境压力,助力可持续发展^[21-25]。然而,目前实际的资源回收率和高值化利用水平仍显不足。如何进一步优化回收技术、提升资源利用效率,已成为亟待解决的核心问题。

目前,废旧磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)锂离子电池的回收技术与高值化利用已成为学术界的一个研究热点。废旧LFP电池材料的回收方法及高值化利用策略进行总结,对推动回收技术的发展及其在工业上的规模化实际应用具有重要意义。本文全面综述了废旧LFP电池材料的最新回收技术,并深入探讨了LFP电池材料的高值化利用方式,包括火法冶金回收、湿法冶金回收、正极材料的再生、正极材料在催化

剂领域的应用、废旧负极石墨的再利用以及石墨基功能材料的制备等。最后,对废旧LFP电池材料的回收与利用进行了总结,并展望了未来的发展方向。

1 废旧LIBs回收技术

废旧LIBs回收过程通常包括预处理、拆解、破碎、分离、提纯等环节^[26-29]。

1.1 预处理

为避免电池短路或自燃,必须先对废旧电池进行放电处理。目前,LIBs的放电技术有物理放电、化学放电、穿刺放电3种。物理放电技术操作简便,但存在电压反弹情况,放电不够彻底,且拆解时危险性较高;穿刺放电效率高,然而电池残余电量会产生余热,致使LIBs内部材料受热分解,释放有毒气体,甚至可能引发爆炸。在废旧LIBs大规模退役的背景下,以导电溶液作为介质的化学放电方法应用前景最为广阔。化学放电是借助电池的正负极,经由电解过程来消耗电池的残余电量。不过,放电过程中产生的废气及电解液处理问题,是当前化学放电技术发展的难点。其中小型废旧电池通常通过将其正负极浸入导电盐溶液中实现短路放电;电动汽车用LIBs组则利用充放电设备回收残余电量,并在确认电压安全后进行拆解和粉碎。对于大容量电池,还可采用低温冷冻法使电池失活,确保破碎过程的安全性^[30-31]。

1.2 拆解

拆解的目的是去除废旧电池的外壳和包装,以减少体积便于分类处理。实验室研究中,通常采用人工拆解方式,利用刀具或锯具将单体电池手动拆开,分离塑料或金属外壳、正负极和隔膜等部分。这种方式能够获得高纯度的活性物质,但效率较低,仅适用于小规模研究。大规模回收中则更倾向于采用机械拆解,其高效性和经济性更适合工业化需求^[32-33]。

1.3 破碎

破碎过程如下:通过皮带输送机将废旧LIBs送入撕碎机中,将原料撕开。经过撕碎后的物料落入破碎机中进行破碎,其筛网孔径为20 mm。破碎后的物料进入一级滚筒脱粉机,将黑粉筛分收集。之后物料进入直线筛进行筛分,下层筛分的黑粉直接收集,上层混合物料(铜、铝、黑粉、隔膜)则送至下道工序进一步处理。铁壳、盖帽、正负极材料等物质由分选机出料口流出进入磁选机,LIBs外壳、盖帽等具有磁性的物质被分离出来。磁选后的碎料输送到粉碎机中进行粉碎,其筛网孔径为2.8 mm。粉碎后的物料进入二级滚筒脱粉机,再次将黑粉筛分收集。经滚筒筛分离出的混合料(铜、铝、黑粉)经研磨机进一步研磨。研磨后物料经过圆盘筛筛分,将黑粉全部收集。经旋振筛分出的铜、铝混合物进入比重分选机中,通过铜粒和铝粒占比的差异,将铜、铝进行分选,前端出料为占比较重的铜粒,后端出料为占比较轻的铝粒。通过风选系统将隔膜收集至研磨机,风选分离出的隔膜经研磨机进一步研磨,粉碎后的隔膜进入隔膜滚筒脱粉机,再次将黑粉筛分收集。

在整个破碎过程中,废旧LIBs带电破碎分选设备还包括其他环节^[34-35]:(1)投料与粗破,通过输送机构将废旧LIBs送入电池破碎机内进行粗破碎,通入惰性气体抑制起火风险;(2)电解液回收,粗破后的物料中夹杂的电解液排入冷凝回收系统,实现电解液的再利用;(3)低温烘焙与超低温冷凝,粗破后的物料被全密闭式输送至低温烘焙炉进行烘干,蒸发电解液,产生的电解液蒸汽通过微负压集气进入超低温冷凝系统,收集凝华出的电解液,尾气经环保处理系统达标排放;(4)多级磨碎与磁壳分选,烘干后的物料经过锤磨机进行一级磨碎,随后进行磁选,分出钢铁壳体,去除磁性壳体后的物料再次进入锤磨机进行二级磨碎,完成正负极粉料与铜铝箔的分离;(5)风选与筛分,将二级磨碎后的物料密闭送入旋风集尘器进行初分选,随后通过滚筒筛分选,输出正负极混合的粉料,并由吨袋收集;(6)隔膜纸与铜铝箔回收,分选出的隔膜纸进行回收处理,去除隔膜纸后的物料进入重力分选系统,进行铜箔、铝箔的粗分并分别回收。

1.4 分离

废弃LIBs被送到破碎分离系统。该系统通常由机械压碎系统和化学分离系统组成。机械压碎系统将电池外壳和电极分离,并继续碾磨成小块。化学分离系统使用化学剂帮助分离电极中的金属和电解质,将破碎的材料送到振动筛中。振动筛利用筛子和振动进一步分离金属和塑料,振动筛中的孔径会逐渐变

小,可根据不同材料逐层筛分。金属和塑料部分被分离出来后,金属可通过熔炼、精炼和再利用得到更多有价值的材料,塑料则需要经过清洗和干燥等步骤,以便于下一步再利用。对于经过破碎工序的LIBs,将其放置于振动筛上,隔膜和黑粉被旋风分离器吸走,尾气被吹入脉冲除尘器内处理。同时,铜箔和铝箔掉落到磁选输送机被输送至下一道破碎工序。第二振动筛将小颗粒筛分,实现物料的分离和小尺寸薄膜、铜以及铝的分离。然后进行磁筛选工序,磁铁将物料上的铁、镍等磁性杂质吸走^[36-37]。

1.5 提纯

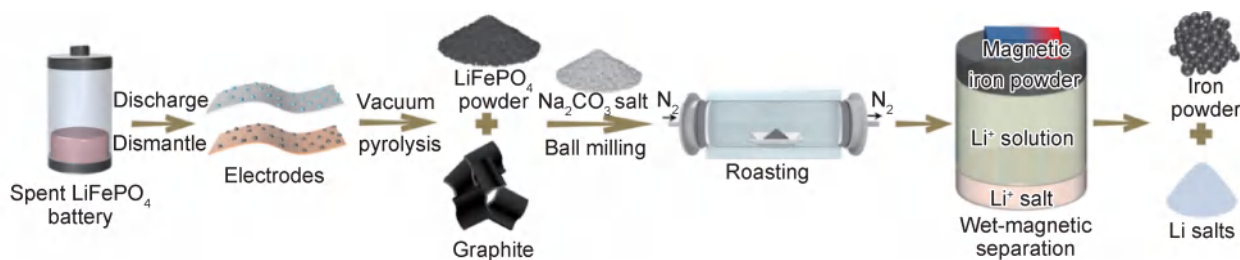
提纯阶段可采用湿法冶金技术,如沉淀和萃取等工艺,提取并精制金属离子,最终获得高纯度的金属盐或单质;也可以采用火法冶金,通过高温处理、熔炼或热解等方法,将金属成分高效分离^[38-39]。

上述步骤紧密衔接,既保障了资源的高效利用,又为废旧电池回收的工业化发展奠定了基础。

2 废旧磷酸铁锂正极材料中有价元素的回收

2.1 火法冶金

火法冶金是在高温下将电池材料中有价值的金属元素转化为金属合金,在废旧锂离子电池回收中被广泛采用^[40-44]。具体实验步骤如下:LFP电池废旧极片被放入高速破碎设备中,将极粉和集流体一起破碎,得到颗粒较小的极粉和集流体混合体。将混合体放入高温烘箱中加热,去除电解液和部分聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF),然后振动过筛将极粉和集流体分离。对上述极粉进行高温焙烧,去除PVDF并使LFP充分氧化焙烧得到焙砂,再通过火法回收工艺处理焙砂得到LFP电池正极材料。该工艺的优点为可以处理较复杂的原料,对原料的适应性较强,缺点为能耗较高,可能会产生一定的环境污染。例如,Qi等^[45]模拟了火法在回收废旧LFP电池正极材料中的应用,提出的工艺包括在Al、LFP和Cu存在下的高温熔化。该体系的三元相图表明,锂留在了熔体中,Fe、Al和P形成渣相。Yin等^[46]利用 Na_2CO_3 作为活化剂打破了LFP的化学键,使LFP碳热还原为Fe、 NaLi_2PO_4 和 $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$,磁选后锂的回收率可达99.2%(图1)。结果表明,盐助焙烧是回收废旧LFP的有效途径。然而,对于回收废旧LFP,火法冶金有3个缺点:(1)LFP不能被碳直接还原为Fe橄榄石结构,需要加入熔盐辅助焙烧^[46]。(2)冶金温度一般在800℃以上,高温下的锂活性挥发会导致 FePO_4 骨架坍塌,影响锂的回收效率^[47]。(3)冶金能耗高和工艺可持续性低。此

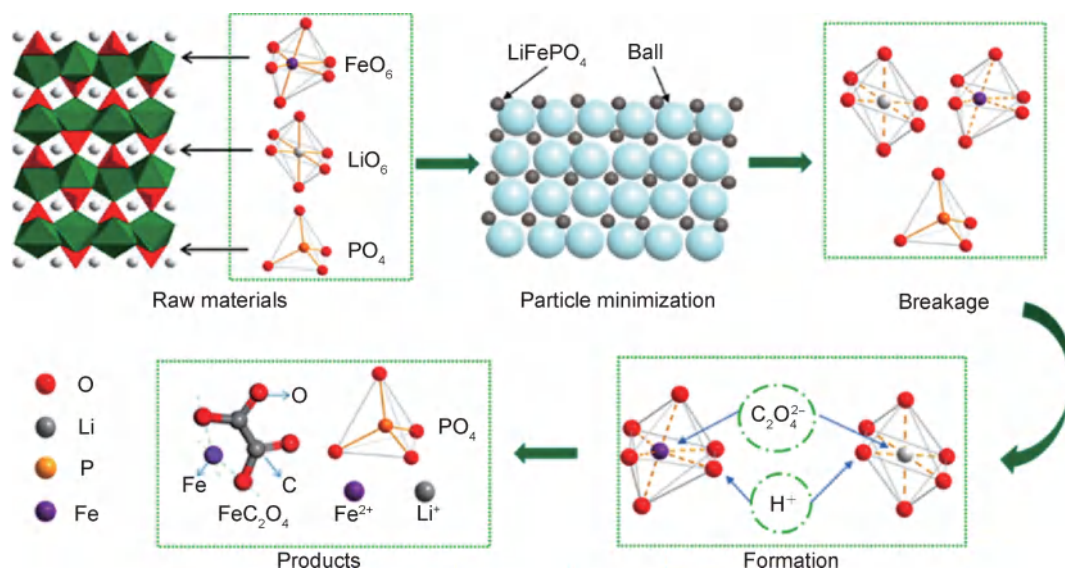
图 1 Na_2CO_3 辅助碳热焙烧-磁分离工艺流程图^[46]Fig. 1 Process flow chart of Na_2CO_3 assisted carbon roasting-magnetic separation^[46]

外,燃烧过程中会产生挥发性和有害气体,需要配套的烟气净化设备^[48]。

2.2 湿法冶金

湿法冶金通常用于提取有价金属元素。这种方法包括将金属浸出到酸、碱性和生物基滤液溶液中,通过溶剂萃取从浸出液中选择性地收集有价金属。该工艺的优点为回收过程相对较为温和,对设备的要求较低,缺点为浸出剂主要为无机酸,如硫酸、硝酸和盐酸等,可能会产生一定的废水处理问题。与火法冶金相比,湿法冶金具有节能、金属回收率高、安全性高等优点^[49-51]。实验步骤如下:拆解、破碎、分离正极,得到废旧 LFP 电池正极材料。碱熔法溶解铝箔,分离得到废旧 LFP。采用 H_2SO_4 或 HNO_3 和 H_2O_2 进行酸浸,将 LFP 残渣进行浸出。选择 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为铁沉淀剂进行化学沉淀,得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 采用饱和 Na_2CO_3 作为锂沉淀剂,将含锂溶液从一次沉淀后的残液中分离,得到 Li_2CO_3 。常用设备包括用于拆解、破碎的设备,以及进行化学处理的相关容器等。例如, Kuang 等^[52]以 H_2SO_4 为浸出剂, H_2O_2 为氧化剂回收废

旧的 LFP 电池正极材料。反应结束后,锂被选择性浸出到溶液中, Fe 和 P 以 FePO_4 的形式留在浸渣中。然后引入 Na_3PO_4 作为沉淀剂, 95.56% 的 Li 以 Li_3PO_4 的形式被回收, 表明 Li_3PO_4 结晶度良好。另外, 将浸渣在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h, 除去残炭, 直接回收 FePO_4 。Chen 等^[53]采用机械化学方法, 用草酸从废 LFP 中提取铁和锂正极材料。在优化的工艺条件下(转速 500 r/min, 时间 2 h, LiFePO_4 /草酸质量比为 1:1), 机械化学处理后 94% 的铁以 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式析出(图 2)。Zhao 等^[54]用柠檬汁作为浸出剂, 从废 LFP 电池正极材料中选择性回收 Li 和 FePO_4 。将柠檬汁加入 H_2O_2 与废 LiFePO_4 粉末混合。反应后, Li^+ 从 LiFePO_4 中被浸出到溶液中, 而 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 以 FePO_4 的形式沉淀。Li 等^[55]研究了机械化学固相氧化体系对锂的选择性提取, 从废 LFP 电池正极材料中加入固相氧化剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行共磨, 在优化参数(600 r/min, 5 min)下, LiFePO_4 转化为 LiNaSO_4 和 FePO_4 , 并通过水浸分离 FePO_4 沉淀。随后, 在残余溶液中加入沉淀剂 Na_3PO_4 , 反应结束后, Li^+ 以 Li_3PO_4 的形式析出。

图 2 用草酸从废旧 LFP 中提取铁和锂材料^[53]Fig. 2 Extracted iron and lithium materials from waste LFP by oxalic acid^[53]

3 废旧磷酸铁锂正极材料的高值化应用

3.1 正极材料再生

再生 LFP 电池正极材料并重新用于电池制造是一个复杂但可行的过程。通过化学或物理方法,可以有效地恢复 LFP 电池材料的性能,减少资源浪费和环境污染^[56-61]。正极材料再生工艺的优点为具有很高的回收效益、减少环境相关问题、综合利用率高、能够更简单和有效地修复正极材料等,使其恢复原有的电化学性能,缺点为除杂困难。Huang 等^[62]采用 0.1 mol/L 的三乙基硼氢化锂/四氢呋喃溶液作为锂化/再生试剂,在不与铝集流体合金化的情况下,将废旧 LFP 中的三价铁还原成二价铁,以补充锂损失并再生废旧 LFP 电极。通过将废旧 LFP 电极浸泡在锂化溶液中,成功在室温下仅 6 min 恢复了结构完整的废旧 LFP 电极的晶体结构和电化学活性。当直接重复使用时,再生的 LFP 电极提供了 $162.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量(图 3)。

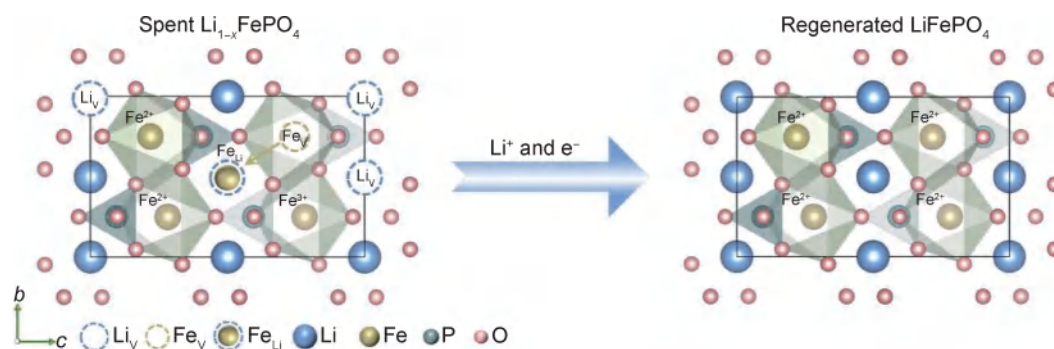


图3 废旧 LFP 和再生 LFP 的结构示意图^[62]

Fig. 3 Structural diagram of used and regenerated LFP^[62]

3.2 正极材料制备催化剂的有效利用

废旧 LFP 材料作为催化剂载体,应用于催化反应中也展示出巨大的潜力^[65-66]。该方法的优点是可以实现正极材料的再利用,提高资源利用率,缺点是可能会因具体的制备方法和应用场景而有所不同。Lee 等^[67]利用激光烧蚀废旧 LIBs 中的 LiFePO_4 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 制备出界面催化剂,该催化剂在直接海水氧化中表现出高效且稳定的电催化性能(图 4)。分析表明, PO_4^{3-} 在激光烧蚀磷酸铁锂(laser-ablated LiFePO_4 , L-LFP)周围形成的物种,有效地排斥 Cl^- 在海水中的氧化,减轻腐蚀。同时,原位生成的 NiOOH 与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 之间的界面增强了析氧反应中的 OH^- 吸附和电子转移。这种协同效应使得该催化剂的过电位为 237 mV,碱性海水中电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下循环 600 h 后其活性损失仅为 3.3%。该研究提出了一种将废旧 LIBs 重新利用为可持续海水电解的高性能催化剂的

Gan 等^[63]采用连续流电化学固液反应器的金属离子插入技术和碘离子作为还原剂,将 LFP 回收的橄榄石 FePO_4 合成为 NaFePO_4 , 将其作为电极材料时,在 0.1 C 下,其放电比容量为 $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 0.2 C 下循环 100 次后的容量保持率为 86.5%。Ji 等^[64]提出了一种潜在的调节策略,用于直接回收 LiFePO_4 正极。该策略采用低成本的 Na_2SO_3 作为还原剂,其在碱性体系中具有较低的氧化还原电位。作为一种可行的替代方法,水相再锂化方法不仅能使降解正极再锂化,且忽略了不同原料中锂损失的变化,还通过快速烧结工艺恢复了正极具有理想化学计量和结晶度的微观结构。再生的 LiFePO_4 在 1 C 下的比容量为 $144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且在 5 C 下循环 500 次后的容量保留率高达 98%。本研究为直接从 LIBs 中回收材料的工业实施提供了可观的前景,与传统的浸出方法相比,提高了经济效益。因此正极材料再生是一种有效解决 LFP 回收过程造成环境污染的有效方法。

可行策略,为绿色制氢技术的进步做出了贡献。Chen 等^[65]报道了一种高效 CoFe/C 催化剂的设计,该催化剂将废旧 LIBs 中的 Co 和 Fe 废物与木屑衍生的碳结合。由于 Co^{3+} 之间的静电吸引和 Fe^{3+} 阳离子与木屑中的羟基作用,使得形成的 CoFe 纳米颗粒均匀地分散在退火后的 Fe/C 催化剂中。 CoFe 纳米颗粒中的 Fe 原子全部被 Co 原子隔离到单个位置,Co 原子重新分配了 CoFe/C 催化剂中的电子。催化剂产生了类似 Pt 的解离机制,从而显著提升氧还原反应性能。在锌空气电池中组装后, CoFe/C 催化剂正极表现出 350 h 的长循环稳定性和 $199.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度。该工作将废旧 LIBs 与锯末结合在一起,制造出高性能催化剂材料,减少环境污染,实现较高的经济价值。Li 等^[68]利用废旧 LIBs 正极和废液合成了高熵 NiCoMnAlFe-LDHs ,实现有毒金属阳离子的高效回收。所得的高熵 NiCoMnAlFe-LDHs 在红外辐

射的驱动下表现出快速的光热转化能力,在催化剂表面产生局部高温,快速催化 NaBH_4 溶液水解析氢。该研究为废旧锂离子电池的回收利用和有害物质的绿色利用提供了一条新的途径。

4 废旧磷酸铁锂负极材料的回收利用

目前,对废 LFP 电池材料的回收主要集中在正极材料上,而对负极材料的回收关注度非常有限^[60,69-70]。负极材料(主要是石墨)在典型的 LFP 电池中约占总质量的 20%,只能被焚烧或填埋。这种处理方法会释放大量的温室气体,浪费潜在资源^[56,71-73]。目前,研究人员已经开发出几种回收负极材料的方法,比如将废旧负极石墨回收再利用,或制备其他石墨基功能材料。

4.1 废旧负极石墨的再生

废旧电池用石墨负极具有纯度高、比表面积大、导电性好等特点。因此,对废旧负极石墨进行回收利用,可以降低原材料成本,为新材料的合成带来更高

的经济效益,也避免了资源的浪费和环境问题^[74-75]。Li 等^[76]选择柠檬酸作为萃取剂,从废旧负极中提取锂,同时再生废旧石墨。对废负极石墨板进行预处理(分离和热处理)后得到废负极石墨粉(spent graphite, SG)。随后,用柠檬酸对 SG 进行浸出,锂以柠檬酸锂($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7$)的形式回收,得到再生石墨(leached graphite, LG)。同样,Chen 等^[77]通过热处理和酸洗从废旧石墨负极中去除杂质(图 4),然后利用 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的催化作用修复了 SG 的结构。值得注意的是,与商业的石墨(commercial graphite, CG)和回收的石墨(recycled graphite, RG)相比,SG 的(002)峰位置向左偏移,半峰宽更大。显然,经过长时间循环后,石墨的面间距变大,结构被破坏,导致结晶度降低。Hu 等^[78]发现,废旧负极石墨是生产高性能硅-石墨复合材料(T-SGT/Si@C)的理想候选材料。Si 嵌埋在 T-SGT 的孔隙缺陷中,且 T-SGT/Si@C 表面有非晶碳涂层,都可以缓解 Si 在充放电过程中的体积膨胀,提高电化学稳定性。

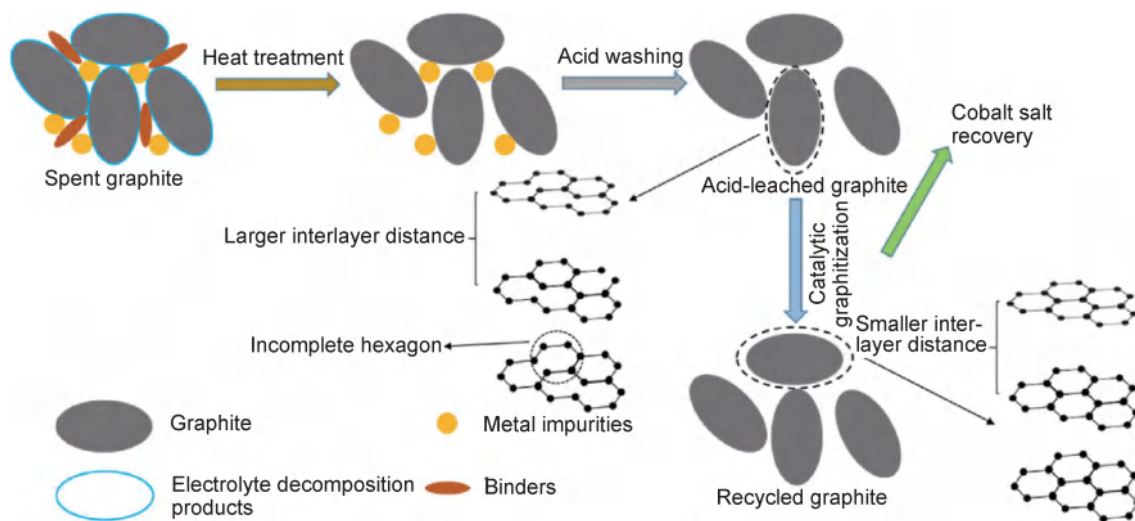


图 4 废旧 LIBs 中石墨的再生过程示意图^[77]

Fig. 4 Schematic diagram of graphite regeneration process in waste LIBs^[77]

4.2 石墨基功能材料的制备

废旧石墨通常在保留其大部分性能的情况下可再生成高性能 LIBs 负极材料。然而,从高度受损的废旧石墨中再生电池级石墨非常具有挑战性^[79]。Li 等^[80]在废旧负极石墨的基础上合成了由氧化铜和石墨组成的再生负极材料(图 5)。过氧单硫酸根可被石墨有效激活,降解多种有机污染物。Luo 等^[81]采用 HClO_4 作为氧化剂,在高温下将 SG 回收成微膨胀石墨(micro-expanded graphite, MEG)吸附剂。首先 SG 与 HClO_4 以 1:4 的质量比混合,在 120 °C 下搅拌 0.5 h,得到 HClO_4 -G,然后将 HClO_4 -G 与 H_2O 离心洗涤并干

燥,最后将 HClO_4 -G 放入管式炉中,在 200 °C 下保温 2 h,即得到 MEG。亚甲基蓝(methylene blue, MB)在 SG 和 MEG 上的吸附随着污染物浓度的增加而逐渐增强,最终达到饱和。

5 结束语

本文综述了废旧 LFP 电池材料的回收技术。在电池的多次充放电过程中,LFP 电池内部活性锂的不可逆损失是造成电池性能衰退的主要因素。为了回收有价金属,可采用多种回收技术,包括湿法冶金、火

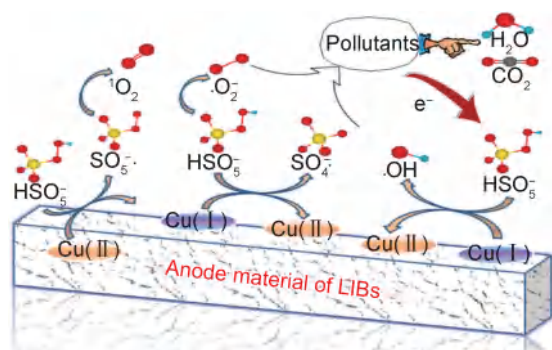


图5 PMS活化和RhB降解的反应机理^[80]

Fig. 5 Reaction mechanism of PMS activation and RhB degradation^[80]

法冶金等。尽管火法冶金已在工业中得到应用,但高能耗和低经济效益限制了其推广。湿法冶金因回收效率高而得到广泛应用,但其酸性溶剂的使用不可避免地导致二次污染。除了正极材料,废旧LFP电池中的负极材料同样具有回收价值。废旧石墨不仅可以作为负极材料再利用,还可以转化为其他石墨基功能材料,进一步提升材料的利用价值。

尽管废旧LFP电池材料回收技术已经取得一定进展,但如何开发出环保、安全、高效且经济可行的回收方案仍是亟待解决的难题。存在的瓶颈和挑战如下:(1)电池组成复杂。废旧LFP电池中含有多种重金属元素和有机物,使得回收过程面临很大挑战,不仅需要复杂的处理工艺,而且还对技术和设备提出较高要求。(2)电池形状不规则。不规则的电池形状增加了破碎和分离的难度,导致回收效率降低。(3)电解液处理问题。电池中含有大量电解液,如果处理不当,会对环境造成严重污染。因此,需要研发有效的电解液处理技术,以减少其对环境的负面影响。(4)回收率偏低。目前的回收率只有30%~60%,而有害物质占回收的90%以上。

今后的研究可以聚焦以下5个方向:(1)优化分类和回收策略。对于废旧LFP电池正极材料,可以根据电池使用情况进行分类处理,对于批次均匀的电池,直接再生法能够实现更好的经济与环境效益,而对于混合批次或追溯信息不明确的电池,则可通过湿法冶金选择性提取铁、锂等有价值元素。而将湿法冶金与直接再生技术相结合,将明显提高回收效率,具有实现规模化回收的潜力。(2)创新回收技术。探索新的回收技术至关重要。例如,可以从废旧负极石墨中提取锂,修复正极材料,同时实现正负极材料的同步回收,或者通过电化学方法对废旧LFP电池进行无损修复。(3)全面回收利用。虽然单独回收正负极材料有其重要性,但不应忽视其他电池组件(如隔膜、电解质)的潜在价值。未来的回收技术应着眼于实现电池

组件的全面回收,推动材料和组件的全生命周期高效循环利用。(4)深入研究回收机制。目前的研究多侧重于回收效率,但对回收机制的深入理解还不充分。通过深入研究LFP电池的衰减过程和循环利用机制,可以为优化回收技术提供理论依据。(5)优化电极材料设计。从源头上减少回收难度和环境污染,应优化电极材料的设计,使其更加环保且易于回收。

参考文献

- [1] LIN J, ZHANG X, FAN E, et al. Carbon neutrality strategies for sustainable batteries: from structure, recycling, and properties to applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 745-791.
- [2] SUGIYAWAN Y, MANAGI S. New evidence of energy-growth nexus from inclusive wealth[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 103: 40-48.
- [3] NARAYANARU S, MIYANISHI S, KUROKI H, et al. Start-stop cyclic durability analysis of membrane-electrode assemblies using polyfluorene-based electrolytes for an anion-exchange membrane water electrolyzer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(25): 9295-9302.
- [4] LU L, HU Y, DAI K. The advance of fiber-shaped lithium ion batteries[J]. *Materials Today Chemistry*, 2017, 5: 24-33.
- [5] 王乔, 李海英, 汪小琪, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究进展[J]. *化学通报*, 2024, 87(4): 441-448.
WANG Q, LI H Y, WANG X Q, et al. Research progress in valuable metal recovery from cathode materials of used lithium-ion batteries[J]. *Chemistry*, 2024, 87(4): 441-448.
- [6] XIAO M, MENG Y, LI Y, et al. Tailoring nitrogen content in doped carbon by a facile synthesis with ionic liquid precursors for lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 532-539.
- [7] XIAO M J, ZHANG H, MA B, et al. Template-free synthesis of a yolk-shell Co_3O_4 /nitrogen-doped carbon microstructure for excellent lithium ion storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24548-24559.
- [8] XIAO M J, MA B, ZHANG Z Q, et al. Carbon nano-onion encapsulated cobalt nanoparticles for oxygen reduction and lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(11): 7227-7237.
- [9] ZHENG M, TANG H, HU Q, et al. Tungsten-based materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(20): 1707500.
- [10] 李峻, 田阳, 杨斌, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究现状[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(6): 1786-1808.
LI J, TIAN Y, YANG B, et al. Research status of valuable metal recovery of cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(6): 1786-1808.
- [11] XIAO M, QI D, SUN H, et al. Recent advances in SnS_2 -based nanomaterials as high-performance anodes for sodium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(14): 4107-4140.

- [12] XIAO M J, MA B, ZHANG H, et al. Hollow NiO/carbon pom-pons for efficient lithium ion storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(40): 21492-21502.
- [13] 安富强, 赵洪量, 程志, 等. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展[J]. *工程科学学报*, 2019, 41(1): 22-42.
AN F Q, ZHAO H L, CHENG Z, et al. Development status and research progress of power battery for pure electric vehicles [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2019, 41(1): 22-42.
- [14] 廖文明, 戴永年, 姚耀春, 等. 4 种正极材料对锂离子电池性能的影响及其发展趋势[J]. *材料导报*, 2008, 22(10): 45-49.
LIAO W M, DAI Y N, YAO Y C, et al. Effect of four kinds of cathode materials on properties of lithium-ion batteries and development trend[J]. *Materials Reports*, 2008, 22(10): 45-49.
- [15] ZHANG L, ZHANG X, TIAN G, et al. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3490-3497.
- [16] WANG S T, QUAN W, ZHU Z, et al. Lithium titanate hydrates with superfast and stable cycling in lithium ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 627.
- [17] 吴仪娜, 周乐, 徐国庆, 等. 高振实密度圆饼状 LiFePO_4/C 的制备及电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2017(8): 1423-1428.
WU Y N, ZHOU L, XU G Q, et al. Synthesis and electrochemical properties of cake-like LiFePO_4/C with high tap density [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(8): 1423-1428.
- [18] 宋文吉, 陈永珍, 吕杰, 等. 锂离子电池容量衰减机理研究进展[J]. *新能源进展*, 2016, 4(5): 364-372.
SONG W J, CHEN Y Z, LYU J, et al. Research progress on capacity fading mechanisms of lithium-ion batteries [J]. *Advances in New and Renewable Energy*, 2016, 4(5): 364-372.
- [19] QIU X, ZHANG B, XU Y, et al. Enabling the sustainable recycling of LiFePO_4 from spent lithium-ion batteries [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(6): 2506-2515.
- [20] RUAN J, TONG Y, RAN J, et al. Simplifying and optimizing Li_4SiO_4 preparation from spent LiFePO_4 batteries with enhanced CO_2 adsorption [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(38): 14158-14166.
- [21] NATARAJAN S, ARAVINDAN V. Recycling strategies for spent Li-ion battery mixed cathodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(9): 2101-2103.
- [22] RAMASUBRAMANIAN B, PRASADA R R, DALAPATI G K, et al. Sustainable materials and decarbonization prospects in battery technologies [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(8): 3018-3020.
- [23] 赵天瑜, 宋云峰, 李永立, 等. 萃取法从废旧锂离子电池正极材料浸出液中提取锂[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(1): 49-53.
ZHAO T Y, SONG Y F, LI Y L, et al. Recovery of lithium from leaching solution of anode materials in waste lithium-ion batteries by solvent extraction method [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(1): 49-53.
- [24] 吴一帆, 胡书春, 刘卓琳, 等. 退役动力磷酸铁锂电池的回收工艺研究进展[J]. *材料科学*, 2023, 13(7): 703-711.
WU Y F, HU S C, LIU Z L, et al. Progress in recycling processes of retired power lithium iron phosphate batteries [J]. *Material Sciences*, 2023, 13(7): 703-711.
- [25] 陈娟, 张承龙, 张西华, 等. 废旧磷酸铁锂电池集流体分离与正极材料再生[J]. *有色金属工程*, 2024, 14(1): 151-159.
CHEN J, ZHANG C L, ZHANG X H, et al. Separation of waste lithium iron phosphate batteries and regeneration of positive electrode materials [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2024, 14(1): 151-159.
- [26] JI H, WANG J, MA J, et al. Fundamentals, status and challenges of direct recycling technologies for lithium ion batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(23): 8194-8244.
- [27] 谢光炎, 凌云, 钟胜. 废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(4): 97-101.
XIE G Y, LING Y, ZHONG S. Overview of recovery techniques of spent lithium-ion batteries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(4): 97-101.
- [28] SAJU D, EBENEZER J, CHANDRAN N, et al. Recycling of lithium iron phosphate cathode materials from spent lithium-ion batteries: a mini-review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(30): 11768-11783.
- [29] CHEN S P, LV D, CHEN J, et al. Review on defects and modification methods of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3): 1232-1251.
- [30] PIŁGOWSKA M, KURC B, FUĆ P, et al. Novel recycling technologies and safety aspects of lithium ion batteries for electric vehicles [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2024, 26(5): 2656-2669.
- [31] RA D I, HAN K S. Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 284-288.
- [32] YU J, WANG X, ZHOU M, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2672-2677.
- [33] ZHU Z, GAO X. Structural composition and disassembly techniques for efficient recycling of waste lithium-ion batteries [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2024(18): 2400610.
- [34] MIROSHNIKOV M, KATO K, BABU G, et al. Made from Henna! a fast-charging, high-capacity, and recyclable tetrakis-lawsone cathode material for lithium ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(16): 13836-13844.
- [35] ECHAVARRI B V, AMARI H, HARTLEY J, et al. Selective bacterial separation of critical metals: towards a sustainable method for recycling lithium ion batteries [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(21): 8512-8522.
- [36] NEUMANN J, PETRANIKOVA M, MEEUS M, et al. Recycling of lithium-ion batteries-current state of the art, circular economy, and next generation recycling [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(17): 2102917.
- [37] SIYU G, ENHUA D, BINGGUO L, et al. Eco-friendly closed-loop recycling of nickel, cobalt, manganese, and lithium from spent ternary lithium-ion battery cathodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 348: 127771.
- [38] XIAO J, LI J, XU Z. Challenges to future development of spent lithium ion batteries recovery from environmental and technologi-

- cal perspectives [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 9-25.
- [39] 权朝明, 王敏, 彭正军, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术研究进展[J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(1): 65-74.
- QUAN C M, WANG M, PENG Z J, et al. Research progress on recycling and utilization of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries [J]. *Sustainable Mining and Metallurgy*, 2023, 39(1): 65-74.
- [40] ZHANG Y, GUO X, WU F, et al. Mesocarbon microbead carbon-supported magnesium hydroxide nanoparticles: turning spent Li-ion battery anode into a highly efficient phosphate adsorbent for wastewater treatment [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21315-21325.
- [41] ZHOU M, LI B, LI J, et al. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium ion battery: evolution and the challenge [J]. *ACS ES&T engineering*, 2021, 1(10): 1369-1382.
- [42] LEI S, SUN W, YANG Y. Comprehensive technology for recycling and regenerating materials from spent lithium iron phosphate battery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(8): 3609-3628.
- [43] WEN G, YUAN S, DONG Z, et al. Recycling of spent lithium iron phosphate battery cathode materials: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 474: 143625.
- [44] CUI K, ZHAO M C, LI Y, et al. Recycling of spent lithium iron phosphate batteries: research progress based on environmental protection and sustainable development technology [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 128982.
- [45] QI L, WANG Y, KONG L, et al. Manufacturing processes and recycling technology of automotive lithium-ion battery: a review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 67: 107533.
- [46] ZHANG B, QU X, CHEN X, et al. A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent LiFePO₄ batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127586.
- [47] FAN E, LI L, WANG Z, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 7020-7063.
- [48] MAKUZA B, TIAN Q, GUO X, et al. Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: a comprehensive review [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 491: 229622.
- [49] LI R, LI Y, DONG L, et al. Study on selective recovery of lithium ions from lithium iron phosphate powder by electrochemical method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123133.
- [50] ZHAO T, MAHANDRA H, MARTHI R, et al. An overview on the life cycle of lithium iron phosphate: synthesis, modification, application, and recycling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149923.
- [51] SHAN M, DANG C, MENG K, et al. Recycling of LiFePO₄ cathode materials: from laboratory scale to industrial production [J]. *Materials Today*, 2024, 73: 130-150.
- [52] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO₄ batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8017-8024.
- [53] FAN E, LI L, ZHANG X, et al. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 11029-11035.
- [54] KUMAR J, SHEN X, LI B, et al. Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄ [J]. *Waste Management*, 2020, 113: 32-40.
- [55] LIU K, LIU L, TAN Q, et al. Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(3): 1344-1352.
- [56] ZHAO T, LI W, TRAVERSY M, et al. A review on the recycling of spent lithium iron phosphate batteries [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119670.
- [57] YADAV P, JIE C J, TAN S, et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123068.
- [58] JI G, TANG D, WANG J, et al. Sustainable upcycling of mixed spent cathodes to a high-voltage polyanionic cathode material [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 4086.
- [59] LI J, FAN W, QIN W, et al. The regeneration process of FePO₄ in electrochemical lithium extraction: the role of alkali ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152476.
- [60] HSIEH H W, WANG C H, HUANG A F, et al. Green chemical delithiation of lithium iron phosphate for energy storage application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129191.
- [61] LEI S, ZHAO W, LI J, et al. For elements-utilization regeneration of spent LiFePO₄: designed basic precursors for advanced polycrystal electrode materials [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 74: 103863.
- [62] YANG D, FANG Z, JI Y, et al. A room-temperature lithium-restocking strategy for the direct reuse of degraded LiFePO₄ electrodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(49): e202409929.
- [63] GAN T, YUAN J, CHEN F, et al. Continuous flow electrochemical synthesis of olivine-structured NaFePO₄ cathode material for sodium-ion batteries from recycle LiFePO₄ [J]. *Small*, 2024, 20(32): 2401489.
- [64] QIU X, WANG C, CHEN Y, et al. Potential-regulated design for direct recycling of degraded LiFePO₄ cathode [J]. *Small*, 2024, 20(40): 2402278.
- [65] JIAO M, ZHANG Q, YE C, et al. Isolating contiguous Fe atoms by forming a Co-Fe intermetallic catalyst from spent lithium-ion batteries to regulate activity for zinc-air batteries [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(8): 13223-13231.
- [66] YAO H, ZHANG Y, YANG G, et al. Recycling of spent lithium iron phosphate cathodes: challenges and progress [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(49): 67087-67105.
- [67] LI Z, LI M, CHEN Y, et al. Upcycling of spent LiFePO₄ cath-

- odes to heterostructured electrocatalysts for stable direct seawater splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63 (44): e202410396.
- [68] LI Q, LIU X, XU W, et al. Recycling spent $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{MnCoO}_2$ cathodes to high-entropy NiCoMnAlFe -LDHs for controllable hydrogen generation *via* NaBH_4 hydrolysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130418.
- [69] ZHAO T, CHOI Y, WU C, et al. A review on direct regeneration of spent lithium iron phosphate: from waste to wealth[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 957: 177748.
- [70] JIANG X, ZHANG H, LI R, et al. Regeneration of black powders of waste lithium iron phosphate battery produced by large-scale industrialization[J]. *Energy Technology*, 2024, 12 (7): 2400175.
- [71] CHEN X, CAO L, KANG D, et al. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. part II: selective extraction of lithium[J]. *Waste Management*, 2018, 80: 198-210.
- [72] QI C, YAO T, ZHAI W, et al. Advances in degradation mechanism and sustainable recycling of LiFePO_4 -type lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103623.
- [73] WANG M, LIU K, DUTTA S, et al. Recycling of lithium iron phosphate batteries: status, technologies, challenges, and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 163: 112515.
- [74] SABISCH J E C, ANAPOLSKY A, LIU G, et al. Evaluation of using pre-lithiated graphite from recycled Li-ion batteries for new LiB anodes[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 129: 129-134.
- [75] NATARAJAN S, SHANTHANAL D, BAJAJ H C, et al. Recovery and utilization of graphite and polymer materials from spent lithium-ion batteries for synthesizing polymer-graphite nanocomposite thin films[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(4): 2538-2545.
- [76] YANG J, FAN E, LIN J, et al. Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries *via* citric acid leaching[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 6261-6268.
- [77] CHEN Q, HUANG L, LIU J, et al. A new approach to regenerate high-performance graphite from spent lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2022, 189: 293-304.
- [78] RUAN D, WU L, WANG F, et al. A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 884: 115073.
- [79] ZHAO L, LIU X, WAN C, et al. Soluble graphene nanosheets from recycled graphite of spent lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(2): 875-880.
- [80] ZHAO Y, WANG H, LI X, et al. Recovery of CuO/C catalyst from spent anode material in battery to activate peroxymonosulfate for refractory organic contaminants degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126552.
- [81] GENG Z, LIU J, GENG Y, et al. Separation and recovery of graphite from spent lithium-ion batteries for synthesizing micro-expanded sorbents[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46 (42): 20250-20259.
- 基金项目:** 甘肃省重大科技专项(23ZDGA010); 甘肃省科技计划项目(24GRRA193); 兰州市青年科技人才创新项目(2024-QN-107); 云南省电磁学重点实验室开放基金材料与器件开放基金(ZZ2024006); 四川省车辆测控与安全重点实验室开放基金(QCCK2024-0022); 安徽省重大科技专项安徽省纳米材料与纳米技术实验室开发基金(202305a12020006); 兰州理工大学2023博士研究基金(062316)
- 收稿日期:** 2024-12-25; **录用日期:** 2025-01-24
- 通讯作者:** 肖明军(1992—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为原位 TEM、离子电池、光电催化、第一性原理计算、二次资源高值化利用等, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪 287 号兰州理工大学兰工坪校区(730050), E-mail: xiaomj@lut.eud.cn

(本文责编: 王 晶)

引用格式:周强,袁坤山,赵彦伟,等.无导线起搏器锂氟化碳电池材料和工艺的研究进展[J].材料工程,2025,53(7):142-152.
ZHOU Qiang, YUAN Kunshan, ZHAO Yanwei, et al. Research progress in materials and technology of lithium fluorocarbon battery for leadless pacemaker[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 142-152.

无导线起搏器锂氟化碳电池 材料和工艺的研究进展

Research progress in materials and
technology of lithium fluorocarbon
battery for leadless pacemaker

周 强¹,袁坤山¹,赵彦伟¹,张海军^{1,2*}

(1 生物医用材料改性技术国家地方联合工程实验室,山东 德州
251100;2 同济大学 介入血管研究所,上海 200072)

ZHOU Qiang¹, YUAN Kunshan¹, ZHAO Yanwei¹, ZHANG Haijun^{1,2*}

(1 National and Local Joint Engineering Laboratory of Biomedical
Materials Modification Technology, Dezhou 251100, Shandong,
China; 2 Institute of Interventional and Vascular,
Tongji University, Shanghai 200072, China)

摘要: 锂氟化碳电池因其高能量密度、卓越的安全性能及低自放电率等优势,在植入式医疗设备、军事领域、传感器、无线设备以及航空航天领域得到广泛应用,尤其在延长无导线起搏器使用寿命方面,锂氟化碳电池的性能表现至关重要。本文综述了提升锂氟化碳电池容量与电压的策略,重点讨论了以下 3 个方面:(1)高比容和高电压氟化碳的研发,涉及碳源结构的优化、氟化前后处理以及氟化方法的控制;(2)高性能电解液的开发,包括采用低浓度锂盐与高供体数溶剂,以及可参与反应的锂盐和溶剂;(3)电池工艺的优化,特别是厚电极和注液工艺。综合分析指出,通过精细调控碳源结构、优化氟碳键比例、改进电解液配方以及创新工艺技术有望研制出更高容量和电压的锂氟化碳电池,从而有效增强无导线起搏器的使用寿命。

关键词: 无导线起搏器;氟化碳;高容量;高电压;电解液

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000685

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0142-11

Abstract: Lithium fluorocarbon batteries have gained widespread application in areas such as implantable medical devices, military application, sensors, wireless devices, and aerospace due to their high energy density, excellent safety performance, and low self-discharge rates. The performance of lithium fluorocarbon batteries is particularly critical in extending the service life of leadless pacemakers. This article reviews the strategies for enhancing the capacity and voltage of lithium fluorocarbon batteries. The following three aspects are mainly discussed: firstly, the advancement of high specific capacity and high voltage fluorocarbon, involving the optimization of carbon source structure, pre- and post-fluorination treatment, and control of fluorination methods; secondly, the development of high-performance electrolytes, including the use of low concentration lithium salts with solvents processing high donor number, as well as reactive lithium salts and solvents; lastly, the optimization of battery manufacturing processes, particularly focusing on thick electrode and electrolyte injection processes. A comprehensive analysis indicates that by meticulously modulating the structure of carbon sources, optimizing the proportion of fluorocarbon bonds, improving electrolyte formulations, and innovating process technologies, it is possible to develop lithium fluorocarbon batteries with higher capacity and voltage, thereby effectively enhancing the service life of leadless pacemakers.

Key words: leadless pacemaker; fluorinated carbon; high capacity; high voltage; electrolyte

无导线起搏器为心律失常患者提供了一种新的治疗选择,特别适合难以植入传统起搏器或有较高并发症风险的患者。当前,无导线起搏器 Micra TPS 和 Aveir VR 是最常见的植入类型,其体积分别为 0.8 cm^3 和 1.1 cm^3 ,仅为传统起搏器的 $1/10$ 。这种小型化设计有利于通过静脉植入,但同时也会对电池容量提出更高的要求。基于传统起搏器所用的锂碘电池(Li/I_2)和锂二氧化锰电池(Li/MnO_2)设计的微型电池,远远不能满足预期的使用寿命。在锂金属电池体系中,氟化碳(fluorinated carbon, CF_x)作为正极材料,在 $x=1$ 的情况下,展现出高达 $865 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量,显著超越银钒氧化物(silver vanadium oxide, SVO)、 MnO_2 和 I_2 等正极材料,三者的理论容量分别为 315 、 $308 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $211 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [2-3]。此外,锂氟化碳(Li/CF_x)电池还拥有高达 $2180 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的能量密度 [4],使其更加适用于对体积有严格限制且对容量有更高要求的无导线起搏器。目前, Micra TPS 和 Aveir VR 均由 Li/CF_x 电池供电,其使用寿命已达到传统起搏器的水平,分别为 4.7 年和 10.3 年 [5]。然而,这些起搏器仍然未能突破国际指南和共识的限制,即起搏器主要适用于 40 岁以上的患者 [6],无法满足年轻患者的需求。延长无导线起搏器使用寿命的主要途径在于增强 Li/CF_x 电池性能。Micra TPS 使用的 Li/CF_x 电池在氟化碳中添加了部分 SVO [7],在牺牲一定电池容量的同时,提高了其导电性,从而实现更大的放电功率。然而,无导线起搏器运行需要的放电功率相对较小,因为它们在低频脉冲放电过程中表现出较低的极化和内阻,只需微安级别的电流就能达到起搏阈值电压。因此,相较于提升电池的放电功率,增加 Li/CF_x 电池的容量对于延长无导线起搏器的使用寿命更为关键。此外,起搏器的截止电压也直接影响到其使用期限,提高 Li/CF_x 电池的电压能够进一步延长起搏器的寿命。 Li/CF_x 电池的容量与电压主要受氟化碳材料、电解液以及电池制造工艺的影响,本文主要从这 3 方面综述了提高 Li/CF_x 电池容量和电压的研究进展。

1 氟化碳

迄今为止, CF_x 的倍率性能已经显著提高。Luo 等 [8] 制备的多孔氟化石墨烯(fluorinated graphene, FG)微球,在超高电流密度 ($43.25 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$) 下运行的功率密度超过 $70 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。然而,专注于提高 CF_x 能量密度的研究报道相对较少。氟化碳作为所有固体正极材料中具有最高比能量密度的物质,理论上能量密度能够达到 $2180 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4]。当 $x=1$ 时, CF_x 理论比容量高达 $865 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,基于法拉第电解定律, F/C 比越高,理论比容量越大。但是, Zhou 等 [9] 的发现显示, F/C 比为 1.42 的氟化硬碳的比容量 ($802.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于 F/C 比为 1.03 的比容量 ($922.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),这与之前的推测不符。此外, Li/CF_x 电池的理论电压是 4.57 V ,而实际的开路电压仅为 3.2 V 左右,负载放电电压平台仅约 2.4 V [5]。目前, Micra TPS 的第二代无导线起搏器电池的容量已提升至 142 mAh ,但 CF_x 尚未完全利用其高比容和高电压的优势。

1.1 高比容氟化碳

CF_x 的比容量和其构成的化学键息息相关, CF_x 包括离子 $\text{C}-\text{F}$ 键、半离子 $\text{C}-\text{F}$ 键以及共价 $\text{C}-\text{F}$ 键。图 1 为不同 $\text{C}-\text{F}$ 键的结构图和结合能 [10],离子 $\text{C}-\text{F}$ 键中, F 和 C 原子的间距约为 0.3 nm ,是共价 $\text{C}-\text{F}$ 键间距的 2.14 倍。离子 $\text{C}-\text{F}$ 键的结合能约为 285 eV ,而共价 $\text{C}-\text{F}$ 键形成的结合能约为 291 eV ,表明共价 $\text{C}-\text{F}$ 键更难以反应放电。进一步研究发现, $\text{CF}_{1.42}$ 的制备温度比 $\text{CF}_{1.03}$ 的更高,在 450°C 的高温条件下,表面边缘的硬碳首先和高浓度的 F 原子形成共价 $\text{C}-\text{F}_2$ 和 $\text{C}-\text{F}_3$ 键,而 $\text{C}-\text{F}_2$ 和 $\text{C}-\text{F}_3$ 键活性较差,在 $1\sim 3 \text{ V}$ 电压放电过程不参与反应,从而降低放电容量 [11-12]。因此,控制合成 $\text{C}-\text{F}$ 键的类型并提高 $\text{C}-\text{F}$ 键的活性是制备高容量 Li/CF_x 电池的关键。

由于碳元素存在多种同素异构体,不同碳源的微孔和边缘结构在氟化过程中会产生不同的 $\text{C}-\text{F}$ 键,从而导致其比容量出现显著差别。Hu 等 [13] 通过低温

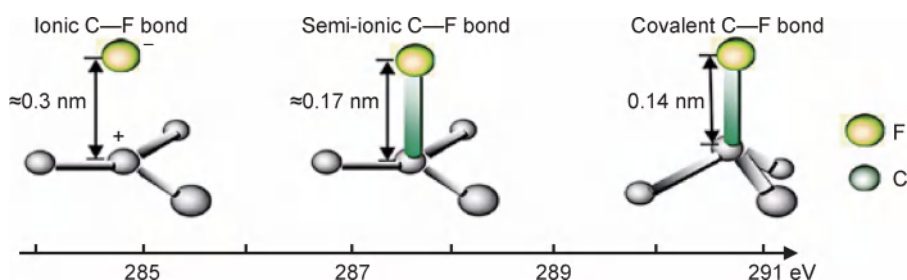


图1 $\text{C}-\text{F}$ 键的长度及其在碳 $\text{C}1\text{s}$ XPS 谱中的特征峰 [10]

Fig. 1 Length of $\text{C}-\text{F}$ bonds and characteristic peaks of $\text{C}-\text{F}$ bonds in $\text{C}1\text{s}$ XPS [10]

氟化制备了一种高比容量的氟化多孔碳球(fluorinated microporous carbon spheres, FMCSs), MCSs中的微孔为氟化过程提供了丰富的位点,生成更多的共价C—F键。在氟化过程中,微孔被腐蚀扩大成为介孔。氟化温度为250℃的FMCSs具有最大的放电比容量955 mAh·g⁻¹。随着氟化温度的升高,微孔结构的破坏导致FMCSs的比表面积和孔体积逐渐减小,反而降低FMCSs的比容量。Liu等^[14]开发了一种氟化碳纳米胶囊(carbon fluoride nanocapsule, CFNC),通过对不同氟化温度的CFNC进行XPS对比分析,发现在360℃条件下氟化的CFNC具有较多的半离子C—F键、C—F₂和C—F₃键,而共价C—F键较少,其比容量却超出了理论值,达到1056 mAh·g⁻¹。CFNC具有高曲率的3D中空结构,产生丰富的边缘界面。高曲率结构的局部应变阻止了部分碳原子形成sp³杂化,使得剩余的sp²杂化轨道与C—F杂化峰重叠,导致C—F的共价性减弱,活化C—F₂和C—F₃键,使其与Li⁺反应释放更多的容量。这一现象表明,高曲率结构有助于活化C—F₂和C—F₃键并增加容量。因此,选择具有丰富的微孔和高曲率结构的碳源进行氟化有利于提高CF_x的比容量。

在氟化前后对材料进行适当处理是提高CF_x比容量的有效方法。Wang等^[15]在氟化之前先将石墨烯进行硼(boron, B)掺杂,所得到的氟化硼原子掺杂石墨烯(fluorinated boron-doped graphene, FBG)具备较高的F/C比(约1.3)和丰富的微孔,FBG展现出高达1204 mAh·g⁻¹的比容量。在氟化过程中,带有正电荷的含B基团提升氟化效率,并形成气态氟化产物,留下空位缺陷,随后被全氟化C—F₂键填充,这一过程不仅提升CF_x在转化反应中产生的比容量,还形成大量的Li⁺吸附位点,提供额外的容量。另外,将活性金属离子负载到碳源上也有助于提高CF_x的比容量。Li等^[16]发现,氟化的负载有Zn和Ni的碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)与未负载的CNTs相比,显示出更高的离子扩散系数和更低的电子传递阻抗,在0.1 C时放电容量达到1113.6 mAh·g⁻¹。Zn和Ni能够催化反应降低放电产物LiF的尺寸,减少电极极化,同时增加活性材料的利用率,最终实现较高的放电容量。在氟化后对材料进行光照处理可以转变C—F键的类型。Ma等^[17]使用紫外光(ultra violet, UV)照射具有高F/C比(约1.4)的氟化碳源(fluorinated carbon source, FSC),发现在经过48~72 h的照射后,原本在大于1 C倍率时无法放电的FSC能够以正常容量进行放电。UV处理改变了FSC的阻抗,并在表面形成部分静态的石墨结构,这一过程分解了表面电化学惰性的C—F₂键和

非活性的C—F₃键。由于UV照射能够过度脱氟化共价C—F键及半离子C—F键,这使得经过UV照射处理后的Li/CF_x电池更适合在放电至电量耗尽的情况下再次放电并提升容量。然而,这种方法目前还难以应用在植入体内的无导线起搏器Li/CF_x电池中。Luo等^[18]提出利用可见光激发钨催化剂来选择性活化CF_x材料的方法,将非活性的C—F₃键脱氟成C—F₂键。此方法有可能实现对CF_x材料的C—F₂和C—F₃键选择性活化,通过在氟化前后处理碳源,不仅可以转化非活性的C—F键,提高CF_x的反应转化率,还可以增加Li⁺吸附位点,减小放电产物LiF的尺寸,从而有效增加CF_x的比容量。

经不同氟化方法处理后的CF_x显示出较大差异的比容量。Ahmad等^[19]通过控制氟化法,利用TbF₄热分解产生的氟原子来氟化碳纳米盘,所得材料的比容量高达1180 mAh·g⁻¹,远超过CF_{0.95}样品的理论值847 mAh·g⁻¹。未被氟化的碳纳米盘中心碳晶格起到增强容量的效果,其在电化学放电过程中重建形成的新主体基质被LiF壳层覆盖。电化学脱氟后,额外的Li⁺可以嵌入新形成的碳层中,生成Li₂F⁺。类似的现象也发生在氟化少层的碳纳米管(single wall carbon nanotubes, SWCNTs)中^[20],保留碳纳米管的内部中间层不受氟化,CF_{0.37}样品实现了900 mAh·g⁻¹的高比容,而双层碳纳米管CF_{0.37}的样品比容量仅为531 mAh·g⁻¹,中心部分未被氟化的碳形成的重构锂插层结构为开发具有高比容的氟化碳材料提供了一个切实可行的途径。

精确控制C—F键的比例是达到超高容量理想状态的关键策略。然而,目前尚未能够实现这一精细合成过程。从上述研究可以看出,通过优化碳源的选择、改进氟化前后的处理方法以及调节氟化条件,可以有效提升CF_x材料的结构特性,精准调控C—F键的类别与反应活性,充分发挥出CF_x高比容的优势。

1.2 高电压氟化碳

在Li/CF_x电池中,实际电压与理论电压之间存在显著差异,这意味着无导线起搏器Li/CF_x电池在放电电压方面还有很大的改进潜力。不同类型C—F键的特性受其键能的影响,进而影响相应的电压平台。Zhang等^[21]发现, Li/CF_x电池的电压随C—F键的平均键焓升高而降低。从统计学角度来看,共价程度越低,键焓越低,使得键更容易发生反应而断开。此外,极化程度越低,内阻越低,放电电压则越高。因此,通过增加半离子C—F键的浓度可以提高Li/CF_x电池的放电电压。由于半离子C—F键具有较低的键能,在低温合成过程中能够稳定存在;当温度升高后,这些

键会向共价 C—F 键转变;而在更高的温度下,它们倾向于形成更为稳定的全氟化 C—F₂ 和 C—F₃ 键。因此,低温氟化成为合成具有高浓度半离子 C—F 键的 CF_x 的常见氟化方法。然而,通过低温氟化制备的氟化碳的 F/C 比较低,这限制了其比容量的提高。因此,需要从碳源选择和氟化前后处理的角度进行深入研究,以开发出同时具备高比容和高电压的 CF_x 材料。

特定的碳源结构可以降低氟化的难度。Zhang 等^[22]研究显示,不同直径的 CNT 在进行氟化时的难易程度存在差异。在制备相同 F/C 比的氟化碳时,更小直径的 CNT 需要的氟化温度更低。在氟化过程中,C—F 键的形成涉及碳从 sp² 到 sp³ 杂化状态的转变。曲率引起的局部应变阻止了部分碳原子转变为 sp³ 杂化,未转变的 sp² 杂化轨道减弱了 C 原子的杂化轨道和 F 原子轨道的重叠,这导致 C—F 的共价性降低,有利于半离子 C—F 键的形成。碳源直径越小,曲率较大。表 1^[22-26]为几种不同直径碳源的氟化温度和相应 CF_x 材料的 F/C 比,从表 1 中可以观察到,在相同的氟化条件下,曲率更大的 CNTs 具有更高的 F/C 比。同时,曲率越大,电压平台也越高,具有较高曲率的 C₆₀、CNH 和 SWCNTs 的电压平台均在 3 V 以上。因此,曲率越大的碳源,氟化的半离子 C—F 键浓度越高,相应的 CF_x 电压平台也越高。

表 1 几种不同直径碳源的氟化温度和相应 CF_x 材料 F/C 比

Table 1 Fluorination temperatures and F/C ratios of corresponding CF_x materials for several carbon sources of different diameters

Carbon	Diameter/nm	T/°C	F/C ratio	E _{1/2} or E _{C-F} /V	Ref.
C ₆₀	0.7	300	0.80	3.63	[23]
SWCNTs	1.3	300	0.61		[22]
	3.05	250	0.52	3.00	[24]
DWCNTs	4	300	0.42	2.55	[22]
MWCNTs	10-100	380	0.43	2.38	[22]
CNFs	140±30	420	0.39		[22]
Graphite		600	1.00	2.40	[25]
CNH	50-100	120	0.87	3.16	[26]

一般而言,高曲率碳源的稳定性相对较低。例如,直径小于 2 nm 的高曲率 SWCNTs 在 350 °C 时倾向于展开形成石墨烯片^[24],而 C₆₀ 在超过 350 °C 的条件下可能会发生富勒烯骨架的热诱导断裂^[27]。在通过升温来提高 F/C 比的过程中,离子 C—F 键的浓度会在达到骨架断裂的临界温度后急剧下降。Peng 等^[26]在 120 °C 低温氟化过程中成功制备了 F/C 比为 0.87 的氟

化碳纳米角 (fluorinated carbon nanohorns, FCNH) 材料,其 XPS 光谱显示半离子 C—F 键的浓度高达 76.76% (F1s),放电比容量为 748.5 mAh·g⁻¹,放电平台电压为 3.16 V。然而,在温度升高至 240 °C 进行低温氟化时,尽管 FCNH 的 F/C 比达到 1.11,但由于高温破坏了碳纳米角的高曲率结构,导致离子 C—F 键的浓度降至 15.28% (F1s),放电电压也随之下降至 2.71 V。因此,开发具有良好稳定性的高曲率碳源材料对于实现高氟化度和高半离子 C—F 键浓度的材料至关重要。

对碳源氟化前后进行处理有利于提升 CF_x 的放电电压。氟化前对碳源进行原子掺杂能有效降低 CF_x 的费米能级,从而提高其放电电压^[28]。不同比例的硼酸和氧化石墨烯所制备的 FBG 具有不同的半离子 C—F 键浓度,其中比例 x=1、2、5、10 对应的 CF_x 的半离子 C—F 键浓度分别为 6.07%、8.94%、6.39% 和 5.34%^[15]。如图 2 所示^[15],FBG-2 的放电电压平台是最高的,相较于未掺杂 B 原子的 CF_x 有显著提升。此外,氟化后利用空气等离子体处理可以诱导 C—F₂ 和 C—F₃ 键断裂,增加离子 C—F 键的含量。如图 3(a)所示^[29],经空气等离子体处理 60 min 后,CF_x 边缘的 C—F₃ 和 C—F₂ 键分别断裂一个 F 原子,形成 C—F₂ 键和 C—F 键,使半离子 C—F 键浓度增加了 20.86%,同时在大 于 0.1 C 倍率放电时电压明显提升。Yao 等^[30]制备了等离子增强氟化碳纳米管 (plasma fluorinated multi-walled carbon nanotubes, PFCNT),经 300、330 °C 和 360 °C 氟化温度处理的 PFCNT 半离子 C—F 键含量分别为 6.85%、4.99% 和 4.16%,表明低温等离子照射的样品具有更丰富的半离子 C—F 键。从图 3(b)~(d) 中可以看出,含有较高浓度的半离子 C—F 键的 PFCNT 具有更大的放电电压、Li⁺ 扩散系数以及更小的阻抗。通过元素掺杂和空气等离子体处理策略,可以有效地提高半离子 C—F 键的浓度,从而增加 CF_x 的放电电压。

通过控制碳源结构曲率降低 C—F 键的共价性,或者通过掺杂原子降低 CF_x 的费米能级,以及直接利用等离子体诱导 C—F 键断裂,三者共同作用都是减少由活性差的 C—F₂ 和 C—F₃ 引发的内部极化阻抗,这不仅减小了 CF_x 内部的分压,还进一步开发了 CF_x 的高电压特性。

2 电解液

电解液在 Li/CF_x 电池中扮演着至关重要的角色,它通过传递离子连接正负极来实现电池的功能。电解液的组成包括不同的锂盐、溶剂和添加剂,对电池

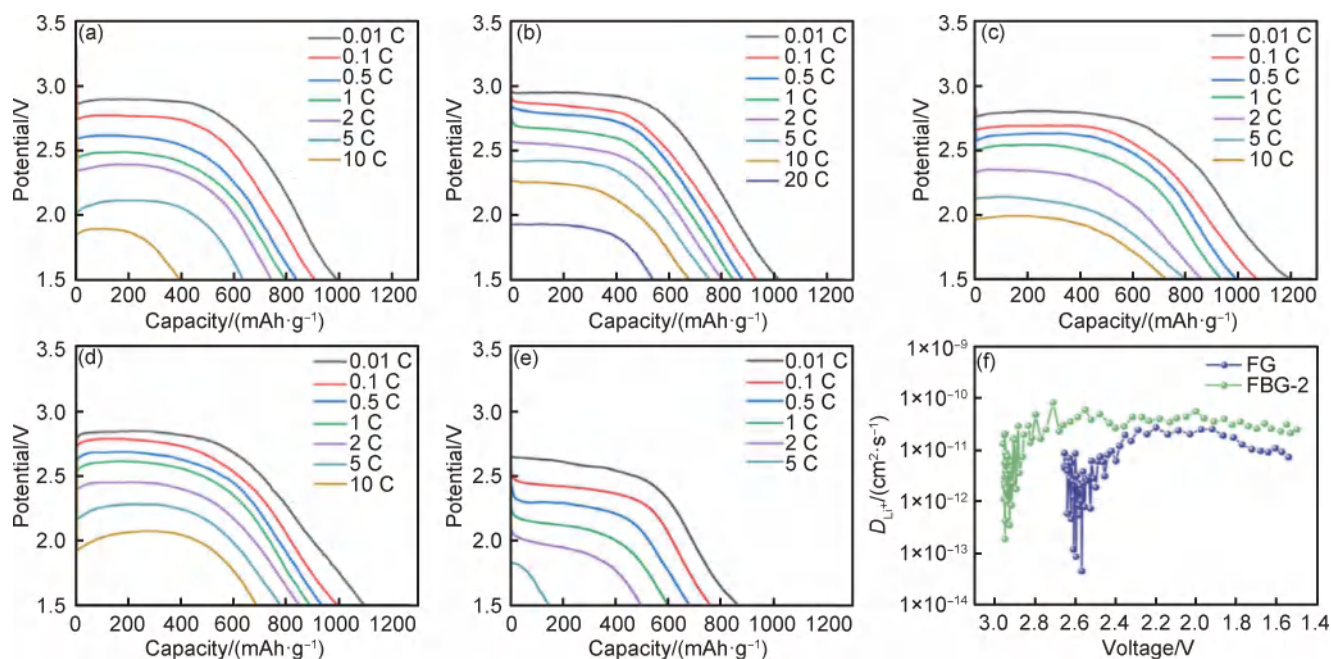


图2 不同速率下FBG-1(a)、FBG-2(b)、FBG-5(c)、FBG-10(d)、FG(e)的恒流放电曲线及在0.01 C时恒电流间歇滴定法(galvanostatic intermittent titration technique, GITT)计算的FBG-2和FG的锂离子扩散系数(D_{Li^+})(f)^[15]

Fig. 2 Galvanostatic discharge curves of FBG-1(a), FBG-2(b), FBG-5(c), FBG-10(d) and FG(e) at different rates, and D_{Li^+} of FBG-2 and FG calculated from GITT at 0.01 C(f)^[15]

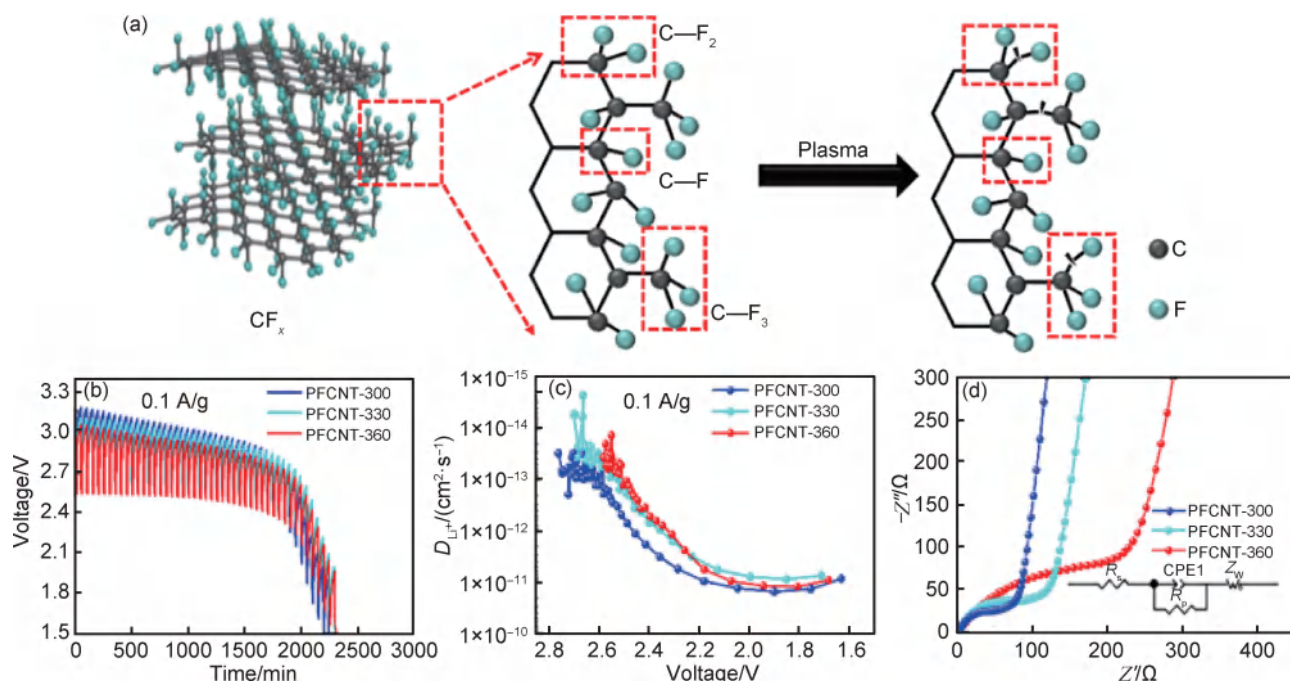


图3 典型空气等离子体改性 CF_x 材料示意图(a)^[29], PFCNT在0.1 A·g⁻¹电流密度下测试的GITT曲线(b), GITT数据计算的PFCNT中 D_{Li^+} (c)和电化学交流阻抗谱(插图为等效电路模型)(d)^[30]

Fig. 3 Schematic diagram of typical air plasma modified CF_x materials(a)^[29], GITT curves of PFCNT at current density of 0.1 A·g⁻¹(b), D_{Li^+} calculated from GITT data for PFCNT(c) and EIS spectra(inset: equivalent circuit model)(d)^[30]

的电压和容量有着显著的影响。当前,无导线起搏器电池主要采用特定的电解液配方,其中包括锂盐如四氟硼酸锂(lithium tetrafluoroborate, $LiBF_4$)或六氟砷酸锂(lithium hexafluoroarsenate, $LiAsF_6$),以及由 γ -丁内

酯、碳酸丙烯(propylene carbonate, PC)和二甲氧基乙烷(dimethoxyethane, DME)组成的溶剂混合物。为调整 CF_x 正极材料的电化学性能,优化电解液的组分已成为一种有效且可行的策略。

2.1 单电压平台放电

在研究 Li/CF_x 电池性能的影响因素时,人们发现电解液溶剂的选择对于 Li/CF_x 电池的容量和电压具有显著的影响。使用具有不同多供体数(donor numbers, DN_s)的溶剂可以改变电解液的性质,从而影响电池的表现。例如, Fu 等^[31]的研究表明,采用 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, DMI)和 DME 为溶剂的电解液能够提高放电平台的电压,相较于使用碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)和碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)的传统电解液,电压平台从 2.41 V 提升到 2.69 V。这主要是因为 DME 的低黏度特性促进了离子传输,而 DMI 由于中等的亲核性和供体数,能够有效削弱 C—F 键的强度。如图 4(a)所示,在 DMI/DME 溶剂中 C—F 键的势垒比在 EC/DEC 溶剂中的更低,这与图 4(b)中显示的放电曲线一致,在 DMI/DME 溶剂中电压平台更高。

Pang 等^[32]尝试二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)和 1,3-二氧戊环(1,3-dioxolane, DOL)的混合电解液代替传统的 PC 和 DME,结果如图 4(c)所示,在 0.01 C 条件下,放电电压由 2.6 V 提升至 2.8 V。在 Li⁺和 DMSO 之间存在强静电吸引,使得 Li⁺/DMSO 能够共同插入氟化石墨(fluorinated carbon graphite, FCG)中,同时 DMSO/DOL 电解液的离子电导率增加,有效降低 CF_x 正极的电化学极化和欧姆极化^[33]。

在研究 Li/CF_x 电池性能时,电解液中锂盐的浓度被证实会影响其放电电压。根据 Jiang 等^[34]的等梯度锂盐添加量的实验结果,较低的锂盐添加量有助于提高放电电压,如图 4(d)所示,在 DMSO 溶液中不添加任何锂盐的 FG 正极依然达到 738 mAh·g⁻¹ 的比容量。另外, Zhang 等^[35]开发了一种含 BF₃ 基团的电解质添加剂,这种添加剂能有效地溶解 LiF,从而促进 LiF 向 CF_x 正极的扩散,使得电压平台从 2.51 V 提升到 2.62 V。

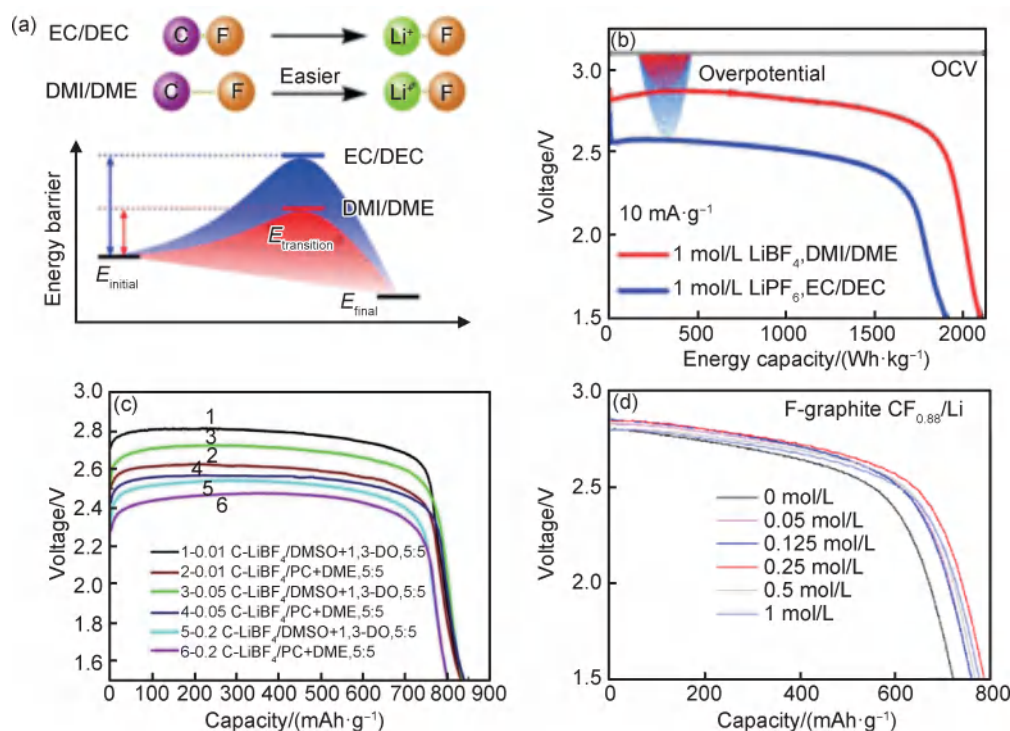


图 4 在 DMI/DME 和 EC/DEC 溶剂中 C—F 键的势垒图(a)^[31], Li/CF_x 电池控制和优化电解液溶剂的过电位图(b)^[31], 1 mol/L LiBF₄/DMSO+1,3-DO(5:5)和 1 mol/L LiBF₄/PC+DME(5:5)电解质的 Li/CF_x 电池在 0.01, 0.05 C 和 0.2 C 倍率的放电曲线(c)^[32]及 0~1 mol/L LiTFSI/DMSO+EC+DMC(2:1:1)电解质的 FG 正极在 0.1 C 倍率的放电曲线(d)^[34]

Fig. 4 Energy barrier plots of C—F bonds in DMI/DME and EC/DEC solvents(a)^[31], overpotential plots of Li/CF_x batteries in controlling and optimizing electrolyte solvent(b)^[31], discharge curves of Li/CF_x batteries with both electrolyte of 1 mol/L LiBF₄/DMSO+1,3-DO(5:5) and electrolyte of 1 mol/L LiBF₄/PC+DME(5:5) at 0.01, 0.05 C and 0.2 C(c)^[32], and discharge curves of FG cathodes in 0~1 mol/L LiTFSI/DMSO+EC+DMC(2:1:1) electrolytes at 0.1 C(d)^[34]

不同浓度的锂盐和多供体数溶剂对 Li/CF_x 电池放电电压的影响各异。由高供体数溶剂与低浓度锂盐共同组成的电解液,展现出在低倍率下具有较高电

压的性能。尽管低浓度锂盐不适用于需要大功率放电的场景,但它与无导线起搏器中使用的 Li/CF_x 电池所需的低倍率、高电压特性相吻合,既确保了 Li⁺ 的传

输,又有效提升了放电电压。

2.2 多电压平台放电

溶剂能够作为活性成分参与到反应当中,从而提升电池的能量容量。Yang等^[36]发现,在使用乙烯基亚硫酸酯(vinyl sulfate, ES)、二甲基亚硫酸酯(dimethyl sulfite, DMS)以及它们的混合物作为溶剂的电解质中,三种溶剂的 CF_x 比容量均超出 $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要是因为,在传统 CF_x 放电平台电压以下出现了一个新的放电平台,从而增加了 Li/CF_x 电池的放电容量。此外,Parke等^[37]通过对比不含容量贡献电解质(capacity-contributing electrolyte, CCE)的常规 Li/CF_x 电池和含有CCE的 Li/CF_x 电池,提出一种基于CCE的模型。发现电池容量的增加超出了正极理论容量的限制,这是由于电解液中的锂盐和溶剂与 Li^+ 发生反应提供了额外容量的缘故。表明电解液溶剂的共插层反应也能为 Li/CF_x 电池提供额外的容量。同时,小尺寸的 Li^+ -溶剂化结构(Li^+ -solvation structure)更有利于插入 CF_x 中^[38],从而实现更高的容量。

Wang等^[39]开发了一种新型电解液(1 mol/L

LiBF_4 DMSO:DOL(1:9,体积比))用于制备 $\text{Li}/\text{CF}_{1.12}$ 电池。如图5(a)所示,该电池的比容量高达 $1944 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (截止电压1 V)。其放电过程经过2.5 V和1.5 V两个电压平台,在2.5 V电压平台的反应过程是: $x\text{Li}^+\cdot\text{S}\cdot\text{A}+\text{CF}+xe^-\rightarrow\text{C}(\text{Li}^+\cdot\text{S}\cdot\text{A}\cdot\text{F}^-)_x\text{F}_{1-x}\rightarrow x\text{LiF}+\text{CF}_{1-x}+\text{S}+\text{A}$ (S代表溶剂,A代表阴离子),在1.5 V电压平台的反应过程是: $\text{Li}^+(\text{DMSO})_n+x\text{C}+e^-\rightarrow\text{Li}(\text{DMSO})_nC_x$ 。图5(b)中 $\text{Li}^+(\text{DMSO})_{2.08}(\text{BF}_4^-)_{1.52}(\text{DOL})_{0.51}$ 的尺寸仅有0.38 nm,具有小分子尺寸和高供体数的DMSO成功地将 Li^+ -溶剂化结构插入大间距碳层中,实现了超高的容量。因此,通过设计 Li^+ -溶剂化结构,并采用溶剂共插层原理来提高 CF_x 的比容量成为一个新的研究方向。此外,Liu等^[40]开发了一种含有二氟草酸硼酸锂(lithium difluoro(oxalate) borate, LiODFB)的双功能电解液,发现锂盐也能实现双电压平台,并且提供额外的容量。具体来说,LiODFB发生开环反应,在1.7 V左右出现一个额外的放电平台,容量达到 $1169.84 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

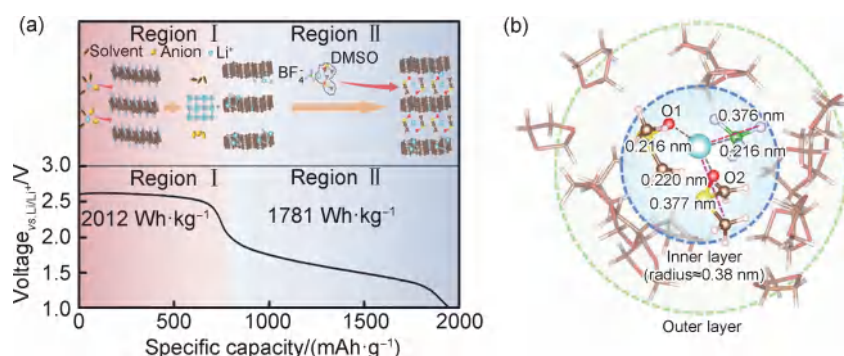


图5 $\text{CF}_{1.12}$ 在1 mol/L LiBF_4 DMSO:DOL(1:9)中放电期间的机理图(a)及其局部放大溶剂化结构(b)^[39]

Fig. 5 Mechanism diagram(a) and locally amplified solvation structure(b) for $\text{CF}_{1.12}$ during discharge in 1 mol/L LiBF_4 DMSO:DOL(1:9)^[39]

自动捕获阈值技术的应用使得术后起搏平均阈值电压降低到 $(0.67\pm0.55) \text{ V}$ ^[41],并将可起搏的电压窗口下限从2 V扩展到1.3 V左右,因此高低双电压平台都能对无导线起搏器正常工作起搏。结合多电压平台与自动捕获阈值技术,将提高无导线起搏器约1倍的使用寿命。

3 工艺

电池的整体性能由电池材料和其结构的创新决定,同时在很大程度上依赖于制造工艺和技术的进步。常见纽扣电池^[42]通常呈标准圆形且厚度较小,适合于小型设备使用;而袋式电池^[43]由于采用了柔性封装技术,能够满足特殊的空间需求。在无导线起搏器

中使用的 Li/CF_x 电池,为了便于通过导管植入心脏,设计成细长的胶囊形状。这种形状和结构上的明显区别意味着纽扣电池和袋式电池的叠片和卷绕工艺难以直接应用到无导线起搏器的 Li/CF_x 电池上。此外,由于无导线起搏器对电池更高电压和容量的需求,因此开发出具有高度可重复性的无导线起搏器电池面临着更大的技术挑战。

3.1 厚电极

无导线起搏器电池的 CF_x 正极为圆柱形,其直径大于3 mm,高度大于5 mm,属于非常规的超厚电极。正极厚度增加会使离子和电子的传输距离变长,导致 Li/CF_x 电池放电性能的损失。特别是在厚正极材料中,存在电荷传输不足和离子通道阻塞的问题,这些问题以比容量显著降低的形式表现出来,严重阻碍这

种设计在电池应用领域的进一步发展^[44]。因此,实现超厚 CF_x 正极正常放电的同时,又具有高比容量和高电压,是一项极具挑战性的任务。

目前,在制备 Li/CF_x 电池正极的过程中,主要采用的是浆料涂覆法。该方法在生产具有高表面负载的厚正极时,可能会遇到粉末剥离问题,这限制了 CF_x 正极表面负载能力的提升。为了增加电极负载能力,可以利用双辊机器将电极片对辊压缩,这种方法适用于制作纽扣或袋式电池的叠片式电极以及柱状电池的卷绕式电极。然而,对于设计为圆柱状以满足经静脉血管植入心脏需求的无导线起搏器电池,由于其体积微小且对高容量有特定要求,传统的叠片或卷绕工艺中占比较大的集流体难以适应这些特殊条件。因此,开发

了一种新型结构电极,即直接使用电极材料包裹极柱(即极耳)和集流体,形成圆柱状电极,而双辊机器的对辊压缩技术不适用于制备圆柱状的电极。由模板法制备的厚电极材料具有独特结构和优良性能^[45],Qiu 等^[46]使用碳酸氢铵模板法获得了表面高负载($20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)的多孔厚 CF_x 正极,由图 6(a)可以看出,在乙醇分散剂挥发及碳酸氢铵彻底分解后,厚 CF_x 正极形成了丰富的孔隙通道,确保了离子与电子的高效传输。此外,这种结构有利于电解液的充分浸润,实现较高的表面积负载,从而有效维持超厚电极的性能优势。图 6(b)显示多孔厚 CF_x 正极具有 2.6 V 的电压平台和 $840 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,多孔结构的厚电极可以更有效地发挥 CF_x 的高比容量优势,缩小实际和理论放电容量的差距。

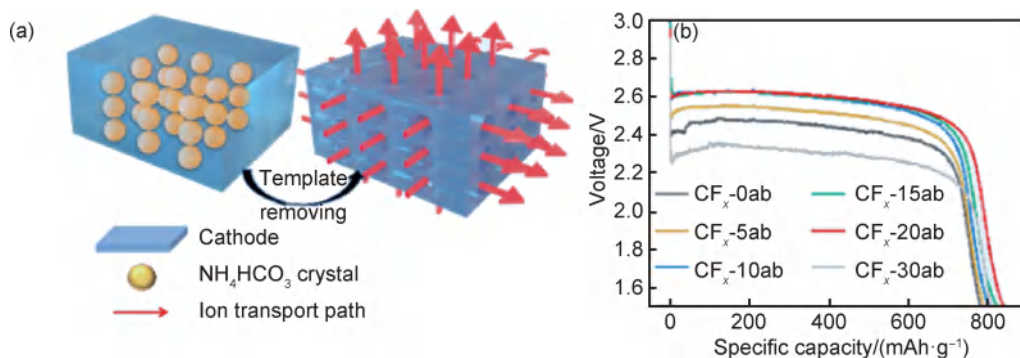


图 6 具有碳酸氢铵模板的厚正极示意图(a)和不同添加量厚 CF_x 正极在 0.02 C 下的放电曲线(b)^[46]

Fig. 6 Schematic diagram of thick cathode with an ammonium bicarbonate template(a) and discharge curves of thick CF_x cathode at 0.02 C with different additive amounts(b)^[46]

与传统纽扣电池或袋式电池相比,无导线起搏器 Li/CF_x 电池在结构和电极厚度上存在显著差异,并且对电池容量的要求更高。多孔厚电极的体积占比会降低电极的压实密度,从而减少 Li/CF_x 电池电极中 CF_x 的含量,这限制了 Li/CF_x 电池的高容量上限。Wu 等^[47]通过研究一系列设计参数对袋式电池能量密度的影响,发现能量密度随活性物质负荷的增加而迅速上升,直至达到一个平台期;之后,活性物质负荷的继续增加只会带来微小的性能提升。这表明,仅专注于增加电极厚度,而不考虑其他设计因素(如活性物质的比例或电极的孔隙率),并不能使能量密度最大化。因此,进一步优化 CF_x 厚电极的结构,设计具有较低曲率的孔隙,并平衡最优孔隙率和 CF_x 含量比例,以实现 CF_x 容量的最大化,是提高无导线起搏器 Li/CF_x 电池容量性能的关键策略。

3.2 注液

在无导线起搏器的 Li/CF_x 电池制造过程中,注液是一项关键步骤,其涉及将电解液通过特定的注液孔注入电池内部,并确保其充分浸润在电极和隔膜的孔

隙中。采用厚电极的设计增加了电解液注入和浸润的复杂性,当电解液注入量不足或分布不均时,可能引发电池容量一致性下降。例如,早期上市的无导线起搏器 Nanostim 就遭遇了电解液干涸的问题,导致无导线起搏器停止运行^[48]。因此,深入研究注液工艺的影响因素,精确控制工艺条件,并对注液后的效果进行有效监测,将有助于开发出具有高度可重复性的无导线起搏器电池。

电解液的注入过程可能受到电极结构与性能的影响。根据 Jeon^[49]的研究,电极的粒径对注液的润湿效果有显著影响,即在大体积比的颗粒中掺入小体积比的颗粒,能够提升浸润速度及浸润的均匀性。Lautenschlaeger 等^[50]通过格子玻尔兹曼方法模拟了空隙尺度的电极充填电解液的过程,研究充填速度、润湿性、颗粒尺寸、孔隙和黏结剂等参数对注液效果的影响,模拟结果表明,电极结构对注液效果的影响较大,具有大孔隙、良好的孔隙空间连通性和润湿性的电极能够实现更均匀且充分的电解液浸润。此外,当电解液的注入速度过快时,容易引发气体团聚现象。这些气

体团聚体不仅增加电极内的离子传输路径,导致过电位的上升,而且降低与气体团聚体接触的活性物质的有效电化学反应,对电池的比容量造成不利影响。

与传统纽扣电池直接加入电解液的做法不同,无导线起搏器Li/CF_x电池采用的是通过注液孔进行真空注液的方法。为提高注液效率和浸润效果,通常会运用真空-常压循环技术进行真空注液。考虑到无导线起搏器Li/CF_x电池具有钛合金外壳,能够承受真空-高压循环方式,这一技术的应用将进一步优化注液效率和浸润效果。另外,因为无导线起搏器在心脏内部工作,人体体温大约为37℃,因此选择在37℃条件下注入电解液对电池性能更为有利。除注液速度外,注液工艺中的压力、温度等因素也直接关系到无导线起搏器电池的生产质量。Günter等^[51]研究了压力和温度对电解液注入效果的相互影响。通过对比不同的注液压力和浸润压力,发现在较高温度条件下,使用较低的注液压力和适中的浸润压力,可以将实现100%湿润所需时间减少至原来的1/4。Hagemeister等^[52]利用计算流体动力学模型模拟了电解液在多孔电极结构中的流动过程,发现注液效果主要取决于排气压力和注液压力之间的压差,压差越大注液速度越大。此外,相比于增加注液压力,降低排气压力对注液有更大的改善效果。通过采用真空循环注液工艺,将能够更好地发挥Li/CF_x电池在无导线起搏器中的优势。

在密封的Li/CF_x电池中,电解质浸润状态的无损检测仍然面临重大技术挑战。有效评估电池注液质量需要采用可靠的检测手段进行持续监控。尽管中子成像技术已被用于监测全电池的电解液注入过程^[53],但由于同步辐射光源、中子散射方法带来的操作不便和潜在人体伤害,使得中子测试在电池领域的广泛应用受到限制。相比之下,超声成像作为一种既无损又无害的检测手段,已被用于检测电解液的浸润情况。例如,Deng等^[54]通过使用聚焦超声束对电池进行扫描,证实超声传输成像能有效评估电解质的润湿质量,但这种方法的扫描效率相对较低。为提高检测效率,Hou等^[55]开发了一种多通道快速超声成像检测方法,成功将尺寸为6.5 cm×4.5 cm×0.3 cm的袋式电池的超声成像时间缩短至5 min。为了实现电解液浸润状态的实时在线监控,Cui等^[56]借助等效电路模型模拟了电解液润湿过程与电池开路电压之间的关联性,将开路电压的变化机制作为衡量电极浸润状态的指标,并提出利用开路电压曲线有效监测电解质浸润电极状态的方法。通过实时监测来跟踪注液过程中的开路电压,并利用超声成像技术进行最终的质量

检验,将能够显著减少无导线起搏器中Li/CF_x电池电解液干涸的风险。

除了厚电极和注液工艺外,电极对齐、负极和正极的可逆容量(negative/positive, N/P)比和整体封装等工艺同样对电池的整体性能产生显著影响^[42]。此外,采用工艺仿真技术^[57]能够减少传统依赖的穷举法在电极对齐、N/P比和整体封装等方面的优化实验,从而加速高质量无导线起搏器Li/CF_x电池的研发进程。

4 结束语

本文综述了无导线起搏器高电容、高电压Li/CF_x电池的最新研究进展。经过对Li/CF_x电池材料与工艺相关文献的详尽分析,归纳以下3点:(1)在CF_x材料方面,活化C—F₂和C—F₃键并控制氟化碳源能有效提高CF_x的比容量,而增加半离子C—F键有助于提高Li/CF_x电池的放电电压;(2)在电解液方面,使用低浓度锂盐配合高供体数溶剂的电解液可以提升Li/CF_x电池的电压,利用参与反应的锂盐和溶剂产生的新电压平台,结合自动捕获阈值技术,可使无导线起搏器的使用寿命提高约1倍;(3)在电池制造工艺方面,厚电极工艺是达成Li/CF_x电池容量上限的关键,而注液工艺是确保无导线起搏器Li/CF_x电池生产质量的重要因素。这些发现不仅对提升无导线起搏器的使用寿命具有积极意义,同时也为其他小型有源医疗设备的应用提供了可能。然而,单一方面控制影响Li/CF_x电池容量和电压的因素难以实现高质量、高容量、高电压的目标,需要综合考虑碳源结构、氟化前后处理、氟化条件、电解液以及厚电极和注液工艺等多方面因素的协同作用,以促进高能量密度Li/CF_x电池的发展。本文探讨了影响Li/CF_x电池容量和电压的各种因素及可行的研究方向,但这些影响因素错综复杂,目前尚未能全面涵盖。未来需要深入研究Li/CF_x电池的放电机理,通过选择性活化方法进一步提高精细化合成C—F键的能力,以及开发可充放电的Li/CF_x电池等方式,进一步挖掘Li/CF_x电池的潜力,从而进一步提高无导线起搏器的寿命。

参考文献

- [1] MATSUO Y, INAMOTO J, YAMAMOTO H, et al. Discharge characteristic of fluorinated graphene-like graphite as a cathode of lithium primary battery [J]. *Electrochemistry*, 2020, 88 (5): 437-440.
- [2] ZHANG T, LI Z, HOU W, et al. Nanomaterials for implantable batteries to power cardiac devices [J]. *Materials Today Nano*, 2020, 9: 100070.

- [3] LI P, LI X, GUO Y, et al. Highly thermally/electrochemically stable I^-/I^{3-} bonded organic salts with high I content for long-life $Li-I_2$ batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(15): 2103648.
- [4] WANG D, WANG G, ZHANG M, et al. Composite cathode materials for next-generation lithium fluorinated carbon primary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231716.
- [5] TANG J E, SAVONA S J, ESSANDOH M K. Aveir leadless pacemaker: novel technology with new anesthetic implications [J]. *Journal of Cardiothoracic and Vascular Anesthesia*, 2022, 36(12): 4501-4504.
- [6] VOULIOTIS A I, ROBERTS P R, DILAVERIS P, et al. Leadless pacemakers: current achievements and future perspectives [J]. *European Cardiology Review*, 2023, 18: e49.
- [7] LIANG Q, GALUPPINI G, GOMADAM P M, et al. Modeling of pulse and relaxation of high-rate Li/CF_x -SVO batteries in implantable medical devices [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 610: 234671.
- [8] LUO Z, WANG X, CHEN D, et al. Ultrafast Li /fluorinated graphene primary batteries with high energy density and power density [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(16): 18809-18820.
- [9] ZHOU R, LI Y, FENG Y, et al. The electrochemical performances of fluorinated hard carbon as the cathode of lithium primary batteries [J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100396.
- [10] FENG W, LONG P, FENG Y, et al. Two-dimensional fluorinated graphene: synthesis, structures, properties and applications [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(7): 1500413.
- [11] NAGA K, OHZAWA Y, NAKAJIMA T. Electrochemical reactions of surface-fluorinated petroleum coke electrodes in organic solvents [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(19): 4003-4010.
- [12] MAR M, DUBOIS M, GUÉRIN K, et al. High energy primary lithium battery using oxidized sub-fluorinated graphite fluorides [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 227: 109369.
- [13] HU Y, KONG L, LI W, et al. Fluorinated microporous carbon spheres for Li/CF batteries with high volumetric energy density [J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 101607.
- [14] LIU Y, ZHANG H, WU B, et al. Pushing capacities and energy densities beyond theoretical limits of lithium primary batteries using active CF_x nanocapsules with $x>1$ [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(1): 127-136.
- [15] WANG K, FENG Y, KONG L, et al. The fluorination of boron-doped graphene for CF_x cathode with ultrahigh energy density [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 6(4): e12437.
- [16] LI J, ZHENG Y, BAI S, et al. Preparation of $ZnNi/CNT$ composite structures and their catalytic application in Li/CF_x battery [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(9): 100714.
- [17] MA J, LIU Y, PENG Y, et al. UV-radiation inducing strategy to tune fluorinated carbon bonds delivering the high-rate Li/CF_x primary batteries [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230: 109494.
- [18] LUO Y C, TONG F F, ZHANG Y, et al. Visible-light-induced palladium-catalyzed selective defluoroarylation of trifluoromethylarenes with arylboronic acids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(34): 13971-13979.
- [19] AHMAD Y, DUBOIS M, GUÉRIN K, et al. Pushing the theoretical limit of $Li-CF_x$ batteries using fluorinated nanostructured carbon nanodiscs [J]. *Carbon*, 2015, 94: 1061-1070.
- [20] AHMAD Y, DUBOIS M, GUERIN K, et al. High energy density of primary lithium batteries working with sub-fluorinated few walled carbon nanotubes cathode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 852-859.
- [21] ZHANG S, KONG L, LI Y, et al. Fundamentals of Li/CF_x battery design and application [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(5): 1907-1942.
- [22] ZHANG W, DUBOIS M, GUÉRIN K, et al. Effect of curvature on C—F bonding in fluorinated carbons: from fullerene and derivatives to graphite [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(6): 1388-1398.
- [23] GUÉRIN K, DUBOIS M. *Advanced fluoride-based materials for energy conversion* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [24] PENG C, KONG L, LI Y, et al. Fluorinated graphene nanoribbons from unzipped single-walled carbon nanotubes for ultrahigh energy density lithium-fluorinated carbon batteries [J]. *Science China Materials*, 2021, 64(6): 1367-1377.
- [25] GIRAUDET J, DUBOIS M, GUÉRIN K, et al. Solid state NMR studies of covalent graphite fluorides $(CF)_n$ and $(C_2F)_n$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5): 1100-1105.
- [26] PENG C, ZHANG S, KONG L, et al. Fluorinated carbon nanohorns as cathodematerials for ultra-high power Li/CF_x batteries [J]. *Small Methods*, 2024, 8(3): 2301090.
- [27] AHMAD Y, ANDANSON J M, BONNET P, et al. Fluorination effect on the solubility of C_{60} in a bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquid [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2022, 649: 129140.
- [28] WANG Z, WANG D, ZOU Z, et al. Efficient potential-tuning strategy through p-type doping for designing cathodes with ultrahigh energy density [J]. *National Science Review*, 2020, 7(11): 1768-1775.
- [29] PENG Y, LIU Y, ALI R, et al. Air plasma-induced carbon fluoride enabling active CF bonds for double-high energy/power densities of Li/CF_x primary battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 905: 164151.
- [30] YAO L S, ZHOU H P, CHEN G T, et al. Study on the thermal effect in ultra-fast plasma-enhanced fluorination for high-quality CF_x cathode materials [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 131: 109545.
- [31] FU A, XIAO Y, JIAN J, et al. Boosting the energy density of $Li||CF_x$ primary batteries using a 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone-based electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57470-57480.
- [32] PANG C, DING F, SUN W, et al. A novel dimethyl sulfoxide/1, 3-dioxolane based electrolyte for lithium/carbon fluorides batteries with a high discharge voltage plateau [J]. *Electrochimica*

- Acta, 2015, 174: 230-237.
- [33] LONG S, CHEN F, DING F, et al. Study on crystal growth kinetics and preferred orientation for LiF crystal in dimethyl sulfoxide/1, 3-dioxolane-based electrolyte [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(6): 28048-28057.
- [34] JIANG J, JI H, CHEN P, et al. The influence of electrolyte concentration and solvent on operational voltage of Li/CF_x primary batteries elucidated by Nernst equation [J]. Journal of Power Sources, 2022, 527: 231193.
- [35] ZHANG Y, JIANG J, ZHANG L, et al. BF₃-based electrolyte additives promote electrochemical reactions to boost the energy density of Li/CF_x primary batteries [J]. Electrochimica Acta, 2023, 470: 143311.
- [36] YANG X X, ZHANG G J, BAI B S, et al. Fluorinated graphite nanosheets for ultrahigh-capacity lithium primary batteries [J]. Rare Metals, 2021, 40(7): 1708-1718.
- [37] PARKE C D, HARRIS K C, ZHANG X, et al. Modeling a high-energy, high-rate Li//CF_x battery with a capacity-contributing electrolyte [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(7): 070540.
- [38] JIANG C, WANG B, WU Z, et al. Electrolyte-assisted dissolution-recrystallization mechanism towards high energy density and power density CF cathodes in potassium cell [J]. Nano Energy, 2020, 70: 104552.
- [39] WANG H, JIANG J, CHEN P, et al. Lithium-ion and solvent co-intercalation enhancing the energy density of fluorinated graphene cathode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 89: 208-215.
- [40] LIU W, ZHAO Z, MA F, et al. A difunctional electrolyte boosting the electrochemical performance of the primary Li/CF_x batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 965: 118370.
- [41] EL-CHAMI M F, GARWEG C, CLEMENTY N, et al. Leadless pacemakers at 5-year follow-up: the micra transcatheter pacing system post-approval registry [J]. European Heart Journal, 2024, 45(14): 1241-1251.
- [42] HU J, WU B, CHAE S, et al. Achieving highly reproducible results in graphite-based Li-ion full coin cells [J]. Joule, 2021, 5(5): 1011-1015.
- [43] LIU H, SUN X, CHENG X, et al. Working principles of lithium metal anode in pouch cells [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(47): 2202518.
- [44] NIE B, LI M, YAO T, et al. Alignment does matter: design thick electrodes to improve the comprehensive lithium storage performance [J]. Carbon, 2023, 206: 105-113.
- [45] ZHANG B, ZHANG M, SONG L, et al. Ion channel engineering in super thick cathodes toward high-energy-density Li-S batteries [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(7): 4087-4093.
- [46] QIU H, ZHANG H, SONG L, et al. Ammonium bicarbonate template-assisted thick cathode for Li-CF_x primary batteries with enhanced surface loading and energy density [J]. Energy & Fuels, 2023, 37(6): 4650-4657.
- [47] WU J, ZHANG X, JU Z, et al. From fundamental understanding to engineering design of high-performance thick electrodes for scalable energy-storage systems [J]. Advanced Materials, 2021, 33(26): 2101275.
- [48] OOSTERWERFF F, SALAVATI A, ADIYAMAN A, et al. Management of nanostim leadless pacemaker early-life battery failures: a single center experience [J]. EP Europace, 2021, 23(Suppl 3): 423.
- [49] JEON D H. Enhancing electrode wettability in lithium-ion battery via particle-size ratio control [J]. Applied Materials Today, 2021, 22: 100976.
- [50] LAUTENSCHLAEGER M P, PRIFLING B, KELLERS B, et al. Understanding electrolyte filling of lithium-ion battery electrodes on the pore scale using the lattice boltzmann method [J]. Batteries & Supercaps, 2022, 5(7): e202200090.
- [51] GÜNTHER F J, KEILHOFER J, RAUCH C, et al. Influence of pressure and temperature on the electrolyte filling of lithium-ion cells: experiment, model and method [J]. Journal of Power Sources, 2022, 517: 230668.
- [52] HAGEMEISTER J, GÜNTHER F J, RINNER T, et al. Numerical models of the electrolyte filling process of lithium-ion batteries to accelerate and improve the process and cell design [J]. Batteries, 2022, 8(10): 159.
- [53] NIE Z, MCCORMACK P, BILHEUX H Z, et al. Probing lithiation and delithiation of thick sintered lithium-ion battery electrodes with neutron imaging [J]. Journal of Power Sources, 2019, 419: 127-136.
- [54] DENG Z, HUANG Z, SHEN Y, et al. Ultrasonic scanning to observe wetting and "unwetting" in Li-ion pouch cells [J]. Joule, 2020, 4(9): 2017-2029.
- [55] HOU S, YI M, JIANG F, et al. Ultrasonic testing-based method for segmental calibration and quantitative estimation of the electrolyte content in lithium-ion batteries [J]. Measurement, 2023, 217: 113101.
- [56] CUI H, REN D, YI M, et al. Operando monitoring of the open circuit voltage during electrolyte filling ensures high performance of lithium-ion batteries [J]. Nano Energy, 2022, 104: 107874.
- [57] CHEN F, CHEN T, WU Z, et al. Optimizing lithium-ion battery electrode manufacturing: advances and prospects in process simulation [J]. Journal of Power Sources, 2024, 610: 234717.

基金项目: 植入式无导线微型心脏起搏器研发及产业化项目 (2023YFC2411900)

收稿日期: 2024-09-30; 录用日期: 2024-10-24

通讯作者: 张海军 (1968—), 男, 教授, 博士, 研究方向为生物医学工程交叉与临床转化, 联系地址: 山东省德州市齐河县齐鲁高新区百多安生物医学科技园 (251100), E-mail: zhanghaijun@tongji.edu.cn

(本文责编: 王 晶)

引用格式:潘文涛,余新玲,杨续来,等.钠离子电池正极材料磷酸铁钠的研究进展[J].材料工程,2025,53(7):153-161.
PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, et al. Research progress in NaFePO_4 cathode material for sodium-ion batteries[J].
Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 153-161.

钠离子电池正极材料磷酸铁钠的研究进展

Research progress in NaFePO_4 cathode material
for sodium-ion batteries

潘文涛¹,余新玲¹,杨续来^{1,2,3*},黄倩^{4*}

(1 合肥大学 安徽省锂离子动力与储能电池产业共性技术研究中心,
合肥 230601; 2 北京理工大学 重庆创新中心, 重庆 401120;
3 国科能源技术创新中心(合肥)有限公司, 合肥 230031;
4 国联汽车动力电池研究院有限责任公司, 北京 101407)

PAN Wentao¹, YU Xinling¹, YANG Xulai^{1,2,3*}, HUANG Qian^{4*}
(1 LIB Technology Center of Anhui Province, Hefei University, Hefei
230601, China; 2 Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation
Center, Chongqing 401120, China; 3 NETC Innovation Center, Hefei
230031, China; 4 China Automotive Battery Research
Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

摘要:磷酸铁钠(NaFePO_4 , NFP)正极材料具有稳定的三维结构和较高的理论比容量($154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)等优势,被认为是有潜力的钠离子电池关键材料之一。NFP分为橄榄石型和磷铁钠矿型两种晶体结构,橄榄石型NFP正极材料具有较高的放电比容量和良好的循环性能,但由于结构上的热力学不稳定,较难通过常规方法合成;磷铁钠矿型NFP虽然具有稳定的晶体结构,却因缺乏良好的钠离子扩散通道,呈现出明显的电化学惰性特征。本文基于对NFP正极材料两种晶体结构特征的分析 and 总结,综述了NFP材料合成方法(固相法、水热法、置换法和静电纺丝法等)和改性措施(晶体结构调控和材料表面改性等)的研究进展,指出了不同合成方法的优缺点;最后,针对目前面临的挑战和潜在的解决方案进行总结和展望,以期推动NFP材料在钠离子电池中的实用化进程。

关键词:钠离子电池;正极材料;磷酸铁钠;合成方法;改性措施

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000260

中图分类号: TM911; TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0153-09

Abstract: Sodium iron phosphate (NaFePO_4 , NFP), a cathode material renowned for its stable three-dimensional structure and high theoretical specific capacity of $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, stands out as a pivotal component in sodium ion batteries. NFP exists in two distinct crystal structures: triphylite and maricite. The triphylite variety boasts a long lifespan and high reversible capacity, yet its structural thermodynamic instability poses challenges for conventional synthesis methods. Conversely, the maricite structure is stable but exhibits electrochemically inert characteristics due to the absence of cationic transport channels. Both structures suffer from low conductivity and sluggish reaction kinetics, hindering their industrial applications. This paper delves into the characteristics of these two crystal structures and summarizes various synthesis methods, including solid-state, hydrothermal, displacement, and electrospinning, as well as modification techniques such as crystal structure regulation and material surface modification. Additionally, it identifies the key challenges faced by NFP cathodes and presents potential solutions, while also outlining future research directions.

Key words: sodium-ion battery; cathode material; sodium iron phosphate; synthesis method; modification measure

能源是社会经济运行的基础动力。随着技术的创新和进步,人类社会正在经历由化石能源向可再生能源转变的第三次能源革命^[1]。电能作为当前使用最多的清洁能源,通常可以由水能、核能、风能、地热、太阳能和潮汐能等绿色可再生能源转化而来。然而,风能和太阳能等可再生能源发电易受到天气和气候等因素影响,均存在间歇性和波动性问题。为保障电力供应的稳定性和可靠性,电能的存储显得尤为重要。因此,“新能源+储能”已经成为未来能源发展的重要方向^[2]。目前,以锂离子电池为主的电化学储能可以对电能直接进行存储和释放,且不受地理地形环境的限制,易于实现从乡村到城市的大面积应用,在我国电力储能市场占比中仅次于抽水储能。其中,磷酸铁锂(LiFePO_4)电池因其高安全、长寿命和低成本等特点,被广泛用作新能源汽车动力电池和电力储能电池^[3-4]。然而,碳酸锂价格的持续上涨给下游电池厂商和车企带来成本压力。因此,其他新型电池材料和储能技术得到了越来越多的关注和研究^[5]。

以钠为基础原料的钠离子电池,具有高于锂离子电池的半电池电势、更稳定的电化学性能和更高的安全性,同时钠还具有储量丰富和价格低廉等特点,使得钠离子电池在大规模电网设备以及汽车动力电源等储能领域展现出巨大的应用潜力^[6]。在众多钠离子正极材料中,磷酸铁钠(NaFePO_4 , NFP)凭借其结构与 LiFePO_4 相似的晶体结构以及较高的理论比容量($154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),成为钠离子正极材料的研究热点之一^[7-9]。然而,未经改性的NFP材料电化学性能并不理想,限制了其在钠离子电池中的商业化应用。相信随着钠离子电池技术的不断发展,钠离子电池的性能不断提高,可以逐渐实现对新能源汽车锂离子动力电池的补充和替代,为电池产业带来新的机遇^[10]。

本文从NFP和 LiFePO_4 的晶胞特征和脱嵌钠机制差异出发,分析NFP材料不同合成路径及其改性措施,总结其电化学性能提升的方法,并对未来应用前景进行展望,以期推动NFP正极材料在钠离子电池中的实用化进程。

1 NFP的晶胞特征和脱嵌钠机制

1.1 NFP的晶胞特征

NFP材料中的P和Fe均与O原子配位,分别形成 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体^[11-12],依据 FeO_6 八面体之间的链接方式不同(角共享或边缘共享)^[13-15],将NFP晶体结构分为橄榄石型(t-NFP)和磷铁钠矿型(m-NFP)两种(如图1所示),这两种晶体结构均属于正交

晶系 $Pnma$ 空间群,但晶格参数存在差异。t-NFP晶体结构与 LiFePO_4 相似,角共享的 FeO_6 八面体与 PO_4 四面体相连,沿着 b 轴建立了一维的 Na^+ 迁移道,因而展现出较好的电化学性能^[16];而m-NFP的晶体结构是由相邻的 FeO_6 八面体通过边缘共享,再以角共享方式与 PO_4 相连^[12,15],使得m-NFP晶体结构缺乏 Na^+ 传输通道,成为电化学惰性材料。然而,t-NFP的橄榄石结构不具备热力学稳定相,500℃左右易发生不可逆相变,转变成热力学稳定的m-NFP,导致t-NFP难以通过常规路径制得^[17]。

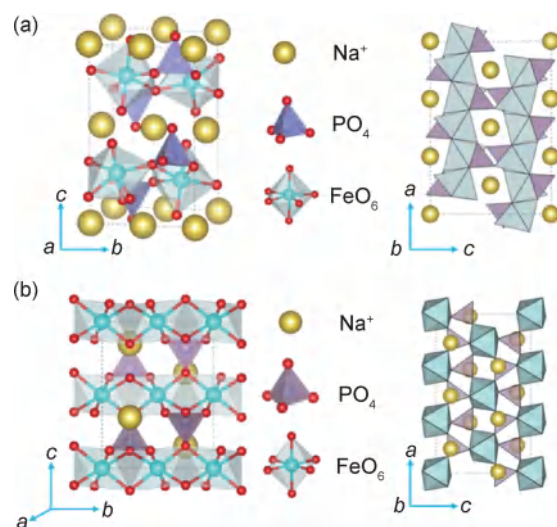


图1 NFP晶体结构示意图^[12]

(a)t-NFP和沿 b 轴的视图;(b)m-NFP和沿 b 轴视图

Fig. 1 Schematic crystal structures of NFP^[12]

(a)t-NFP and view along b axis;(b)m-NFP and view along b axis

1.2 NFP的脱嵌钠机制

虽然t-NFP与 LiFePO_4 拥有相似的晶体结构,但是 Na^+ (0.102 nm)的离子半径比 Li^+ (0.076 nm)大55%^[18],且两者的储能机制不同。Saurel等^[19]指出t-NFP在充放电过程中同时存在 FePO_4 、 $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ 和t-NFP三相,双电压平台的出现,表明 Na^+ 嵌入/脱出过程中存在中间相 $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$,Casas-Cabanas等^[20]研究结果也证实了这一点。而 LiFePO_4 结构中 Li^+ 的电化学反应则是一步完成^[21],所以t-NFP循环稳定性低于 LiFePO_4 。Zhu等^[22]采用置换法合成了与 LiFePO_4 具有相同粒径和晶体结构的碳包覆t-NFP,并对t-NFP与 LiFePO_4 的半电池电化学性能进行了系统性对比。结果表明,t-NFP和 LiFePO_4 在0.1 C下60次循环后虽然容量保持率相当,但由于t-NFP中较低的 Na^+ 扩散系数和较高的电荷转移电阻,导致t-NFP的倍率性能明显劣于 LiFePO_4 ,而且 Na^+ 嵌入 FePO_4 形成t-NFP过程中的体积变化(约17%)^[23]是

LiFePO_4 材料脱嵌锂的 2 倍, 因此, t-NFP 循环稳定性低于 LiFePO_4 。表 1 列出了 t-NFP、m-NFP 及 LiFePO_4 的晶格参数对比^[18,21,24]。

表 1 t-NFP、m-NFP 及 LiFePO_4 的晶格参数对比^[18,21,24]

Table 1 Comparison of lattice parameters of t-NFP, m-NFP, and LiFePO_4 ^[18,21,24]

Material	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
t-NFP	1.04051	0.62216	0.49486	0.32035
m-NFP	0.89773	0.68679	0.50434	0.31095
LiFePO_4	1.03309	0.60086	0.46953	0.29146

2 NFP 的合成方法

NFP 自被报道以来^[25], 研究者们相继发现了 NFP 的两种晶体结构, 陆续探索出多种制备方法, 包括高温固相法、水热法、溶胶凝胶法、置换法和静电纺丝法等。

2.1 t-NFP 的合成方法

置换法是一种简单、便捷直接制备的自模板法, 可以省略传统合成路线中的高温高压环境以及繁琐的制备过程, 该方法可在室温下直接由化学/电化学置换制得目标产物。通常包括脱锂 (LiFePO_4 在含锂溶液中转化为 FePO_4) 和钠化 (FePO_4 在含钠溶液中转化为 NFP) 两个环节。然而, 由于 t-NFP 材料热力学相不稳定, 难以通过常规路径合成, 置换法虽然是制备 t-NFP 材料最有效的方法, 但产量低且过程难以控制, 实用化难度大^[7,17]。Moreau 等^[26]使用化学置换法在乙腈中用 NO_2BF_4 将 LiFePO_4 脱锂成橄榄石结构的 FePO_4 。再以 NaClO_4 作为电解质, 使用钠片作为对电极, 装配成纽扣电池, 进行恒流放电钠化处理成功制备出 t-NFP 材料。Xiong 等^[17]同样使用含 NO_2BF_4 的乙腈溶液中进行脱锂, 并用含 NaI 的乙腈溶液进行钠化处理得到完整的 t-NFP 材料。此外, Tang 等^[27]则在三电极电解池中采用电化学置换法, 使用 Li_2SO_4 将 LiFePO_4 恒流脱锂形成 FePO_4 , 并用 Na_2SO_4 水溶液中进行钠化处理形成 t-NFP, 该材料在 0.1 C 下的可逆比容量为 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 0.5 C 下 1000 次循环后容量保持率为 82%, 展现出较优的电化学特性。

2.2 m-NFP 的合成方法

一般而言, 高温固相法合成出来的材料通常为 m-NFP, 该方法采用球磨等手段使原材料充分混合反应, 然后对反应后的粉末进行高温热处理, 得到相应的目标产物。该方法操作简单、高效和易于商业化, 但研磨和煅烧使得反应过程漫长, 制备的产物颗粒尺寸差异大且表面碳包覆不均匀, 从而影响产物电化学性能的发挥^[28]。Zhao 等^[29]使用高温固相反应, 以

Na_2CO_3 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料, 蔗糖为碳源, 在氮气气氛中合成了 m-NFP。在 0.1 C 电流密度下, 放电比容量仅为 $17.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hwang 等^[30]同样采用固相法合成粒径为 100~200 nm 的 m-NFP, 即使温度为 363 K, 在 0.1 C 电流密度下, 其可逆容量仍然仅表现为 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

水热法是一种制备细颗粒粉体的常用方法。该方法具有合成过程简单、能耗低和结晶度高等优点, 使其制备的材料易于发挥优异的电化学性能^[31]。然而, 由于晶体在高温高压溶液中析出, 无法在材料表面形成完整的碳包覆, 容易造成材料低电导率。另外, 水热反应存在设备材料要求高、温压控制技术难度大以及产量低等缺点, 目前商业化应用较少^[32]。Berlanga 等^[33]通过水热法结合热处理工艺, 以 NaOH 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 为原料, 在高压釜密中 200 °C 下加热 4 h 后获得的白沉淀物, 干燥后与碳粉经球磨煅烧得到获得 m-NFP, 制得的 m-NFP 在 0.1 C 电流密度下, 放电比容量仅为 $13 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

溶胶-凝胶法是一种广泛应用的湿法制备材料的方法。溶胶指的是胶体颗粒在液体中的分散体, 而凝胶则是一种相互连接的刚性网络。凝胶经过干燥和烧结固化制备出亚微米尺寸的材料。溶胶-凝胶法制备出的产物纯度高、粒径小并分布均匀, 同时反应过程易于控制, 温度低且设备简单。然而该方法在合成 NFP 过程中仍然需要高温热处理。因此, 同样会形成磷酸铁钠矿型结构而导致电化学性能下降。此外, 目前络合剂价格昂贵, 很难找到合适的替代品, 工业化生产难度也较大^[34]。Yadav 等^[34]使用溶胶-凝胶法辅助煅烧法制备了 m-NFP, 但在 0.1 C 时放电容量仅为 $28 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该材料煅烧过程直接在空气下进行, 容易使二价铁发生氧化, 从而造成晶体结构转变成 NASICON 相^[35], 难以制备纯相 NFP 材料。

传统方法制备电极时很难避免使用黏结剂, 而静电纺丝法则是以高分子流体静电雾化的特殊形式, 固化成纤维的网络结构, 因此通常用于无黏合剂纳米颗粒的合成。该方法在合成 NFP 过程中能有效解决传统合成路径带来的电导率低的问题, 且操作简单、应用领域广泛、产物纤维孔径均匀以及孔隙率高等优点。但该方法对环境要求苛刻且工艺复杂, 限制了其商业化应用^[36-37]。Liu-Théato 等^[37]以过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 和 N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为碳源, 通过静电纺丝法制备出 m-NFP 碳纳米纤维 (NFP/CNF) 复合材料, 在 0.1 C 下其首次放电比容量为 $42 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

除了上述最常用制备方法外, 文献报道的 m-NFP 制备方法还有喷雾干燥法^[38]和微波法^[39-40]等。刘雯雯

等^[38]以柠檬酸为碳源,借助喷雾干燥技术辅助固相煅烧法制得平均粒径为 $1.41\ \mu\text{m}$ 球形颗粒状的 m-NFP,但是该材料颗粒粒径大,循环稳定性差,大电流密度下(1 C)极化明显。Saveetha 等^[39]通过微波法使用微波炉合成了 m-NFP 纳米颗粒,但由于升温迅速,晶体容易生长缺陷,产生的颗粒形状和大小不规则且不均匀,易团聚成更大的晶粒,从而导致电化学性能下降。Hiratsuka 等^[41]通过熔态淬火法,以 NaH_2PO_4 和 FeO 为原料,在 N_2 氛围中 $1100\ ^\circ\text{C}$ 下熔化成 m-NFP,在 $0.01\ \text{C}$ 下仅表现出 $15\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电比容量。

综上,通过置换法合成的 t-NFP,其电化学性能表现明显优于 m-NFP。无论何种合成方法,经过高温热处理后,均能得到热力学稳定的 m-NFP,其电化学性能较差,难以满足实用要求,仍需要进行改性处理。

3 NFP 改性措施

t-NFP 因具有和 LiFePO_4 相似的结构,而表现出较优的电化学性能。然而热力学不稳定特性,使得其很难通过常规路线合成,常用的改性措施也难以应用。m-NFP 由于其封闭框架中缺乏 Na^+ 传输通道,导致较低的 Na^+ 扩散系数和缓慢的反应动力学,使得 m-NFP 电化学活性较低。另外,聚阴离子化合物材料固有的电导率较低,半径较大的钠离子在反复嵌入/脱出过程中体积变化明显,造成循环稳定性差等问题,因此,未经改性的 NFP 很难发挥优异的电化学性能。针对以上问题,通常采用晶体结构调控、表面改性、形貌调控以及金属离子掺杂等措施以提高 NFP 的电化学性能(图 2)。

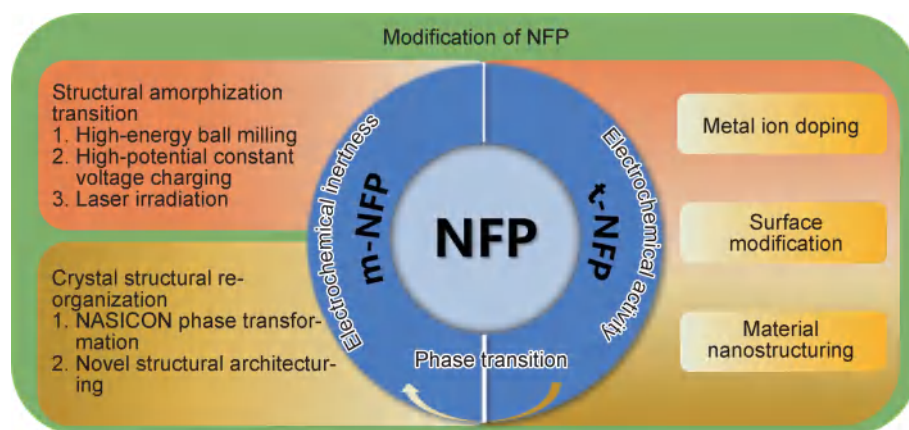


图2 NFP改性措施

Fig. 2 Modification of NFP

3.1 m-NFP 改性措施

3.1.1 m-NFP 结构非晶化转变

研究表明,非晶化结构的NFP具有优异的电化学性能,因此受到研究学者广泛的关注^[17,27]。Bong 等^[42]研究了非晶化对离子速率的影响,采用模拟熔体淬火的方法,建立了非晶态 NaFePO_4 的结构模型,并将非晶态结构中的离子传输路径与晶态结构中传输路径对比分析,更深入地理解离子传输速率明显增强的背后机理。结果表明,非晶化结构提供更多的离子传输通道,而且具有非常低的迁移势垒($0.12\ \text{eV}$),有效减少离子迁移障碍,加快 Na 离子的迁移速率。目前所报道的 m-NFP 非晶化方法主要有三种:高能球磨^[17,29-30]、高电位恒压充电^[43-45]和激光辐照技术^[42],m-NFP 的非晶化转变可以从根本上将其由电化学惰性电极材料转变成活性电极材料。但是仅通过晶体结构调控并不能同时改变电导率低、界面阻抗大、扩散系数低和钠离子嵌入/脱出循环过程中体积膨胀等

诸多问题,还需要结合其他改性措施,例如表面改性、材料形貌调控以及金属离子掺杂来共同改善 NFP 的电化学性能。

(1) 高能球磨非晶化转变

在以上三种 m-NFP 非晶化方法中,高能球磨非晶化处理最便捷且应用广泛。同时采用表面包覆导电碳,抑制 NFP 颗粒团聚,使其分散均匀。碳的多孔结构抑制 NFP 颗粒的长大的同时有效缩短钠离子的扩散距离,从而还能提高 NFP 的电导率和钠离子扩散系数。Xiong 等^[17]固相合成 m-NFP 后通过不同球磨时间来调整其非晶化程度,由于球磨引起化学键断裂和扭曲,随着球磨时间的延长,差示扫描量热法测试结果显示放热增强,NFP 的非晶化程度增加,在高倍透射电镜图像中也观察到非晶结构的晶格条纹(图 3(a)),证明了非晶态 m-NFP 的形成;此外,利用密度泛函理论计算以研究可能的非晶态下钠离子扩散路径,并建立了钠离子可能扩散路径模型(图 3(b)),为后续研究

学者提供了参考。同样 Hwang 等^[30]以蔗糖作为碳源,通过固相法合成 m-NFP,并采用高能球磨 12 h 非晶化处理后,使得颗粒粒径由初始的 150 nm 降低至 25 nm,缩短了钠离子扩散路径,缓解电导率低下及反应动力学缓慢等问题,在 363 K 时 0.1 C 下实现了 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。Guo 等^[46]通过固相法制备出 Zn 掺杂的 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 碳包覆材料,经高能球磨处理后,在 0.1 C 下, $\text{NaFe}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的首次放电比容量为 $113.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,电荷转移阻抗也较未掺杂样品显著降低。

虽然高能球磨实现结构非晶化转变,降低了材料粒径,有效改善了 m-NFP 原有电化学惰性问题,但材料球磨过程中容易出现破坏完整碳包覆结构、颗粒容易发生团聚、电导率下降和界面阻抗增大等问题,严重降低了其循环稳定性。Karthik 等^[31]将 m-NFP 与多壁碳纳米管(MWCNTs)球磨处理,得到六边形圆盘状的 NFP/MWCNT 纳米复合材料。六方形纳米颗粒均匀分散在 MWCNTs 的外层使得该材料具有较大的比表面积($50.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和较小的孔径(12.74 nm),其在 0.1 C 下放电比容量达到 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,100 次循环后容量保持率仍高达 98%。结果表明,该方案构建一种高导电性 NFP/MWCNT 复合电极结构,优化高能球磨法导致的碳包覆不完整性,成功抑制 m-NFP 颗粒团聚发生,改善 m-NFP 的分散均匀性,同时减小材料粒径。最重要的是碳包覆层这种柔性结构能够包容钠离子脱嵌过程中较大的体积变化,从而大幅提高其循环稳定性。另外,碳包覆对于碳含量也有相应的要求,过低的碳含量无法做到完整碳包覆,会导致导电网络缺陷,而碳含量过高会降低材料振实密度,因此,过低和过高的碳含量均会阻碍电导率的提升。Wang 等^[47]通过溶胶凝胶法获得了超薄碳涂层结构的 NFP 纳米材料,非晶碳包覆厚度仅为 2~3 nm,其在 0.1 C 下 5 次循环后的放电比容量高达 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过纳米化涂层材料,不仅增加电解质与电极之间的接触面积,而且在 NFP 材料中也用于 Na^+ 嵌入/脱出的活性位点,所以合理地优化包覆的碳含量可以有效提高材料的电化学性能。

综上,高能球磨非晶化转变结合碳包覆能够是提高 NFP 的电化学性能的有效手段之一。而如何控制高能球磨非晶化的同时,保持完整碳包覆,并抑制团聚现象的发生是 NFP 材料实用化应用的关键所在。

(2) 高电位恒压充电非晶化转变

高能球磨对于粉体材料非晶化转变具有明显优势,但对于通过构建三维自支撑基底 m-NFP 电极而言,高能球磨则会破坏电极结构,且难以调整 m-NFP

的非晶化程度。而通过高电位恒压充电的方式对 m-NFP 进行非晶化处理,则能有效规避机械切削带来的问题。Liu 等^[43]通过静电纺丝法结合热处理方法制备了 N 掺杂多孔碳纳米纤维(m-NFP@C)复合材料,其最小颗粒尺寸低至 1.6 nm。以该复合材料为电极装配成钠离子半电池后,采用高电位恒压充电方式,在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 4.7 V 高电位恒压充电 12 h 后(图 3(c)),成功实现 NFP 晶体结构的原位非晶化转变;高倍透射电镜(HRTEM)图像证实了嵌入碳基体中的超细纳米活性物质颗粒没有显示明显的晶格条纹,相应的选区电子衍射(SAED)图也显示为弥散环(图 3(d)),验证磷酸铁钠结构非晶化转变。1.6 nm 的颗粒粒径及 $157.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比表面积,极大缩短了钠离子扩散距离,提高了 NFP 的电导率和扩散系数,并改善了反应动力学,此外,超细的纳米颗粒一定程度上缓解钠离子嵌入/脱出过程中的体积膨胀问题。因此,该复合材料在 1 C 下具有 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,在 5 C 倍率下,6300 次循环后可逆容量仍保持在 $96.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,容量保留率高达 89%。另外,Ma 等^[44]以酸蚀碳布(eCC)作为负载 NFP@C 的基底,同样采用高电位恒压充电方法,获得非晶化 NFP 颗粒。其在 0.1 C 下放电比容量达到 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 10 C 下循环 5000 次后容量保持率依旧接近 100%,且在 100 C 超高倍率下,放电比容量依然保持在 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以上优异的电化学性能,主要得益于 m-NFP 非晶化转变。另外,自支撑基底构建的鲁棒三维网络,显著提高循环稳定性,而且静电纺丝制备出的碳纳米纤维与 eCC 表面规则的凹槽,使其提供了更大的表面积,更有利于钠离子嵌入/脱出,提高电极的导电性。Liu 等^[45]通过将 FePO_4 沉积到 PAA-Na(聚丙烯酸钠)纳米球中,结合热处理工艺,制备出超细高度分散的 m-NFP@C(3 nm)纳米团簇(NFPNCs),具有 $127.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。独特的超细 NFPNCs 设计,结合高活性非晶相结构,使其发挥出优异电化学性能。首次高电压充电后,其放电比容量在 0.2 C 下高达 $149.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且在 50 C 下仍保持在 $75.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出优异的高倍率性能。此外,其在 10 C 下 5000 次循环后,容量保持率为 95.0%,即使在 -20°C 低温下 2 C 时,1000 次循环后容量保持率仍达到 75.8%。

然而,高电位恒压充电非晶化转变方式虽然在改善自支撑基底 m-NFP 材料电化学活性方面取得成效,但同时也增加了电极表面在高电位下产生副反应的风险。

(3) 激光辐照非晶化转变

除了上述两种非晶化方法外,采用激光辐照技术

也可以实现对m-NFP材料的非晶化处理。Hiratsuka等^[41]利用连续波Yb:YVO₄光纤激光器(波长 $\lambda=1080$ nm)辐照m-NFP晶体,诱导m-NFP发生玻璃化(非晶态)转变。DSC结果显示在500 °C左右观察到高强度的放热峰,据此计算出玻璃化转变的峰值温度为495 °C。在0.01 C下,处理后的m-NFP放电容量从15 mAh·g⁻¹提升至40 mAh·g⁻¹。通过调节激光通量,可以实现对颗粒中表面非晶化深度的精确控制。然而,由于激光辐照过程中容易造成团聚,限制其电化学性能的发挥。因此,用该方法提升的容量比较有限,而且设备装置复杂且过程难以控制,实用化应用难度大。

3.1.2 晶体结构重组

NASICON结构是最有发展前景的钠离子正极材料之一,通过将NFP的磷铁钠矿相结构重组为

NASICON结构(图3(e)),赋予其高离子导电性和较小的体积膨胀等特性,有望实现从电化学惰性材料向变成电化学活性材料的转变。Boyadzhieva等^[48]首次报道通过在400 °C左右的低温和微量氧气下将纳米m-NFP氧化,促使磷铁钠矿相结构大量转变为单斜NASICON相Na₃Fe₂(PO₄)₃,并保持结晶度。在以NaFSI为电解质的钠半电池中,该电极材料实现了约100 mAh·g⁻¹的比容量,接近NASICON相Na₃Fe₂(PO₄)₃的理论值。此外,新型磷酸盐正极材料Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇由NFP和Na₂FeP₂O₇(Na₂FePO)混合相组成两者摩尔比为2:1^[49],其中Na₂FePO有效抑制NFP电化学惰性的影响表现出高可逆容量(0.2 C下118 mAh·g⁻¹)、优异的循环稳定性(10 C下10000次循环后79.6%的容量保持率)和超高的倍率性能(20 C下64 mAh·g⁻¹)^[50]。

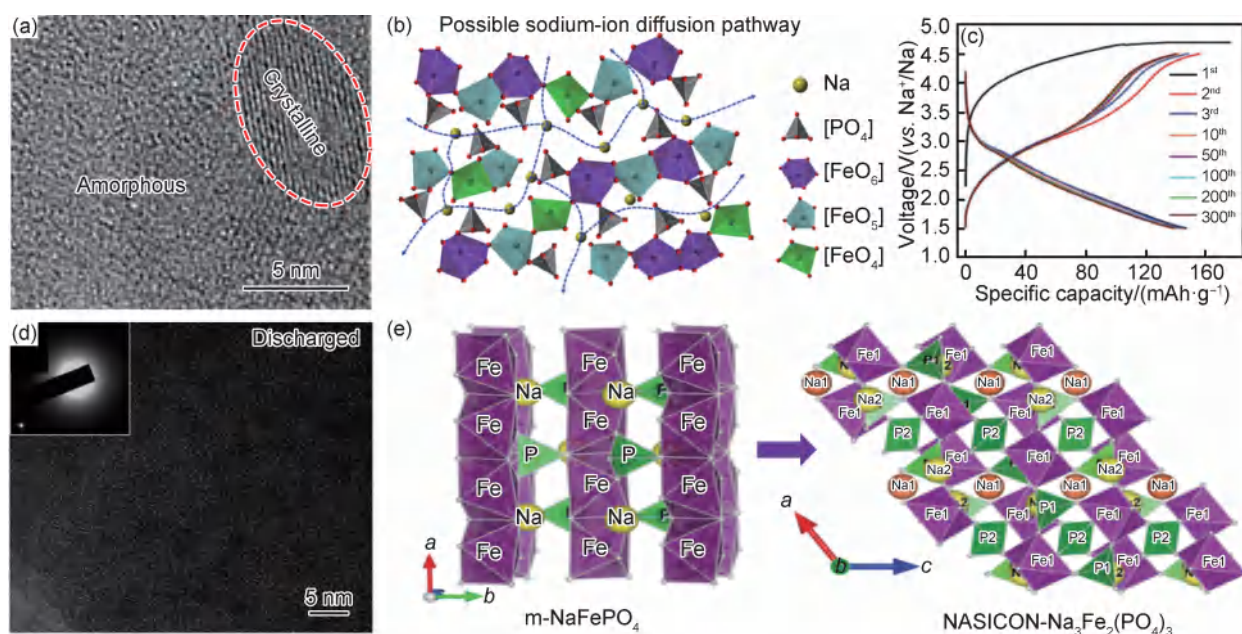


图3 m-NFP改性措施

- (a)球磨的NFP的HRTEM^[17]; (b)非晶化NFP可能的钠离子扩散途径和原子结构^[17]; (c)电流密度为20 mA·g⁻¹时的充放电曲线^[43];
(d)NFP@C完全放电状态下的第一个循环的HRTEM(插图是SAED图)^[43];
(e)m-NFP氧化转变为单斜NASICON相Na₃Fe₂(PO₄)₃结构示意图^[48]

Fig. 3 Modification measures for m-NFP

- (a)HRTEM of NFP milled^[17]; (b)possible sodium-ion diffusive pathways and atomistic structure for amorphous NFP^[17];
(c)galvanostatic charge/discharge profiles at a current density of 20 mA·g⁻¹^[43]; (d)HRTEM (inset is SAED pattern) of NFP@C at fully discharged (1.5 V) states in first cycle^[43]; (e)structure diagram of m-NFP oxidized to monoclinic NASICON phase Na₃Fe₂(PO₄)₃^[48]

除了上述方法将纳米m-NFP氧化成NASICON结构外,Zhu等^[51]采用水热法结合热处理工艺,通过控制水热反应与热处理温度制备出新型未知结构棒状磷酸铁钠(Na_{0.71}Fe_{1.07}PO₄),其理论容量计算为131.7 mAh·g⁻¹,略低于NFP。最重要的是,该材料晶格参数($a=0.6344$ nm、 $b=1.4755$ nm和 $c=1.0348$ nm)不仅与NFP已知两种结构不同,其在充放电过程中晶体

结构变化也异于m-NFP不可逆非晶化转变,且脱钠过程中晶格体积变化极小(约1%),因此,该材料展现出较高的电化学活性。在15.5 mA·g⁻¹的电流密度下,初始比容量为130 mAh·g⁻¹,接近理论值。即使在7750 mA·g⁻¹高电流密度下也表现出78 mAh·g⁻¹的放电比容量,在NaDFOB电解液中20 C时表现出超长循环稳定性(5000次循环后容量未衰减)和超高库伦

效率(高达 99.48%)。此外,其较小的体积变化(约 1%)与橄榄石 LiFePO_4 (6.9%)^[18] 和 t-NaFePO_4 (17.58%)^[22] 形成鲜明对比,低体积变化保证了高度可逆的单相机理,确保了高倍率和长寿命特性。这种新晶体结构材料的发现为高电化学活性 NFP 开辟新的机会。

以上结果表明,虽然 m-NFP 电化学是惰性材料,但通过晶体结构重组或非晶化转变的方法,可以有效提升其电化学活性,从而推进 NFP 材料的实用化的进程。

3.2 t-NFP 改性措施

对于 t-NFP 的合成,目前只能采用 LiFePO_4 置换法。t-NFP 拥有与 LiFePO_4 相似的橄榄石结构,因此具有较为优异的电化学活性。然而,目前仍存在界面阻抗大、电导率低和钠离子嵌入/脱出引起的体积膨胀大等问题。但由于其独特的合成方法,无法与 m-NFP 一样,进行表面碳包覆处理。因此,研究者们另辟蹊径,采用导电聚合物、金属或金属氧化物涂层来解决以及金属离子掺杂来解决当前问题。

(1) 表面改性

以导电聚合物作为包覆物质,可以覆盖整个 t-NFP 颗粒并形成核壳结构,有效解决了因不能完全均匀的包覆颗粒而出现的导电网络缺陷问题。因而有效提高了 t-NFP 的导电性。Ali 等^[24] 采用聚噻吩 (PTh) 作为包覆层对 t-NFP 表面进行改性:在 FePO_4 钠化前使用 5% (质量分数,下同) PTh 进行原位聚合,得到厚度为 5~12 nm 的 PTh 包覆层,其中 t-NFP 材料含量约为 2%。该电极获得了高达 $141.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次放电比容量和 99% 的库仑效率。PTh 包覆的多孔结构有利于电解质向电极材料中的扩散,并在循环过程中充当缓冲层,以减小 Na 离子嵌入/脱出过程中的大体积变化。其在 100 次循环后表现出 93% 的容量保持率,并且在长循环期间一直保持大于 98% 的高库仑效率。此外,PTh 包覆电极的电荷转移阻抗 R_{ct} 仅为 58.5Ω ,相对于未包覆电极的 212.2Ω 而言,电导率有明显的提升。因此,对 t-NFP 进行导电聚合物包覆能有效提升导电性、改善可逆容量和增强机械柔韧性,为实现高性能的钠离子电池奠定基础。

金属或金属氧化物包覆也是 t-NFP 表面改性的常用方法。Jeong 等^[52] 通过置换法使用 NH_4F 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,成功在 LiFePO_4 表面包覆了厚度为 10 nm 的 AlF_3 层。结果表明,含 0.5% AlF_3 包覆层的 t-NFP 首次放电比容量为 $83.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,高于无包覆层样品 ($76.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。且在循环 50 次后, AlF_3 包覆的 t-NFP 放电比容量为 $55.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,明显高于无

包覆层样品 ($40.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。证明 t-NFP 的表面包覆处理可以有效提高其电化学性能。

(2) 金属离子掺杂

除了上述表面改性外,对 t-NFP 进行金属离子掺杂不仅可以提高其电导率,还能降低钠离子嵌入/脱出过程中体积变化,从而提高 t-NFP 的循环稳定性^[53]。Wang 等^[54] 发现用 Li 取代部分 Na 可以稳定橄榄石结构,因此成功通过置换法获得一种掺锂橄榄石型化合物 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{FePO}_4$,从而有效提高了 t-NFP 材料的热力学稳定性。Henriksen 等^[55] 先后采用球磨和热处理制备了 Mn 掺杂的 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$,再经过置换法得到 $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$,其中性能表现最佳的材料为 $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$,在 1/9 C 下分别表现出 $143.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $139.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 可逆容量。此外,Mn 离子的引入有效减小该材料充放电过程中的体积变化。

4 结束语

LiFePO_4 在商业化锂离子电池中的成功应用,让人对更不受资源限制的磷酸铁钠材料寄予厚望,然而,磷酸铁钠材料的电化学性能却不尽如人意,尚有诸多关键问题需要解决。

(1)m-NFP 正极材料。纵观当前较为成熟的锂离子电池正极材料产业化制备方法,高温固相法仍具有实际应用价值,通过优化原材料及配比,合理调控热处理温度,以简单、高效、绿色的合成路径制备出 m-NFP,再通过相关非晶态转变技术,辅以材料纳米化结合碳包覆工艺,进而实现 m-NFP 由电化学惰性材料变成电化学活性材料。然而,非晶态 NFP 材料在长期充放电循环过程中是否能一直保持非晶态,尚无数据支撑,值得进一步探究。

(2)t-NFP 正极材料。由于目前常规合成路径难以合成 t-NFP,未来需要机理研究结合计算机仿真技术,探索出简单并实用的制备方法,并结合表面改性以及掺杂等手段,改善反应动力学,进一步提高 t-NFP 的电化学性能。

参考文献

- [1] COSTA E, WELLS P, WANG L, et al. The electric vehicle and renewable energy: changes in boundary conditions that enhance business model innovations [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 333: 130034.
- [2] SRIDHAR S, SALKUTI S R. Development and future scope of renewable energy and energy storage systems [J]. *Smart Cities*, 2022, 5(2): 668-699.

- [3] TROTTA F, WANG G J, GUO Z, et al. A comparative techno-economic and lifecycle analysis of biomass-derived anode materials for lithium-and sodium-ion batteries [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(6): 2200047.
- [4] RAMESH A, TRIPATHI A, BALAYA P. A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(2): 913-923.
- [5] 张福明,王静,张鹏,等.有机电解液在钠离子电池中的研究进展[J].*材料工程*,2021,49(1):11-22.
ZHANG F M, WANG J, ZHANG P, et al. Research progress of organic electrolytes in sodium ion batteries [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021,49 (1): 11-22.
- [6] CHEN T, OUYANG B, FAN X, et al. Oxide cathodes for sodium-ion batteries: designs, challenges, and perspectives [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(2): 170-199.
- [7] YI Z, FU J, MU Z, et al. LiFePO_4/C /graphene composite and in situ prepared NaFePO_4/C /graphene composite as high-performance cathode materials for electrochemical energy storage [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34(6): 469.
- [8] ZHAO L N, ZHANG T, ZHAO H L, et al. Polyanion-type electrode materials for advanced sodium-ion batteries [J]. *Materials Today Nano*, 2020, 10: 100072.
- [9] HE L, LI H, GE X, et al. Iron-phosphate-based cathode materials for cost-effective sodium-ion batteries: development, challenges, and prospects[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9 (20): 2200515.
- [10] 何仁杰,李书萍,王许敏,等.锂离子电池厚电极结构设计的研究进展[J].*材料工程*,2022,50(10):38-54.
HE R J, LI S P, WANG X M, et al. Research progress of lithium-ion batteries thick-electrode architectural design [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022,50(10):38-54.
- [11] SHARMA M, MURUGAVEL S, KAGHAZCHI P. Polaron transport mechanism in maricite NaFePO_4 : a combined experimental and simulation study [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 469: 228348.
- [12] ZHENG M, BAI Z, HE Y W, et al. Anionic redox processes in maricite-and triphylite- NaFePO_4 of sodium-ion batteries [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(10): 5192-5201.
- [13] JIN T, LI H, ZHU K, et al. Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (8): 2342-2377.
- [14] BORISOV S V, PERVUKHINA N V, MAGARILL S A. Crystallographic analysis and structural features of honeycomb cation frameworks in $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaFePO_4 , and LiVOPO_4 structures[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2023,64(7):1283-1295.
- [15] KANWADE A, GUPTA S, KANKANE A, et al. Phosphate-based cathode materials to boost the electrochemical performance of sodium-ion batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6 (13): 3114-3147.
- [16] WALCZAK K, KULKA A, GEDZIOROWSKI B, et al. Surface investigation of chemically delithiated FePO_4 as a cathode material for sodium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 319: 186-193.
- [17] XIONG F, AN Q, XIA L, et al. Revealing the atomistic origin of the disorder-enhanced Na-storage performance in NaFePO_4 battery cathode[J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 608-615.
- [18] BERLANGA C, MONTEERRUBIO I, ARMAND M, et al. Cost-effective synthesis of triphylite- NaFePO_4 cathode: a zero-waste process [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(2): 725-730.
- [19] SAUREL D, GALCERAN M, REYNAUD M, et al. Rate dependence of the reaction mechanism in olivine NaFePO_4 Na-ion cathode material [J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(10): 3258-3265.
- [20] CASAS-CABANAS M, RODDATIS V V, SAUREL D, et al. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 - NaFePO_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (34): 17421-17423.
- [21] WILSON G, ZILINSKAITE S, UNKA S, et al. Establishing operando diffraction capability through the study of Li-ion (de) intercalation in LiFePO_4 [J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 174-179.
- [22] ZHU Y, XU Y, LIU Y, et al. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 780-787.
- [23] JANZEN M, KRAMER D, MÖNIG R. Switching from lithium to sodium-an operando investigation of an FePO_4 electrode by mechanical measurements and electron microscopy[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(6): 2000867.
- [24] ALI G, LEE J H, SUSANTO D, et al. Polythiophene-wrapped olivine NaFePO_4 as a cathode for Na-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15422-15429.
- [25] LE PAGE Y, DONNAY G. The crystal structure of the new mineral maricite, NaFePO_4 [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1977, 15(4): 518-521.
- [26] MOREAU P, GUYOMARD D, GAUBICHER J, et al. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(14): 4126-4128.
- [27] TANG W, SONG X, DU Y, et al. High-performance NaFePO_4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(13): 4882-4892.
- [28] YANG Z, LI Y, MA P. Impact of sintering temperature on H_2TiO_3 lithium-ion sieves synthesised *via* the solid-phase method [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(29): 23128-23136.
- [29] ZHAO L, ZHOU D, HUANG W, et al. Electrochemical performances of maricite NaFePO_4/C as cathode material for sodium-ion and lithium-ion batteries[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2017, 12 (4): 3153-3165.
- [30] HWANG J, MATSUMOTO K, ORIKASA Y, et al. Crystal-line maricite NaFePO_4 as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 377: 80-86.
- [31] KARTHIK M, SATHISHKUMAR S, BOOPATHIRAJA R,

- et al. Design and fabrication of $\text{NaFePO}_4/\text{MWCNTs}$ hybrid electrode material for sodium-ion battery[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(23): 21792-21801.
- [32] XU Y, DAI R, WANG X, et al. High-performance triphylite- NaFePO_4 synthesized by solvothermal sodium insertion process for sodium-ion batteries [J]. *Chemical Physics Letters*, 2024, 834: 140983.
- [33] BERLANGA C, SOUGRATI M T, FERNANDEZ-ROPERO A J, et al. Unravelling the electrochemical activation and the reaction mechanism of maricite- NaFePO_4 using multimodal operando techniques[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(38): 20506-20517.
- [34] YADAV S N, RAJOBA S J, KALUBARME R S, et al. Solution combustion synthesis of NaFePO_4 and its electrochemical performance[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2021, 69: 134-142.
- [35] WANG D, CAI P, ZOU G Q, et al. Ultra-stable carbon-coated sodium vanadium phosphate as cathode material for sodium-ion battery[J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 115-124.
- [36] CONTI D M, URRU C, BRUNI G, et al. High C-rate performant electrospun LiFePO_4 /carbon nanofiber self-standing cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Electrochem*, 2024, 5 (2): 223-242.
- [37] LIU-THÉATO X, INDRIS S, HUA W, et al. Self-standing, collector-free maricite NaFePO_4 /carbon nanofiber cathode endowed with increasing electrochemical Activity[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(22): 18768-18777.
- [38] 刘雯雯,周健,文小强,等.喷雾干燥-低温烧结的 NaFePO_4 制备及其电化学性能[J].*矿冶工程*,2017,37(6):117-120.
- LIU W W, ZHOU J, WEN X Q, et al. Preparation of NaFePO_4 by spray drying low-temperature sintering and its electrochemical properties [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37 (6): 117-120
- [39] SAVEETHA S, VIJAYALAKSHMI K, Optimization of NaFePO_4 nanoparticles act as cathode in sodium-ion batteries[J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2022, 60(7): 572-575.
- [40] WAZEER W, NABIL M M, FETEHA M, et al. Ultra-fast green microwave assisted synthesis of NaFePO_4 -C nanocomposites for sodium ion batteries and supercapacitors[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 16307.
- [41] HIRATSUKA M, HONMA T, KOMATSUASTU T. Vitrification of maricite NaFePO_4 crystal by laser irradiation and enhanced sodium ion battery performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 160928.
- [42] BONG J H, ADAMS S. Molecular dynamics simulations of amorphous NaFePO_4 as an Na-ion battery cathode material [J]. *Functional Materials Letters*, 2021, 14(3): 2141006.
- [43] LIU Y, ZHANG N, WANG F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite NaFePO_4 toward high-performance cathode for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(30): 1801917.
- [44] MA X, XIA J, WU X, et al. Remarkable enhancement in the electrochemical activity of maricite NaFePO_4 on high-surface-area carbon cloth for sodium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2019, 146: 78-87.
- [45] LIU B, ZHANG Q, LI L, et al. Achieving highly electrochemically active maricite NaFePO_4 with ultrafine NaFePO_4/C subunits for high rate and low temperature sodium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126689.
- [46] GUO Z, YAO X, TIAN H, et al. Effect of Zn-doping on the electrochemical performance of NaFePO_4/C cathode material for lithium ion battery [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16(7): 210758.
- [47] WANG D, WU Y, LV J, et al. Carbon encapsulated maricite NaFePO_4 nanoparticles as cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123957.
- [48] BOYADZHIEVA T, KOLEVA V, MARKOV P, et al. Iron oxidation to amplify the Na and Li storage capacities of nano-sized maricite NaFePO_4 [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50 (45): 16548-16561.
- [49] XU S, YUAN J, MA D, et al. Hollow spherical $\text{Na}_{3.95}\text{Fe}_{2.95}\text{V}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ suppressing inactive maricite- NaFePO_4 with ultrahigh dynamics performance[J].*Nano Energy*,2024, 132: 110404.
- [50] REN W, QIN M, ZHOU Y, et al. Electrospun $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ nanofibers as free-standing cathodes for ultralong-life and high-rate sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 54: 776-783.
- [51] ZHU X, MOCHIKU T, FUJII H, et al. A new sodium iron phosphate as a stable high-rate cathode material for sodium ion batteries[J]. *Nano Research*, 2018, 11(12): 6197-6205.
- [52] JEONG S, KIM B H, PARK Y D, et al. Artificially coated NaFePO_4 for aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 720-726.
- [53] SHIN M R, SON J T. Shape-control of a 0D/1D $\text{NaFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ nano-complex by electrospinning [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2018, 72(6): 703-708.
- [54] WANG R, WU S, ZHANG F, et al. Stabilizing the crystal structures of NaFePO_4 with Li substitutions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(25): 13975-13980.
- [55] HENRIKSEN C, MATHIESEN J K, CHIANG Y M, et al. Reducing transformation strains during Na intercalation in olivine FePO_4 cathodes by Mn substitution[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8060-8067.

基金项目:安徽省科技重大专项项目(2021e03020001);安徽省质检院新能源汽车高压零部件检验检测公共服务平台项目(2021-445)

收稿日期:2023-04-12;录用日期:2023-07-20

通讯作者:杨续来(1983—),男,教授,博士,研究方向为电化学储能电池技术,联系地址:安徽省合肥市经开区锦绣大道99号合肥大学(230601),E-mail: yangxl@hfuu.edu.cn;黄倩(1986—),女,高级工程师,硕士,研究方向为锂离子电池关键材料,联系地址:北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号国联汽车动力电池研究院有限责任公司(101407),E-mail: huangqian@glabat.com

(本文责编:解 宏)

引用格式:李文俊,徐喜连,李万瑞,等.缺陷工程增强钒基氧化物储锌性能的研究进展[J].材料工程,2025,53(7):162-173.

LI Wenjun, XU Xilian, LI Wanrui, et al. Research progress in defect engineering to enhance zinc storage properties of vanadium-based oxides[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 162-173.

缺陷工程增强钒基氧化物储锌性能的研究进展

Research progress in defect engineering to enhance zinc storage properties of vanadium-based oxides

李文俊,徐喜连*,李万瑞,郑金帅,路胜利*

(浙江科技大学 生物与化学工程学院,杭州 310023)

LI Wenjun, XU Xilian*, LI Wanrui, ZHENG Jinshuai, LU Shengli*

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

摘要:水系锌离子电池(aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)由于其高安全性、高理论比容量、低成本、制作简单等特点已经成为一种极具竞争力和发展前景的新型储能技术。近年来,钒基氧化物材料因其理论容量高、价态多样、电化学活性高等优点,已经被广泛用作AZIBs的正极材料。然而,电子导电性低、结构不稳定、动力学缓慢和储能机理复杂等问题,阻碍其在AZIBs中的进一步发展和应用。随着电极材料的不断优化和电极反应机理的深入探索,研究者发现,利用缺陷工程策略可以有效缓解上述问题,提升钒基氧化物正极材料的电化学性能。本文综述了钒基氧化物的储锌机理,探讨缺陷工程策略应用于水系锌离子电池钒基氧化物正极材料的研究进展,对该策略提升其储锌性能的原因进行讨论和总结,并对缺陷工程未来的研究方向进行展望,旨在促进高性能锌离子电池的发展和实际应用。

关键词:水系锌离子电池;钒基氧化物;储能机理;缺陷工程

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000553

中图分类号: TM91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0162-12

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have emerged as a highly competitive and promising new energy storage technology due to their high safety, high theoretical specific capacity, low cost, and simple fabrication process. In recent years, vanadium-based oxide materials have been widely used as cathode materials for AZIBs due to their high theoretical capacity, diverse valence states, and high electrochemical activity. However, challenges such as low electronic conductivity, structural instability, slow kinetics, and complex energy storage mechanisms hinder their further development and application in AZIBs. Recently, with the continuous optimization of electrode materials and the in-depth exploration of electrode reaction mechanisms, researchers discover that defect engineering strategies can effectively address these issues and enhance the electrochemical performance of vanadium-based oxide cathode materials. This review summarizes the zinc storage mechanisms of vanadium-based oxides, explores the research progress of applying defect engineering strategies to vanadium-based oxide cathode materials in aqueous zinc-ion batteries, discusses and summarizes the reasons for the improvement in zinc storage performance, and provides prospects for future research directions in defect engineering. The aim is to promote the development and practical application of high-performance zinc-ion batteries.

Key words: aqueous zinc-ion battery; vanadium-based oxide; energy storage mechanism; defect engineering

随着化石能源的不断消耗,人们对可再生能源的需求越来越大,风能、太阳能、潮汐能等可再生能源已相继被开发^[1-2]。但这些可再生能源受气候、位置等自

然条件制约,存在间歇性和随机性,为稳定的管理和安全的能源供应和使用带来了很大挑战,因此,对于新型能源技术的开发和研究迫在眉睫^[3-4]。当前的能

源市场中,锂离子电池(lithium ion battery, LIB)以其出色的能量密度和较长的使用寿命,在新能源汽车、可穿戴电子设备、医疗器械等领域占据了主导地位^[5-6]。但是锂的成本高、资源有限,有机电解质有毒易燃等问题,限制了锂离子电池在大规模储能领域的进一步发展^[7-9]。与有机电解质相比,水系电解质具有离子电导率高、安全性高、价格低廉、封装简单等优点,已经被应用于 Na^+ 、 K^+ 及 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 等多价二次电池体系^[10-13]。在这些水系可充电电池中,水系锌离子电池(Aqueous zinc-ion batteries, AZIBs)因其理论比容量高($820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $5855 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)、氧化还原电位低(-0.763 V vs. 标准氢电极)、成本低等优势,被认为是大规模储能最有潜力的候选者^[14-15]。

AZIBs的研究可追溯到1860年的碱性 $\text{Zn} // \text{MnO}_2$ 一次电池,因其不可逆而后发展出二次碱性锌电池,但是锌在碱性电解质中存在腐蚀、枝晶生长和副反应等问题,严重限制了其广泛应用。1986年,Yamamoto等^[16]用温和的硫酸锌电解质代替碱性电解质,实现了更高容量和更好可逆性的可充电水系 $\text{Zn} // \text{MnO}_2$ 电池,然而由于该电池的机理不甚清晰,故未得到很好发展。直到2012年,Wei等^[17]以 $\alpha\text{-MnO}_2$ 正极和 ZnSO_4 水系电解质构建二次锌电池,并揭示该电池存在 Zn^{2+} 嵌入/脱出机理,才再次开启了AZIBs的发展道路。随后,锰/钒基氧化物等正极被相继开发,锌负极和电解液的改性也不断发展,AZIBs的开发取得很大成功。对于水系锌离子电池正极材料,近年来的研究主要集中在锰基材料^[18]、钒基材料^[19]、普鲁士蓝及其类似物^[20]以及一些导电聚合物^[21]。其中,锰基材料来源广泛,且具有高的放电比容量($\approx 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但在循环过程中不可逆相变和锰的溶解导致其倍率和循环性能不佳^[22];普鲁士蓝及其类似物具有开放的框架结构有利于离子扩散且放电电压相对较高($\approx 1.7 \text{ V}$),但比容量较低($< 100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[23];导电聚合物具有 $\approx 1 \text{ V}$ 的工作电压和软晶体结构,但溶液浸润性较差。相比之下,钒基材料,特别是钒基氧化物由于其丰富的储量和多样的价态以及较高的理论容量和倍率性能而受到广泛关注^[24]。但钒基氧化物仍存在一些挑战,比如储能机制复杂且存在争议,电压平台低以及由于导电性低、储能位点少、动力学缓慢、结构不稳定等导致不尽人意的储锌性能^[25],严重限制其在锌离子电池中的发展。

为获得性能优异的水系锌离子电池钒基氧化物正极,研究者探究钒基氧化物的储能机理并开发很多改性策略,例如电极结构的设计^[26]、缺陷的构筑^[27]以及电解质的优化^[28]。其中,在材料制备过程中引入缺

陷(如氧缺陷、阳离子空位、离子掺杂)的方法简单高效,且在优化电子结构、增加活性位点,提升反应动力学和结构稳定性等方面效果显著。本文首先阐述当前钒基氧化物正极的储能机理,随后总结近年来利用缺陷工程策略改性钒基氧化物正极材料的研究进展,并分析、概括该策略提升性能的机制(图1),最后对该策略的局限性及未来的发展方向进行展望。

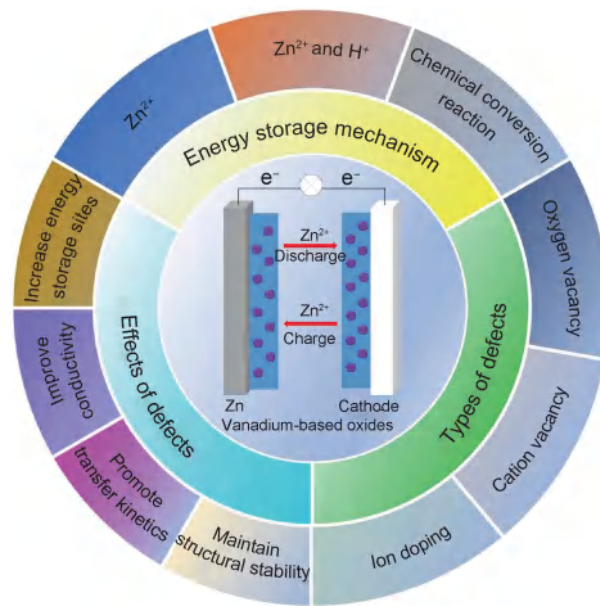


图1 钒基氧化物的储能机理、缺陷类型及其对储锌性能影响的总结

Fig. 1 Summary of energy storage mechanism and defect types of vanadium-based oxides and their effects on zinc storage performance

1 储能机理

虽然各种正极材料和电池系统已经被广泛研究,但其储能机理仍不明确且存在争议。就水系锌离子电池而言,钒基氧化物除了典型的 Zn^{2+} 插层化学反应外,其他有利于锌离子储存的反应机制也得到了证实(图2(a)~(c)),如质子共嵌入、化学转化反应,对这些电化学反应机理的深入理解对于设计高性能锌离子电池具有重要的指导意义。基于此,将目前钒基氧化物的电化学反应机理总结为以下三类进行阐述:(1) Zn^{2+} 嵌入/脱出机理;(2) $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 共嵌入/脱出机理;(3)化学转化机理。

1.1 Zn^{2+} 嵌入/脱出机理

钒基氧化物材料通常具有开放式结构(隧道、层状等),其较大的空隙有助于 Zn^{2+} 在放电/充电过程中可逆的嵌入/脱出。 Zn^{2+} 嵌入/脱出机制是一种相对传统和直接的“摇椅”式储能形式。例如,Chen等^[29]通过水热法合成 VO_2 纳米棒,组装的 $\text{Zn} // \text{VO}_2$ 电池就是该

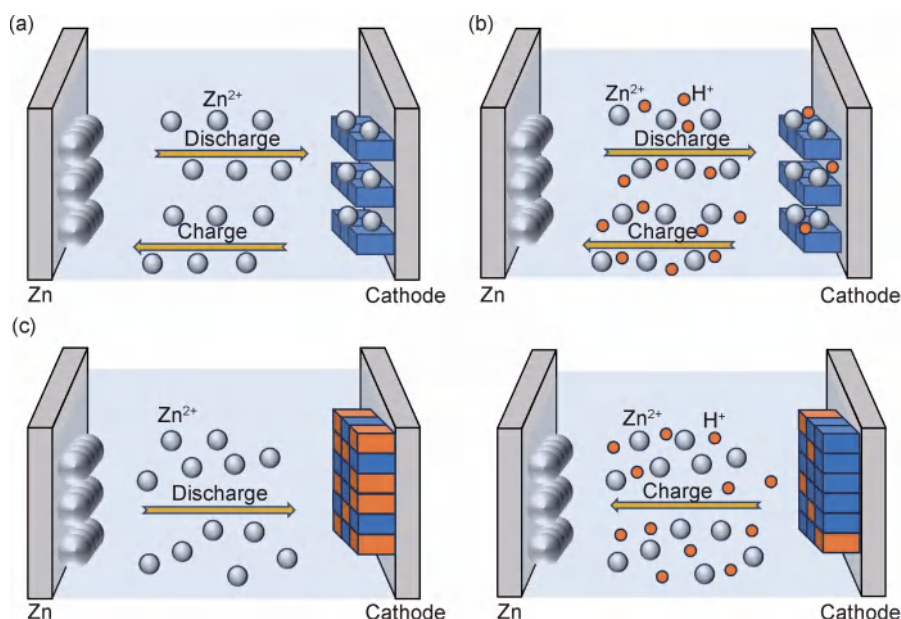


图2 钒基氧化物正极的储能机理示意图

(a) Zn^{2+} 嵌入/脱出; (b) $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 共嵌入/脱出; (c) 化学转化

Fig. 2 Schematic illustrations of energy storage mechanisms of vanadium-based oxide cathode

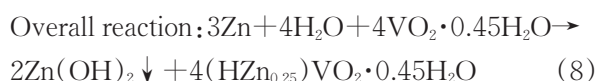
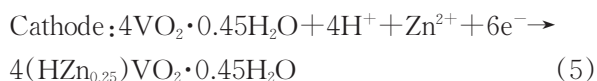
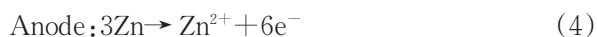
(a) Zn^{2+} insertion/extraction; (b) $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ co-insertion/extraction; (c) chemical conversion reaction

储能机理(图2(a)),反应方程如下:



1.2 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 共嵌入/脱出机理

AZIBs的电解液主要由 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 等无机锌盐溶液组成,通常呈弱酸性,说明在这些无机锌盐溶液中,除 Zn^{2+} 外,还存在大量的 H^+ 。 H^+ 较低的电荷价态和较小的体积使其具有较高的扩散动力学,故在 Zn^{2+} 嵌入/脱出过程中会伴随着 H^+ 的嵌入/脱出。 H^+ 的嵌入有利于进一步提高电池容量,且嵌入/脱出过程引起的晶格畸变比 Zn^{2+} 小,故对正极材料的晶体结构影响较小。但 H^+ 的嵌入难以直接证明,故目前研究者大都通过原位或非原位XRD或XPS表征放电过程中 $\text{Zn}_x(\text{CF}_3\text{SO}_3)_y(\text{OH})_{2x-y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等的出现,间接证明 H^+ 嵌入的存在。如,Zhu等^[30]通过水热法制备了水合 $\text{VO}_2 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 纳米棒。以其为正极组装了 $\text{VO}_2 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{Zn}$ 电池,并通过多种原位和非原位的方法证明了其储能机理为可逆的 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 共嵌入/脱出机理(图2(b)),并报道了 $\text{VO}_2 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ 正极与锌箔负极之间的可逆电化学反应。具体反应机理如下:



1.3 化学转化机理

与传统机制相比,化学转化机制是在充放电过程中通过相变将一种前体物质转换成另一种物质,该过程主要发生在充放电的第一个循环,随后以新物质进行 Zn^{2+} 嵌入/脱出(图2(c))。例如,Wang等^[31]通过无模板溶剂热法和高温焙烧处理成功制备 $\text{V}_2\text{O}_3@\text{C}$ 微球。 V_2O_3 的隧道结构在第一次充电过程中经历完全的相变,形成层状、无定形和氧缺陷的 $\text{Zn}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_{5-m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,随后的循环以该层状材料进行可逆地 Zn^{2+} 嵌入/脱出。由于其独特的结构优势,该电极表现出卓越的循环性能(在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下经过150次循环后,显示出高达 $602 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量)。化学转化机理对于提升电化学反应动力学过程至关重要,基于化学转化机理的钒基氧化物有很多,包括 VO_2 -石墨烯($\text{VO}_2\text{-rG}$)^[32], $\text{VO}_2(\text{B})$ ^[33]和 $\text{V}_6\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[34]等。

2 钒基氧化物的缺陷工程

钒的电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^34\text{s}^2$,故钒具有丰富的价态,可以形成多种钒基氧化物。在储能领域最常见的钒的价态是+5、+4、+3,形成单一氧化态的钒氧化

物,如 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 ,也可以形成混合氧化态的钒基氧化物,如 V_6O_{13} ^[35]。不同的氧化态呈现出不同氧配位,从而形成八面体、五角双锥体、方形金字塔和四面体共角、共边或共面的晶体结构。如, VO_2 具有四斜晶系 $\text{VO}_2(\text{A})$ 、单斜晶系 $\text{VO}_2(\text{B}、\text{D}、\text{M})$ 和金红石型 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的多种晶体骨架^[36]; V_2O_3 是具有刚玉结构的六方晶体,氧原子紧密排列成六边形,钒原子占据八面体间隙的 $2/3$,两个常见的 VO_6 八面体与相邻的八面体共享边缘,从而形成类似隧道的三维结构^[37]; V_2O_5 的钒原子与五个氧原子结合,构成规则的层状金字塔结构^[38]; V_6O_{13} 具有类钙钛矿框架结构,由扭曲的 VO_6 八面体组成^[39]。多样的晶体结构赋予钒基氧化物

不同的物理化学性质。自 20 世纪 90 年代, V_2O_5 的储锌性能被证实,各种钒基氧化物用于锌离子电池的研究层出不穷。但充放电过程中锌离子反复嵌入/脱出引起结构塌陷,导致电池电化学性能始终不佳。2016 年,Pan 等^[40]发现在锰氧化物中引入缺陷能够显著提高锌离子电池的电化学性能,这为缺陷工程在水系锌离子电池中的应用开辟了道路^[41-42]。随后,缺陷工程被广泛用于 AZIBs 正极材料的改性。其中,以空位和掺杂为代表的缺陷工程应用最为广泛。在本节中,我们将探讨 AZIBs 用钒基氧化物正极材料中常见缺陷的类型,包括氧缺陷、阳离子空位、离子掺杂,并总结不同缺陷对钒基氧化物储锌性能的影响(表 1^[43-53])

表 1 一些典型缺陷类型改性的钒基氧化物及其储锌性能

Table 1 Vanadium-based oxides modified with some typical defect types and their zinc storage properties

Cathode	Defect type	Voltage/V	Capacity/(mAh·g ⁻¹)	Cycle stability	Ref.
$\text{O}_d\text{-V}_2\text{O}_5$	O vacancies	0.1-1.6	406 (0.1 A·g ⁻¹)	90% after 1000 cycles (2 A·g ⁻¹)	[43]
$\text{V}_o\text{-VO}_2(\text{B})$		0.3-1.5	375 (0.1 A·g ⁻¹)	85% after 2000 cycles (5 A·g ⁻¹)	[44]
$\text{O}_d\text{-VO}$		0.2-1.5	410 (0.2 A·g ⁻¹)	86% after 2000 cycles (2 A·g ⁻¹)	[45]
CVO_x		0.2-1.6	471 (0.83 A·g ⁻¹)	82% after 400 cycles (2 A·g ⁻¹)	[46]
$\text{Fec/O}_d\text{-VO}$		0.2-1.6	411 (0.5 A·g ⁻¹)	86% after 3000 cycles (20 A·g ⁻¹)	[47]
Defect-rich V_2O_3	Cation vacancies	0.2-1.6	328 (0.8 A·g ⁻¹)	97% after 800 cycles (51.2 A·g ⁻¹)	[48]
$\text{Zn}_{0.3}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_4\text{O}_{10} \cdot 0.91\text{H}_2\text{O}$		0.1-1.9	461 (0.1 A·g ⁻¹)	90% after 3500 cycles (2 A·g ⁻¹)	[49]
$\text{HV}_6\text{O}_{13} \cdot 0.04\text{Al}$	Ions doping	0.2-1.4	243 (10 A·g ⁻¹)	100% after 1000 cycles (10 A·g ⁻¹)	[50]
FeVO		0.2-1.6	276 (0.2 A·g ⁻¹)	94% after 3000 cycles (0.5 A·g ⁻¹)	[51]
$(\text{NH}_4)_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		0.3-1.6	372 (0.1 A·g ⁻¹)	80% after 2000 cycles (5 A·g ⁻¹)	[52]
$\text{NaCa}_{0.6}\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0.4-1.5	347 (0.1 A·g ⁻¹)	83% after 1000 cycles (5 A·g ⁻¹)	[53]

2.1 缺陷的类型

2.1.1 氧缺陷

氧缺陷是氧原子从氧化物晶格中逃逸而形成的结构缺陷,在能源存储系统中扮演着重要角色。氧缺陷的引入能够显著优化材料的离子和电子传输特性,增强其导电性和稳定性,从而提高电池的储能能力,包括比容量、功率密度、能量密度和循环寿命^[54]。氧缺陷的形成主要通过热还原处理来实现。如,Qi 等^[43]以 NaBH_4 为还原剂,在 N_2 气氛下热处理预制备的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{p-V}_2\text{O}_5)$ 获得了含氧缺陷 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{O}_d\text{-V}_2\text{O}_5)$ 正极。由于与二价 Zn^{2+} 具有强静电作用的带负电的氧原子从 V_2O_5 晶格中被部分移除,层间间距扩大,促进 Zn^{2+} 的释放/储存和高可逆性(图 3(a)),从而提高 Zn^{2+} 的存储容量和循环性能。因此, $\text{O}_d\text{-V}_2\text{O}_5$ 正极展示出高的比容量和倍率性能,即在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的比容量达到 $406 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,即使电流密度增加至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 比容量仍能保持 $157 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而相应条件下 $\text{p-V}_2\text{O}_5$ 的比容量仅为 $307 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

同时, $\text{O}_d\text{-V}_2\text{O}_5$ 电极在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1000 次后仍能保持 $212 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,库仑效率接近 100%,容量保持率约为 90%,表现出优异的循环性能。

除了单纯的钒氧化物,氧缺陷策略也被引入钒酸盐类衍生物^[55]以提高其电化学性能。例如,Liang 等^[46]首先通过水热法制备 $\text{CaV}_3\text{O}_7(\text{CVO})$ 纳米带,然后通过 H_2 热还原获得含氧缺陷的 $\text{CaV}_3\text{O}_{7-x}(\text{CVO}_x)$ 纳米带。表征结果显示, CVO_x 相比于 CVO 样品,特征拉曼峰向更负的区域移动并变得更宽(图 3(b));电子顺磁共振谱(EPR,图 3(c))中氧缺陷的峰($g \approx 2.0$)显著增强;XPS 谱图中 V^{4+} 的比例增加, V^{5+} 比例减少,同时出现了较强氧缺陷的特征峰(图 3(d),(e))。上述结果证实,含氧缺陷的 CVO_x 被成功获得。由于氧缺陷的存在,提高材料的溶液浸润性、导电性、反应可逆性和结构稳定性,故 CVO_x 纳米带作为锌离子电池正极材料,展示出高的比容量($471.04 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.26 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$)、能量密度($363.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 $644.1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率密度

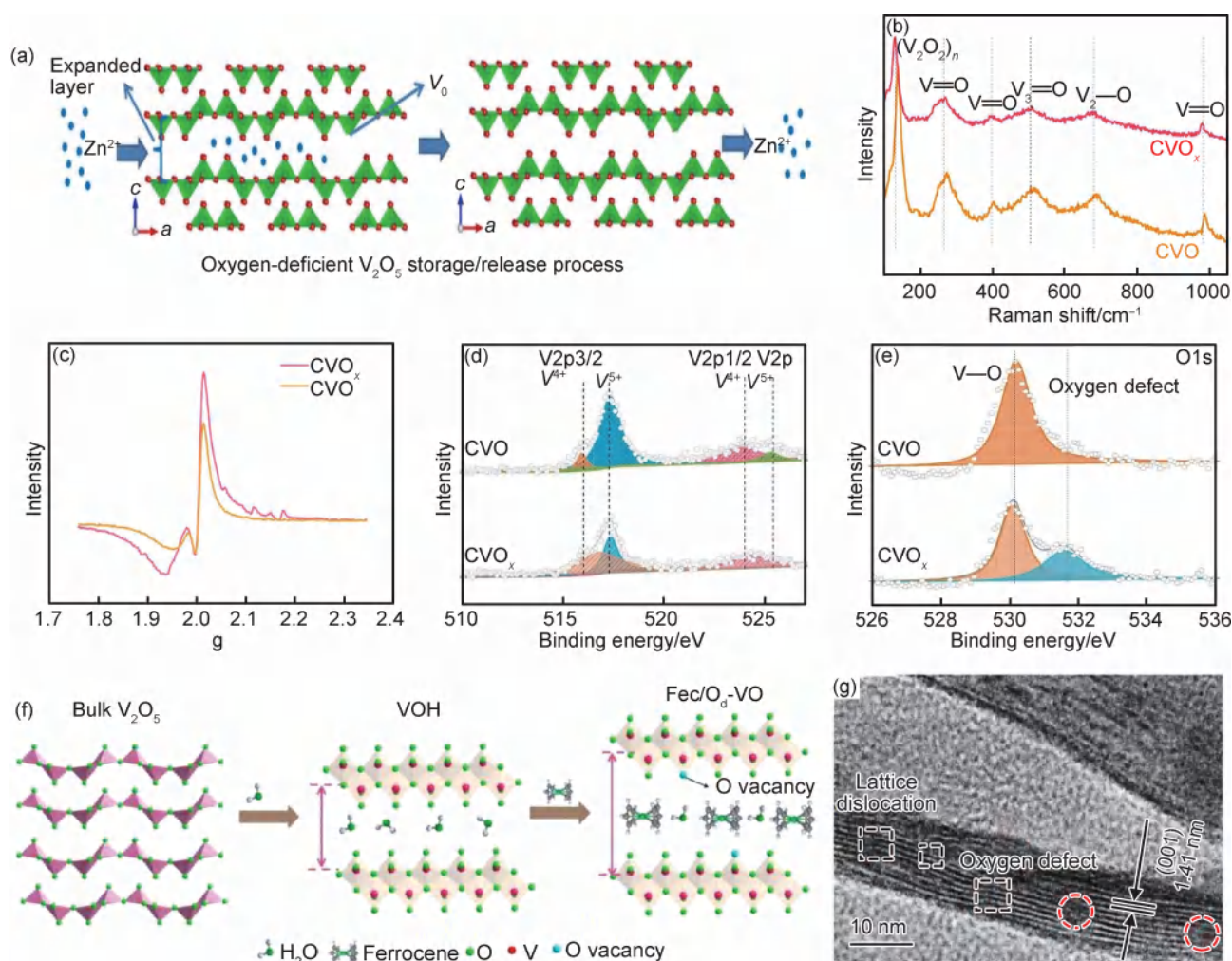


图3 钒基氧化物中的氧缺陷工程

(a) $\text{O}_\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ 结构的 Zn^{2+} 储存/释放示意图 (V_O 代表氧空位)^[43]; (b) CVO_x 和 CVO 拉曼光谱图; (c) CVO_x 和 CVO EPR 谱图;

(d) $\text{V}2\text{p}$ 高分辨 XPS 谱图; (e) $\text{O}1\text{s}$ 的高分辨 XPS 谱图^[46]; (f) $\text{Fec}/\text{O}_\delta\text{-VO}$ 复合材料的制备过程示意图; (g) HRTEM 图^[47]

Fig. 3 Oxygen defect engineering in vanadium based oxides

(a) schematic of Zn^{2+} storage/release from $\text{O}_\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ structure (V_O represents oxygen vacancy)^[43]; (b) CVO_x and CVO Raman spectra;

(c) CVO_x and CVO EPR spectra; (d) $\text{V}2\text{p}$ high-resolution XPS spectra; (e) high-resolution XPS spectra of $\text{O}1\text{s}$ ^[46];

(f) illustrations of preparation process of $\text{Fec}/\text{O}_\delta\text{-VO}$ composites; (g) HRTEM image^[47]

下)和循环稳定性(在 $3.7 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 400 次容量保持率高达 82%)。

除高温热还原外,具有还原性客体的引入可以实现常温下氧缺陷的构筑。如, Gong 等^[47]通过氧化还原插层法获得独特的有机金属(二茂铁)插层的水合氧化钒(VOH)复合材料($\text{Fec}/\text{O}_\delta\text{-VO}$, 图 3(f))。借助还原性二茂铁中心和 V^{5+} 离子之间的氧化还原反应,氧化的 Fec^+ 分子很容易在室温下被插入水合 VOH 中间层以补偿电荷产生氧空位和 V^{4+} , 同时引入大尺寸的有机金属可以作为支柱来扩大晶格间距(图 3(g))。上述结构优势能够提高电子传输的快速性,保持电荷平衡并增强结构的完整性,从而实现快速的离子动力学和可逆的锌离子存储。故 $\text{Fec}/\text{O}_\delta\text{-VO}$ 作为 AZIBs 的正

极,在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下的比容量高达 $314.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下循环 3000 次,比容量为 $170.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 展示出出色的长循环稳定性。

2.1.2 阳离子空位

金属氧化物的点阵结构由金属阳离子和氧阴离子按其化学式之比交互排列构成,如果氧化物中金属与氧的原子数目比小于其化学计量式之比,则在本应由金属离子占据的阵点上出现空位,即阳离子空位。阳离子空位可以削弱离子插层过程中的静电相互作用,同时也可以产生更多的活性位点,故在多价金属二次电池中引起了广泛关注^[56]。与氧缺陷不同的是,钒基氧化物中的阳离子空位的形成通常伴随客体物质的引入。例如, He 等^[49]采用两步水热法引入 Zn^{2+} 作

为预插层客体,制备具有大量阳离子空位的 $\text{Zn}_{0.3}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_4\text{O}_{10}\cdot 0.91\text{H}_2\text{O}$ (ZNV) 微球正极。预嵌入的 Zn^{2+} 、残余的 NH_4^+ 和结构水分子作为层间支柱,协同稳定 ZNV 的结构。同时,阳离子空位引起 O—O 静电排斥增加、结构水扩大了 ZNV 的层间距。这些结构特点可促进和稳定 Zn^{2+} 迁移,从而保证 ZNV 在室温和低温下都能保持良好的反应动力学(图 4(a))。因此, ZNV 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,显示出 $461.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电比容量,并且在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环 2000 次容量几乎没有衰减。此外,在 0 、 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度循环 3500 次后,容量保持率超过 90%。即使同样电流密度 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下循环 10000 次,仍能显示出高比容量和超过 81% 的容量保持率。Zhu 等^[57] 通过水热法制备具有钒空位的 V_2O_3 ($\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$, 图 4(b))。 V_d 团簇可以有效地削弱 Zn^{2+} 与 $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ 材料基体之间的强相互作用,使 Zn^{2+} 能够自由的嵌入和脱出。同时, Zn^{2+} 在第一次放电阶段,部分 Zn^{2+} 会铆接在 V_d 上,通过自我优化形成掺杂 Zn 的 $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$,随后 Zn^{2+} 在此结构基础上可逆地嵌入/脱出。因此,得益于 V_d 簇的作用, $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ 展示出超长循环稳定性,即在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 30000 次后容量保持率高达 81%(图 4(c))。

2.1.3 离子掺杂

与氧缺陷和阳离子空位类似,离子引入也可以有效调节钒基氧化物的晶体结构,从而改善 Zn^{2+} 储存性能。众所周知,电极材料的性能下降主要归因于 Zn^{2+} 与宿主之间的强静电相互作用和有限的 Zn^{2+} 扩散路径。在电化学反应过程中,具有较大尺寸的水合锌离子(0.47 nm)的扩散受到阻碍,导致电极材料发生严重的结构变形和不可逆反应,导致容量和循环稳定性差。预插层金属离子可以作为“支柱”,扩大钒氧化物的层间距,增加晶体结构的稳定性,优化材料的导电性,从而有助于 Zn^{2+} 的稳定嵌入和储能容量的提高^[58]。目前报道的预嵌入的金属离子包括 Na^+ 、 K^+ 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 等^[59]。Liu 等^[60] 通过一步溶剂热法将 K^+ 引入到 V_2O_5 电极层间,通过对其 XRD 特征峰的分析(图 4(d)),证明成功合成以 V_2O_5 为主体,同时含有少量 $\text{K}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ 的复合材料(KVO)。其中, K^+ 充当“支柱”,保持层状结构在循环过程中的稳定。同时,新形成的 $\text{K}_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ 相能有效抑制活性物质的溶解。由于两者的协同作用,该复合材料表现出高的比容量($479.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、循环稳定性(在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 100 次后容量保持率为 86.5%)和能量密度为 $350\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,功率密度为 $238\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与单价金属离子相比,多价金属离子的引入会产生很强的离子键,

抑制循环过程中的晶格畸变,进而提高循环稳定性。Wu 等^[51] 通过水热法制备 Fe 掺杂的氧化钒纳米带(FeVO),并实现 1.08 nm 的层间距。铁掺杂开辟快速的 Zn^{2+} 扩散通道,并稳定层状结构,故 FeVO 电极在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的条件下循环 300 次后比容量为 $236.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率高达 94.6%,而相同条件下,对样品(VO)和商用 V_2O_5 电极的容量保持率仅为 77.8% 和 58.9%。此外,单价和双价金属离子共掺杂有望借助彼此的特点,协同提高钒基氧化物储锌性能。例如,Feng 等^[61] 通过一步水热法将 K^+ 和 Mg^{2+} 同时插入到水合氧化钒(VOH)夹层中,合成了一种双金属离子插层正极材料(记作 KMgVOH)。 Mg^{2+} 的插层能够增加 VOH 的层间距,扩大离子扩散通道,提高比容量;而 K^+ 的插层则增强了 V-O 层之间的结合力和结构稳定性。对比原始 VOH 和单离子插层的样品,双离子插层大大提高材料的电化学性能(图 4(e))。

除了金属离子,向钒基氧化物中引入非金属阳离子也是稳定结构、延长寿命的方法之一。 NH_4^+ 是钒氧化物中常见的用于掺杂的非金属阳离子。如,Wu 等^[62] 在水热条件下将硫脲分解的铵离子插入 V_6O_{13} 中,成功制备铵插层 $\text{V}_6\text{O}_{13}\text{-NH}_4^+$ (VO-NH) 纳米片。 NH_4^+ 的氢键作用抑制 V_6O_{13} 层间 V—O 键的结构畸变,使结构更加稳定。同时,密度泛函理论(DFT)计算表明, NH_4^+ 的插入可以降低 VO-NH 的形成能(图 4(f)),提高循环稳定性。得益于这些优势, VO-NH 正极表现出高比容量(在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下比容量为 $426.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环寿命(在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 10000 次后容量保持率为 80.2%)。

除了阳离子,阴离子掺杂(如 N、P、S)也是提高钒基材料电化学性能的有效途径。研究表明,非金属杂原子能够改变晶体结构优化电子电导率,提高电极/电解质润湿性并促进离子转移能力^[63]。如,Hao 等^[64] 通过热氧化法制备的氮掺杂 VO_2 三维多孔纳米花结构(图 4(g))。N 掺杂改变 VO_2 的晶格结构进而提高其导电性,独特的介孔结构提供短的离子扩散路径,3D 多孔纳米花结构不仅提供更多的离子传输通道,而且在充放电过程中能够保持稳定。上述结构优势赋予该正极材料优异的倍率性能和循环稳定性,即在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $30\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 条件下的比容量分别为 $165.02\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $85\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 2200 和 9000 次循环后的容量保持率分别为 91.4% 和 99%。Wang 等^[65] 通过水热和煅烧的方法合成了类三明治结构的 S 掺杂 V_2O_5 /还原氧化石墨烯/S 掺杂 V_2O_5 复合材料(记作 $\text{S-V}_2\text{O}_5/\text{rGO}$)。还原氧化石墨烯和 S 掺杂提高了材料的电解质渗透性,促进了离子扩散和电子转移。因此,

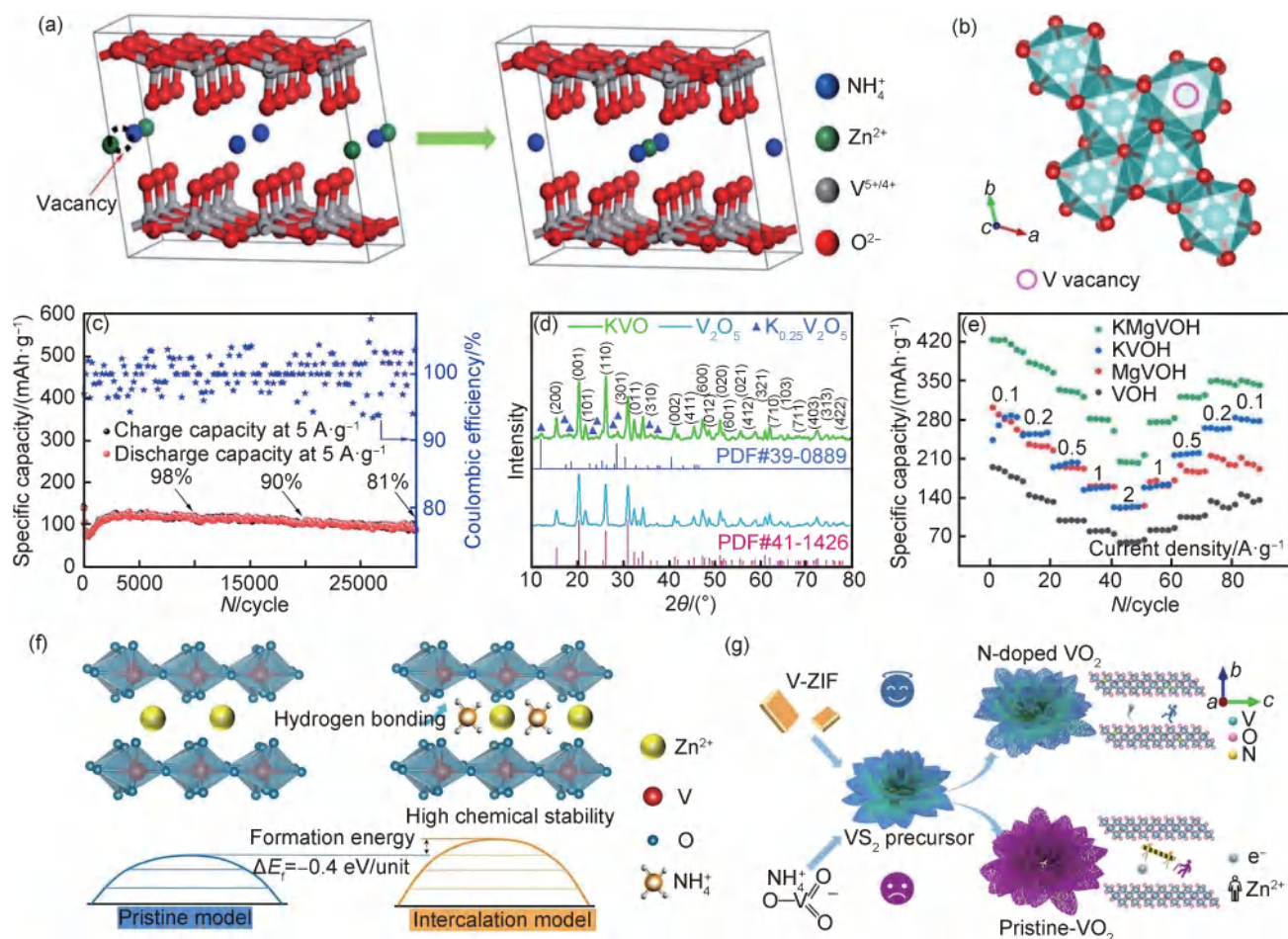


图4 钒基氧化物中的阳离子空位和离子掺杂工程

(a) Zn^{2+} 在ZNV中扩散的示意图,黑色虚线圆圈代表 NH_4^+ 空位^[49]; (b) $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ 沿 c 轴的结构示意图,红色和蓝色小球分别代表氧原子和V原子^[57]; (c) $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ 在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 循环性能^[57]; (d) KVO和 V_2O_5 的XRD图谱^[60]; (e) KMgVOH、KVOH、MgVOH和VOH的倍率^[61]; (f) VO和VO-NH的结构示意图及其形成能之差^[62]; (g) N掺杂 VO_2 三维多孔纳米花结构示意图^[64]

Fig. 4 Cationic vacancy and ion doping engineering in vanadium based oxides

(a) schematic illustration of Zn^{2+} diffusion in the ZNV, the black dotted circle represents NH_4^+ vacancy^[49]; (b) schematic illustration of $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ structure along the c -axis, the red and blue spheres represent O and V atoms, respectively^[57]; (c) cycle performance of $\text{V}_d\text{-V}_2\text{O}_3$ at $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[57]; (d) XRD patterns of KVO and V_2O_5 ^[60]; (e) rate performance of KMgVOH, KVOH, MgVOH and VOH^[61]; (f) diagrammatic sketch of structure of VO and VO-NH and difference in formation-energy between them^[62]; (g) schematic illustration of N-doped VO_2 three-dimensional porous nanoflower structure^[64]

S- V_2O_5 /rGO复合材料在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的容量高达 $610 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环1000次后容量仍保持在 $251 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表现出优异的循环稳定性和倍率容量。

2.2 缺陷工程对锌离子储存能力的影响

综上所述,缺陷工程对AZIBs正极材料的电化学性能具有显著影响。当前,钒基氧化物作为AZIBs正极材料,在电导率、存储位点、扩散动力学和结构稳定性等方面存在诸多挑战^[66],这些问题严重限制了其在实际应用中的性能表现。本节将缺陷工程策略如何从以上四方面提升锌离子储存能力进行系统分析和总结,旨在为未来钒基氧化物正极材料的设计和优化

提供理论指导和实验参考,以推动水系锌离子电池的进一步发展和实际应用。

2.2.1 提高导电性

低电导率一直是制约钒基氧化物性能提升的关键问题之一。研究表明,缺陷工程能够有效调控材料的电子结构,增加载流子浓度,从而改善电荷传输性能,提升材料的整体导电性。Zhang等^[67]通过低温 NH_3 处理,在氧化钒中同时引入N掺杂和氧缺陷(N-(Zn,en)VO)。态密度(DOS)的结果表明,价带和导带主要由 V_{3d} 和 O_{2p} 轨道组成,且相较于(Zn,en) V_7O_{16} (0.83 eV)和(Zn,en) $\text{V}_7\text{O}_{16-x}$ (含O缺陷,0.48 eV),N-(Zn,en)VO(含O缺陷和N掺杂,0.29 eV)的带隙

较小(图 5(a)),表明氧缺陷和氮掺杂均能够减小带隙进而增强电荷载流子对导带的激发,有利于氧化还原反应中电子的转移,这与实验测得的电导率增加相一致。He 等^[68]制备 Na^+ 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5)$ 纳米纤维正极。单纤维器件测试结果显示, Na^+ 插入 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]_n$ 层间显著提高了材料的导电性 ($\sigma_{\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5} \approx 8000 \sigma_{\text{V}_2\text{O}_5}$)。故以其组装的锌离子电池展示出高的比容量、倍率性能和长循环稳定性。此外,某些掺杂的金属离子在循环过程中可以还原为导电金属粒子,进而显著提高了材料的导电性^[59]。例如,Shan 等^[69]合成掺银的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5)$ 。在放电过程中, $\text{Ag}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ 电极内部 Ag^+ 被原位还原成高导电性的 Ag^0 ,从而实现了出色的倍率性能,即 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的速率下能够循环数千次。

2.2.2 增加储能位点

在钒基氧化物中引入缺陷能够创造更多的活性位点和更大的晶格间隙,从而提供额外的储能空间。例如,Liang 等^[70]采用溶剂热法结合后续热处理,获得富含氧缺陷的氧化钒(VO-300)和对比样(VO-500)。如(图 5(b))所示,VO-300 微球由直径为 500 nm 的纳米颗粒组成且具备独特的中空结构。此外,VO-300 的比表面积为 $12.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.014 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,显著高于 VO-500,更大的比表面积和孔径带来更多的氧缺陷,为锌离子的扩散提供了更多的活性位点。Zong 等^[71]研究了阳离子空位的 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 。经过空气中预脱氨处理后, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的层间距 d 从 0.1 nm 增大至 11.8 nm(图 5(c)),进一步增加了离子存储空间,这为 Zn^{2+} 的储存提供了丰富的活性中心。结果表明,阳离子空位 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的容量达到 $403 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,较纯 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 提高了约 17%。

2.2.3 促进转移动力学

无论是氧缺陷、阳离子空位还是离子掺杂,均可以有效改变材料的晶体结构和电子环境,从而降低离子迁移能垒,增强离子的扩散速率。例如,Zhao 等^[72]通过水热和高温碳化过程制备氧缺陷型 $\text{V}_2\text{O}_3(\text{O}_d-\text{V}_2\text{O}_3)$ 。相较于纯 V_2O_3 的隧道状三维结构,由于氧缺陷的存在赋予了 $\text{O}_d-\text{V}_2\text{O}_3$ 高的导电性和分层多孔结构,该结构不仅能为少量 Zn^{2+} 提供永久的结合位点,还能有效增大 VO_6 八面体之间的空腔,削弱 Zn^{2+} 与 V_2O_3 主体之间的强相互作用,从而加速 Zn^{2+} 的自由扩散。因此, $\text{O}_d-\text{V}_2\text{O}_3$ 在放/充电过程中均展示出明显高于商用 V_2O_3 的锌离子扩散系数(图 5(d)~(e))。离子掺杂能够达到同样的效果。例如,Pang 等^[73]通过实验和计算证明,Al 掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{Al}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5)$ 的 $\text{D}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{2+}}$ 比 V_2O_5 高出一个数量级。此外,理论计算证明,缺陷的存在

能够提高电极对 Zn^{2+} 的吸附亲和力,削弱 Zn^{2+} 与电极之间的强相互作用,加速 Zn^{2+} 扩散动力学。Wang 等^[74]通过密度泛函理论(DFT)计算出商业 $\text{VO}_2(\text{C}-\text{VO}_2)$ 和氧缺陷 $\text{VO}_2(\text{O}_d-\text{VO}_2)$ 的 Zn^{2+} 吸附能分别为 -1.37 eV 和 -0.49 eV (吸附能越高, Zn^{2+} 越容易被捕获),表明 C- VO_2 对 Zn^{2+} 有较强的吸附性,这也使 Zn^{2+} 难以从电极中逸出,进而阻碍 Zn^{2+} 的扩散。此外, Zn^{2+} 在 O_d-VO_2 中的扩散势垒 (0.30 eV) 明显低于 C- VO_2 (0.65 eV , 图 5(f))。上述结果进一步证实,缺陷工程能够有效增强 Zn^{2+} 扩散动力学,进而提高钒氧化物的储锌性能。

2.2.4 保持结构稳定性

在锌离子电池的充放电循环过程中,正极材料结构常常会发生坍塌,难以实现长周期性能。通过引入氧缺陷或掺杂离子,可以显著提高主体材料的结构稳定性。如,氧缺陷的引入可以缓解结构应力,增强晶体结构的韧性,从而有效防止结构坍塌,延长电池的循环寿命^[66]。Cao 等^[75]采用热还原法将氧缺陷引入到 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{V}_2\text{O}_5-\text{O}_d)$ 中。理论计算表明,氧缺陷的引入可以优化 V_2O_5 的内部电子结构,提供一个跨越费米能级的中间能带,缩小了带隙,从而促进了电子转移,改善反应动力学。重要的是,与纯 V_2O_5 相比, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{O}_d$ 的形成能因缺陷的形成而显著降低 (55.04 eV),表明 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{O}_d$ 的框架更加稳定。故, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{O}_d$ 正极在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过 2000 次循环后仍能保持 87.3% 的容量,并保持了结构的完整性。Pang 等^[76]采用水热法合成层间水和 Mn^{2+} 掺杂的钒基氧化物 $\text{Mn}_{0.2}\text{V}_8\text{O}_{20} \cdot 1.12\text{H}_2\text{O}$ (MnVO)。 Mn^{2+} 在钒基氧化物层的 VO_6 八面体中与氧结合,形成柱状结构(图 5(g)),扩大了钒基氧化物的层间距,同时防止了其在充放电过程中的结构坍塌。这使得 Zn/MnVO 电池在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有 $306.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,并且在 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1000 次,容量保持率为 86.4%。相比之下,未掺杂 Mn 的钒基氧化物在 1000 次循环后容量保持率仅有 70.6%。

3 未来发展趋势

水系锌离子电池由于其高安全、低成本和环境友好等优势,在大规模储能领域展示出巨大应用潜力。正极材料作为影响锌离子电池性能的关键组成,受到研究者的广泛关注。在众多正极材料中,钒基氧化物的储锌性能较为优异,成为最具潜力的锌离子电池正极材料。然而,钒基氧化物的储能机制复杂、导电性低、结构不稳定、动力学缓慢等问题,严重影响其在水系锌离子电池(AZIBs)中的进一步发展和实际应用。

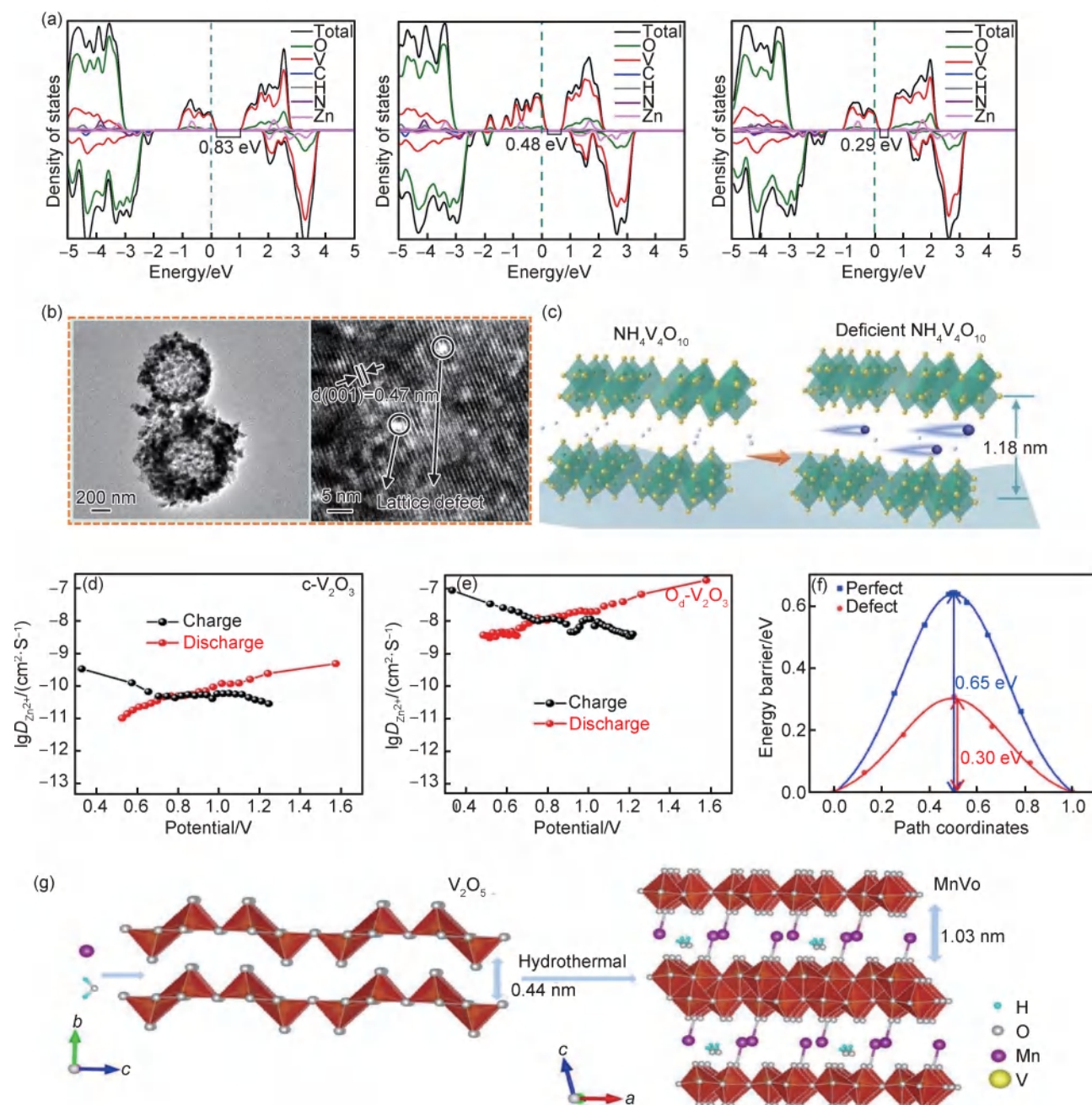


图5 缺陷工程对钒基氧化物正极结构和性质的影响

(a) $(\text{Zn}, \text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$ 、 $(\text{Zn}, \text{en})\text{V}_7\text{O}_{16-x}$ 以及 $\text{N}-(\text{Zn}, \text{en})\text{VO}$ 的 DOS^[67]; (b) VO-300 的 TEM 图^[70]; (c) 有或无 NH_4^+ 缺陷的 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的结构示意图^[71]; (d), (e) $\text{C-V}_2\text{O}_3$ 和 $\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_3$ 中的 $D_{\text{Zn}^{2+}}$ ^[72]; (f) $\text{O}_4\text{-VO}_2$ 和 C-VO_2 的 Zn^{2+} 扩散能垒^[73]; (h) MnVO 的合成示意图^[76]

Fig. 5 Effect of defect engineering on structure and properties of vanadium-based oxide cathode

(a) DOS of $(\text{Zn}, \text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$, $(\text{Zn}, \text{en})\text{V}_7\text{O}_{16-x}$ and $\text{N}-(\text{Zn}, \text{en})\text{VO}$ ^[67]; (b) TEM image of VO-300^[70]; (c) schematic illustration of $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ structure with and without NH_4^+ defects^[71]; (d), (e) calculated $D_{\text{Zn}^{2+}}$ in $\text{C-V}_2\text{O}_3$ and $\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_3$ ^[72]; (f) Zn^{2+} diffusion energy barriers for the $\text{O}_4\text{-VO}_2$ and C-VO_2 ^[73]; (h) synthesis schematic of MnVO^[76]

在本文中概述当前 AZIBs 用钒基氧化物的储能机理, 重点探讨和总结缺陷工程策略改性钒基氧化物正极的研究进展以及它们对储锌能力的影响。总而言之, 氧缺陷、阳离子空位和离子掺杂能够提高钒基氧化物的导电性和转移动力学、增加其储能位点、稳定晶体结构, 从而提高电池容量、倍率和长循环稳定性。虽然缺陷工程改性钒基氧化物正极已经取得很好的效

果, 但为了在此基础上获得更好的储锌性能, 促进 AZIBs 进一步的发展和应用, 总结缺陷工程未来的几个发展方向。

(1) 缺陷量的控制: 缺陷的引入并不是简单的以数量堆积为主。例如, 适量的氧缺陷会提高材料的性能, 但过量的氧缺陷可能会导致相反的结果。目前, 研究人员对于合理控制缺陷的量仍然缺乏合适的手

段,缺陷量的控制并寻求一个合理的缺陷量是需要进一步深入研究的方向。

(2)缺陷的影响:缺陷确实能提高材料的性能,然而,并非所有的缺陷都是起到积极的作用。部分缺陷的引入会导致不利的电子态,降低载流子迁移率或破坏晶体结构的稳定。所以仍需采用更先进的技术来分析缺陷所起的作用,减少负面影响的发生。

(3)多缺陷协同作用:当前研究方式仍以单独的缺陷引入为主,对于材料性能的提升具有单一性,探求多缺陷的协同作用是提高材料性能十分具有前景的研究方向。

(4)开发先进缺陷筛选方式:缺陷的类型多种多样,未来想要高效地对缺陷进行选择,运用传统的试错法筛选效率低下,需要借助机器学习,计算机模拟来辅助进行研究,加深引入缺陷后,材料结构与性能关系的理解,以达到节约成本,提高效率的目的。

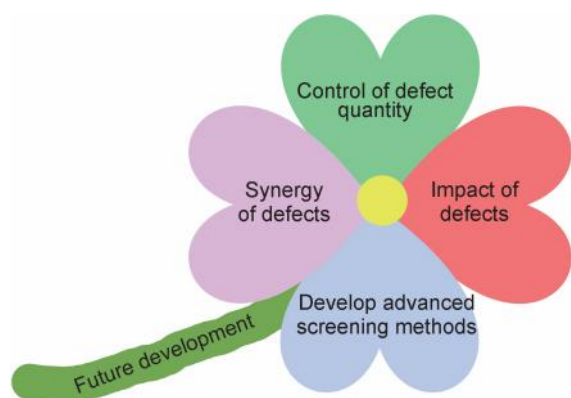


图6 缺陷工程策略改性钒基氧化物正极的展望图

Fig. 6 Prospect illustration of vanadium-based oxide cathode modified by defect engineering strategy

参考文献

- [1] MAO L, CAI X Y, ZHU M S. Hierarchically 1D CdS decorated on 2D perovskite-type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheet hybrids with enhanced photocatalytic performance [J]. *Rare Metals*, 2020, 40(5): 1067-1076.
- [2] KOU P, LIANG D, GAO F, et al. Coordinated predictive control of DFIG-based wind-battery hybrid systems: using non-gaussian wind power predictive distributions [J]. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 2015, 30(2): 681-695.
- [3] ZHU H, LIU T, PENG L, et al. A compact Bi_2WO_6 microflowers anode for potassium-ion storage: taming a sequential phase evolution toward stable electrochemical cycling [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105784.
- [4] LIU T, PENG N, ZHANG X, et al. Controllable defect engineering enhanced bond strength for stable electrochemical energy storage [J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105460.
- [5] 何仁杰,李书萍,王许敏,等.锂离子电池厚电极结构设计的研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(10): 38-54.
- [6] HE R J, LI S P, WANG X M, et al. Research progress of lithium-ion batteries thick-electrode architectural design [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(10): 38-54.
- [7] ZHANG G, ZHU J, DAI H, et al. Multi-level intelligence empowering lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97: 535-552.
- [8] ZHENG M, CHI Y, HU Q, et al. Carbon nanotube-based materials for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17204-17241.
- [9] SHARMA L, GOND R, SENTHILKUMAR B, et al. Fluorophosphates as efficient bifunctional electrocatalysts for metal-air batteries [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 43-50.
- [10] RU Y, ZHENG S, XUE H, et al. Potassium cobalt hexacyanoferrate nanocubic assemblies for high-performance aqueous aluminum ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122853.
- [11] YUAN X, MA F, ZUO L, et al. Latest advances in high-voltage and high-energy-density aqueous rechargeable batteries [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2020, 4(1): 1-34.
- [12] SONG Y, RUAN P, MAO C, et al. Metal-organic frameworks functionalized separators for robust aqueous zinc-ion batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 218.
- [13] SONG W J, LEE S, SONG G, et al. Stretchable aqueous batteries: progress and prospects [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 177-186.
- [14] LIANG Y, DONG H, AURBACH D, et al. Current status and future directions of multivalent metal-ion batteries [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(9): 646-656.
- [15] JIA X, LIU C, NEALE Z G, et al. Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7795-7866.
- [16] FANG G, ZHOU J, PAN A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2480-2501.
- [17] YAMAMOTO T, SHOJI T. Rechargeable $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{MnO}_2$ -type cells [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1986, 117(2): L27-L28.
- [18] WEI C, XU C, LI B, et al. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73(12): 1487-1491.
- [19] WAN F, ZHANG L, DAI X, et al. Aqueous rechargeable zinc/sodium vanadate batteries with enhanced performance from simultaneous insertion of dual carriers [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1656.
- [20] ZHAO Y, ZHU Y, ZHANG X. Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries [J]. *InfoMat*, 2019, 2(2): 237-260.
- [21] ZAMPARDI G, LA MANTIA F. Prussian blue analogues as aqueous Zn-ion batteries electrodes: current challenges and future perspectives [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 84-92.
- [22] KUNDU D, OBERHOLZER P, GLAROS C, et al. Organic

- cathode for aqueous Zn-ion batteries: taming a unique phase evolution toward stable electrochemical cycling [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3874-3881.
- [22] LI H, YAO H, SUN X, et al. Interface regulated $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ redox chemistry in aqueous Zn ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137205.
- [23] DU Y H, LIU X Y, WANG X Y, et al. Freestanding strontium vanadate/carbon nanotube films for long-life aqueous zinc-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(2): 415-424.
- [24] DING J W, GAO H G, JI D F, et al. Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: from crystal structures, diffusion channels to storage mechanisms [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(9): 5258-5275.
- [25] WANG X, XI B J, MA X J, et al. Boosting zinc-ion storage capability by effectively suppressing vanadium dissolution based on robust layered barium vanadate [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2899-2906.
- [26] SUN Q Q, DU J Y, SUN T, et al. Spatial structure design of thioether-linked naphthoquinone cathodes for high-performance aqueous zinc-organic batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): 2313388.
- [27] YANG G, QIN R, WANG W, et al. Defect engineering and in-situ electrochemical oxidation promote lattice reconstruction of VO_2 for boosting the energy storage of aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153627.
- [28] ZHONG W, TAN C, LI L, et al. Regulation of aqueous electrolyte interface *via* electrolyte strategies for uniform zinc deposition [J]. *Nano Research*, 2024, 17, 8678-8693.
- [29] CHEN L, RUAN Y, ZHANG G, et al. Ultrastable and high-performance Zn/ VO_2 battery based on a reversible single-phase reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 699-706.
- [30] ZHU K, WU T, SUN S, et al. Synergistic $\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ dual ion insertion mechanism in high-capacity and ultra-stable hydrated VO_2 cathode for aqueous Zn-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 60-70.
- [31] WANG X, ZHANG Z, HUANG M, et al. In situ electrochemically activated vanadium oxide cathode for advanced aqueous Zn-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(1): 119-127.
- [32] LUO H, WANG B, WU F, et al. Synergistic nanostructure and heterointerface design propelled ultra-efficient *in-situ* self-transformation of zinc-ion battery cathodes with favorable kinetics [J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105601.
- [33] FAN L, LI Z. Highly stable cathode materials for aqueous Zn ion batteries: synergistic effect of pre-inserted bimetallic ions in vanadium oxide layer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 910: 164872.
- [34] LAI J, ZHU H, ZHU X, et al. Interlayer-expanded $\text{V}_6\text{O}_{13}\cdot\text{H}_2\text{O}$ architecture constructed for an advanced rechargeable aqueous zinc-ion battery [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(3): 1988-1996.
- [35] CHEN M, ZHANG S C, ZOU Z G, et al. Review of vanadium-based oxide cathodes as aqueous zinc-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(9): 2868-2905.
- [36] TANG B Y, SHAN L T, LIANG S Q, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3288-3304.
- [37] ZHAO Y, HE T, LI J, et al. Carbon superstructure-supported half-metallic V_2O_3 nanospheres for high-efficiency photorechargeable zinc ion batteries [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2024: e202408218.
- [38] ZHAO D, WANG X, ZHANG W, et al. Unlocking the capacity of vanadium oxide by atomically thin graphene-analogous $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ in aqueous zinc-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(13): 2211412.
- [39] SELVAM T, DHINASEKARAN D, SUBRAMANIAN B, et al. Layered structures of enriched V^{5+} states of vanadium oxide as a hybrid cathode material for long-cyclable aqueous zinc-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(25): 30350-30359.
- [40] PAN H, SHAO Y, YAN P, et al. Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(5): 16039.
- [41] 闫俊, 肖勇, 徐晶, 等. 丰富氧缺陷 MnO_x 掺杂的碳纳米纤维基锂离子电池阴极材料的制备及性能 [J]. *材料工程*, 2022, 50(12): 25-34.
- YAN J, XIAO Y, XU J, et al. Preparation and properties of carbon nanofiber-based cathode materials for zinc-ion battery doped with rich oxygen deficiency MnO_x [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(12): 25-34.
- [42] DUAN Z, TAN X, SUN Y, et al. Manipulating the electrocatalytic performance of NiCoP nanowires by V doping under acidic and basic conditions for hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10): 10791-10798.
- [43] QI Z, XIONG T, CHEN T, et al. Harnessing oxygen vacancy in V_2O_5 as high performing aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159403.
- [44] LI Z, REN Y, MO L, et al. Impacts of oxygen vacancies on zinc ion intercalation in VO_2 [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5581-5589.
- [45] LIAO M, WANG J, YE L, et al. A deep-cycle aqueous zinc-ion battery containing an oxygen-deficient vanadium oxide cathode [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(6): 2273-2278.
- [46] LIANG X, HAO J, TAN B, et al. Binder-free CaV_3O_7 nanobelts with rich oxygen defects as high energy cathode for aqueous Zn-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: 228507.
- [47] GONG Y, ZHOU Y, PENG S, et al. Ferrocene preintercalated vanadium oxides with rich oxygen vacancies for ultrahigh rate and durable Zn-ion storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 439: 141693.
- [48] DING J, ZHENG H, GAO H, et al. *In situ* lattice tunnel distortion of vanadium trioxide for enhancing zinc ion storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(26): 2100973.
- [49] HE T, WENG S, YE Y, et al. Cation-deficient $\text{Zn}_{0.3}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_4\text{O}_{10}\cdot 0.91\text{H}_2\text{O}$ for rechargeable aqueous zinc battery with superior low-temperature performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 389-396.

- [50] LIU C, ZHANG G, MA T, et al. Al-doped hydrated V_6O_{13} cathode materials with enhanced rate and cycling properties for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Next Energy*, 2024, 2: 100089.
- [51] WU F, WANG Y, RUAN P, et al. Fe-doping enabled a stable vanadium oxide cathode with rapid Zn diffusion channel for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100842.
- [52] XU L, ZHANG Y, ZHENG J, et al. Ammonium ion intercalated hydrated vanadium pentoxide for advanced aqueous rechargeable Zn-ion batteries [J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100509.
- [53] ZHU K, WU T, HUANG K. $NaCa_{0.6}V_6O_{16} \cdot 3H_2O$ as an ultra-stable cathode for Zn-ion batteries: the roles of pre-inserted dual-cations and structural water in V_3O_8 layer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1901968.
- [54] WANG Y, XIAO X, LI Q, et al. Synthesis and progress of new oxygen-vacant electrode materials for high-energy rechargeable battery applications [J]. *Small*, 2018, 14(41): 1802193.
- [55] LV T, PENG Y, ZHANG G, et al. How about vanadium-based compounds as cathode materials for aqueous zinc ion batteries? [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(12): e2206907.
- [56] MA J, KOKETSU T, MORGAN B J, et al. Controlled hydroxy-fluorination reaction of anatase to promote Mg^{2+} mobility in rechargeable magnesium batteries [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(72): 10080-10083.
- [57] ZHU K, WEI S, SHOU H, et al. Defect engineering on V_2O_3 cathode for long-cycling aqueous zinc metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6878.
- [58] LIU Y, LIU Y, WU X. Defect engineering of vanadium-based electrode materials for zinc ion battery [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(7): 107839.
- [59] LIU Z X, SUN H M, QIN L P, et al. Interlayer doping in layered vanadium oxides for low-cost energy storage: sodium-ion batteries and aqueous zinc-ion batteries [J]. *ChemNanoMat*, 2020, 6(11): 1553-1566.
- [60] LIU Y, LIU Y, WU X, et al. High performance aqueous zinc battery enabled by potassium ion stabilization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628:33-40.
- [61] FENG Z, ZHANG Y, SUN J, et al. Dual ions enable vanadium oxide hydration with superior Zn^{2+} storage for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133795.
- [62] WU Z, YAO J, CHEN C, et al. Ammonium intercalation engineering regulated structural stability of V_6O_{13} cathodes for durable zinc ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147889.
- [63] HUANG L, XIANG Y, LUO M, et al. Hierarchically porous carbon with heteroatom doping for the application of Zn-ion capacitors [J]. *Carbon*, 2021, 185: 1-8.
- [64] HAO K, SHENG Z, QI P, et al. Stable structure and fast ion diffusion: N-doped VO_2 3D porous nanoflowers for applications in ultrafast rechargeable aqueous zinc-ion batteries [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2023, 644: 275-284.
- [65] WANG X, ZHANG Y, ZHENG J, et al. Sandwich-like sulfur-doped V_2O_5 /reduced graphene oxide/sulfur-doped V_2O_5 core-shell structure boosts zinc-ion storage [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568: 150919.
- [66] GUO C, YI S, SI R, et al. Advances on defect engineering of vanadium-based compounds for high-energy aqueous zinc-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(40): 2202039.
- [67] ZHANG F, DU M, MIAO Z, et al. Oxygen vacancies and N-doping in organic-inorganic pre-intercalated vanadium oxide for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *InfoMat*, 2022, 4(11): e12346.
- [68] HE P, ZHANG G, LIAO X, et al. Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702463.
- [69] SHAN L T, YANG Y Q, ZHANG W Y, et al. Observation of combination displacement/intercalation reaction in aqueous zinc-ion battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 10-14.
- [70] LIANG F, CHEN M, ZHANG S, et al. Electrochemical activation in vanadium oxide with rich oxygen vacancies for high-performance aqueous zinc-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(13): 5117-5128.
- [71] ZONG Q, DU W, LIU C, et al. Enhanced reversible zinc ion intercalation in deficient ammonium vanadate for high-performance aqueous zinc-ion battery [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 116.
- [72] ZHAO S, SUN Y, JIA G, et al. Effect of oxygen defects on electrochemical performance of V_2O_3 cathode in aqueous Zn-ion battery [J]. *Materials Letters*, 2023, 350: 134883.
- [73] PANG Q, HE W, YU X, et al. Aluminium pre-intercalated orthorhombic V_2O_5 as high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148043.
- [74] WANG Y, ZHANG S, ZHANG Y, et al. Oxygen vacancy defect engineering of porous single-crystal VO_2 nanobelts for aqueous zinc ion battery cathodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 475: 143623.
- [75] CAO J, ZHANG D, YUE Y, et al. Revealing the impacts of oxygen defects on Zn^{2+} storage performance in V_2O_5 [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100824.
- [76] PANG X, JI S, ZHANG P, et al. Interlayer doping of pseudocapacitive hydrated vanadium oxide *via* Mn^{2+} for high-performance aqueous zinc-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 441: 141810.

基金项目:浙江省教育厅一般科研项目(Y202352117);浙江省省属高校基本科研业务费(2023QN029)

收稿日期:2024-08-12;录用日期:2024-09-09

通讯作者:路胜利(1976—),男,教授,博士,研究方向为有机/聚合物新能源材料,联系地址:浙江省杭州市西湖区留和路318号(310023), E-mail:lushengli@zust.edu.cn;徐喜连(1990—),女,讲师,博士,研究方向为水系锌离子电池、超级电容器等,联系地址:浙江省杭州市西湖区留和路318号(310023), E-mail:xuxiian@zust.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

引用格式:梁金兰,吴道欢,邹海凤,等.磺酰亚胺锂型固态聚合物电解质的合成及其电化学性能[J].材料工程,2025,53(7):174-181.

LIANG Jinlan, WU Daohuan, ZOU Haifeng, et al. Synthesis and electrochemical performance of lithium sulfonimide solid polymer electrolyte[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 174-181.

磺酰亚胺锂型固态聚合物电解质的合成及其电化学性能

Synthesis and electrochemical performance of
lithium sulfonimide solid polymer electrolyte

梁金兰,吴道欢,邹海凤,陈卓,庄金亮,程 琥*
(贵州师范大学 化学与材料科学学院 贵州省功能材料
化学重点实验室,贵阳 550001)

LIANG Jinlan, WU Daohuan, ZOU Haifeng,
CHEN Zhuo, ZHUANG Jinliang, CHENG Hu*
(Key Lab for Functional Materials Chemistry of Guizhou
Province, School of Chemistry and Materials Science,
Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

摘要:分别以 4-氟苯磺酰氯和 4-氰基苯磺酰氯为原料,通过磺酰化和离子交换分别合成氟代和氰基取代的磺酰亚胺锂(LiFBTFSI 和 LiCBTFSI),进一步通过溶液浇铸法制备两种 PEO 基聚合物电解质(PEO₂₀-LiFBTFSI 和 PEO₂₀-LiCBTFSI),并对其微观形貌、热稳定性及电化学性能进行表征。结果表明:在 60 °C、EO/Li⁺=20 时,两种固态电解质的离子电导率均达到 10⁻⁴ S/cm,电化学稳定窗口均大于 5 V,与磷酸铁锂组装的电池均具有较高的首次放电比容量(0.1 C, ≈150 mAh·g⁻¹)。相比于氟代 PEO₂₀-LiFBTFSI 固态电解质,含氰基的 PEO₂₀-LiCBTFSI 固态电解质具有更优异的电化学稳定性和界面相容性,循环 50 次后,电池的放电比容量为 137.4 mAh·g⁻¹,容量保持率为 93.0%。此外,含氰基的 PEO₂₀-LiCBTFSI 固态电解质与锂金属具有良好的电化学稳定性,组装的锂对称电池在电流密度 0.1 mA/cm² 下稳定运行 500 h 而不发生短路。

关键词:锂离子电池;聚合物电解质;锂盐;聚氧化乙烯

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000166

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0174-08

Abstract: Fluorinated and cyanosubstituted lithium sulfonimide (LiFBTFSI and LiCBTFSI) are synthesized from 4-fluorobenzene sulfonyl chloride and 4-cyanobenzene sulfonyl chloride by sulfonylation and ion exchange, respectively. Two PEO based polymer electrolytes (PEO₂₀-LiFBTFSI and PEO₂₀-LiCBTFSI) are prepared by solution casting, and their micromorphology, thermal stability and electrochemical properties are characterized. The results show that at 60 °C and EO/Li⁺=20, the ionic conductivity of the two solid electrolyte reaches 10⁻⁴ S/cm, the electrochemical stability window is greater than 5 V, and the battery assembled with lithium iron phosphate has a high initial discharge capacity (0.1 C, ≈150 mAh·g⁻¹). Compared with the fluorine PEO₂₀-LiFBTFSI solid electrolyte, the cyan-containing PEO₂₀-LiCBTFSI solid electrolyte has better electrochemical stability and interface compatibility. After 50 cycles, the specific discharge capacity of the battery is 137.4 mAh·g⁻¹, and the capacity retention rate is 93.0%. In addition, the cyano-containing PEO₂₀-LiCBTFSI solid electrolyte has good electrochemical stability with lithium metal, and the assembled lithium symmetric battery operates stably at a current density of 0.1 mA/cm² for 500 h without short circuit.

Key words: lithium-ion battery; polymer electrolyte; lithium salt; polyoxyethylene

随着社会快速发展,不可再生能源持续消耗导致能源枯竭和环境污染等问题日益严峻。能源短缺和

需求的增长使得高安全性、高能量密度以及环境友好型的储能系统受到越来越多的关注^[1-2]。锂离子电池

(lithium-ion batteries, LIBs)作为一种性能优异的电化学储能设备,具有轻便、能量密度高和循环稳定性优异等特点,被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车、航空航天和能源存储等领域^[3-5]。然而,传统锂离子电池采用有机液态电解质,存在漏液、胀气等安全隐患^[6-9]。解决上述问题的有效途径之一是采用固态聚合物电解质(solid polymer electrolytes, SPEs)。而固态聚合物电解质通常由聚合物基体和锂盐组成,不含任何液体成分。因此,相比于传统的有机液态电解质,固态聚合物电解质不仅具有更高的热稳定性和电化学稳定性,还具有柔韧性、易加工和高安全性等优点。尽管国内外科研人员已广泛报道了大量基于聚合物的固态电解质,但聚合物电解质目前仍存在室温离子电导率偏低以及界面阻抗较大的问题,从而限制了固态锂离子电池的进一步发展^[10-12]。因此,开发性能优异的聚合物电解质已成为固态锂离子电池领域的研究热点之一。

Fenton等^[13]研究发现通过将聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)与碱金属盐共混后可实现离子导电。随后,Armand^[14]将锂盐和PEO共混形成的固态聚合物电解质应用于锂离子电池中,自此掀起了固态聚合物电解质的研究热潮。近年来,随着固态聚合物电解质的不断深入研究,聚合物基体和锂盐相继被开发并成功应用于锂离子电池。目前,常用的聚合物基体包括聚氧化乙烯^[15]、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)^[16]、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)^[17]和聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)^[18]等。在聚合物基体中,PEO因其高极性、良好的柔韧性和优异的化学稳定性,已成为目前研究最深入、应用最广泛的聚合物电解质基体材料之一。然而,基于未改性的PEO基聚合物电解质在室温下的离子电导率较低,通常在 $10^{-8}\sim 10^{-6}$ S/cm范围内,极大地限制了PEO基聚合物电解质的实际应用。

作为聚合物电解质的关键组成部分,锂盐的选择和改性至关重要。目前常用的锂盐包括 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI 等,但这些双离子导体的锂离子迁移数较低($T_{\text{Li}^+}<0.5$),会导致严重的浓差极化,进而引发锂金属的不均匀沉积和锂枝晶的形成,降低了电池性能^[19-20]。基于上述问题,研究人员开发了锂单离子导体聚合物电解质,通过将阴离子共聚固定在聚合物骨架上,使得阴离子的迁移被限制或固定在聚合物网络中,提高了锂离子迁移数,减少浓差极化,从而提高固态电解质的离子导电性和电池的电化学性能。锂盐阴离子结构的优化是提升聚合物电解质电化学性能的有效方法之一^[21-23]。其中,磺酰亚胺型锂盐由

于其独特的吸电子共轭结构及分子可设计性,已成为设计新型锂单离子导体聚合物电解质应用最广泛的锂盐之一。针对磺酰亚胺阴离子锂盐(如 LiPSTFSI 、 LiPSFSI 、 LiPSsTFSI)的结构优化和性能研究结果表明,引入强吸电子基团可以有效提高阴离子负电荷的离域程度,增大 Li^+ 的解离度,从而提高固态电解质的电导率。与此同时,单离子导体独特的阴离子共聚结构使得阴离子不易移动,提高了锂离子迁移数,减少了浓差极化。然而,与双离子导体相比,单离子导体由于阴离子与聚合物主链通过共价键连接,限制了锂离子的完全解离,导致这类单离子导体的离子电导率较低。

国内外多个课题组研究成果表明,具有较大阴离子半径的锂盐晶格能低,易于解离,进而提高聚合物电解质的离子电导率^[24-25]。研究人员设计并合成了一种半径较大、苯环上具有不同取代基团的磺酰亚胺型锂盐,利用苯环和双磺酰基的吸电子共轭结构,增加了阴离子负电荷的离域程度,从而提高 Li^+ 的解离度。通过在苯环对位引入不同的取代基,发现吸电子取代基能够改善芳基磺酰亚胺型锂盐的导电能力。例如,Morizur等^[24]合成了一系列芳基磺酰亚胺型锂盐,发现含有 $-\text{CF}_3$ 和 $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ 基团的锂盐电导率最高,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 0.51 mS/cm 。此外,Yuan等^[25]设计了一种单锂离子导电锂聚[(氰基)(4-苯乙烯磺酰)亚胺](LiPCSI),通过引入抗氧化氰基($-\text{CN}$),成功抑制了锂枝晶的生长,有效提高了电池的界面稳定性。

本工作通过磺酰化和离子交换的方法分别制备了两种带强吸电子基团($-\text{F}$ 和 $-\text{CN}$)取代的磺酰亚胺锂盐(LiFBTFSI 和 LiCBTFSI),并将其分别与聚氧化乙烯(PEO)共混,制备了两种基于PEO的固态聚合物电解质 $\text{PEO}_{20}\text{-LiFBTFSI}$ 和 $\text{PEO}_{20}\text{-LiCBTFSI}$ 。采用扫描电子显微镜、热重分析、X射线衍射和差示扫描量热法(DSC)研究了聚合物电解质的微观形貌和热稳定性;进一步将其组装成电池,并通过电化学阻抗(EIS)、线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)法、循环伏安(cyclic voltammetry, CV)等方法研究了其电化学性能,通过充放电循环和倍率循环测试研究了电池性能,探讨了苯环上不同强吸电子取代基对聚合物电解质电化学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

4-氟苯磺酰氯,4-氰基苯磺酰氯,购自上海阿达玛斯试剂有限公司;三氟甲磺酰胺,4-二甲氨基吡啶(DMAP),无水碳酸钾,聚偏二氟乙烯(PVDF),聚氧

化乙烯(PEO, $M_v=10^6$ g/mol), N-甲基吡咯烷酮(NMP), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 超干乙腈, 无水高氯酸锂, 二氯甲烷, 购自北京伊诺凯科技有限公司; 磷酸铁锂(LiFePO_4), 购自贵州振华新材料股份有限公司; 锂片(电池级), 乙炔黑(电池级), 购自天津中能公司。

1.2 磺酰亚胺锂盐 LiFBTFSI 和 LiCBTFSI 的合成

合成路线如图1所示^[21,23,25], 首先向圆底烧瓶中加入4-氟苯磺酰氯(15.93 mmol, 3.10 g)、三氟甲磺酰胺(15.96 mmol, 2.38 g)、4-二甲氨基吡啶(4.18 mmol, 0.51 g)和60 mL超干乙腈, 超声溶解后加入4.5 g无水

碳酸钾, 之后在室温和氮气气氛下搅拌48 h。反应结束后, 离心取清液, 旋蒸除去溶剂, 加入30 mL丙酮溶解, 将溶液滴入300 mL二氯甲烷中, 超声静置后离心取沉淀, 60 °C干燥。将干燥后的固体溶于20 mL丙酮, 静置过夜后离心取清液, 再进行旋蒸, 用丙酮、二氯甲烷进行重结晶, 离心、干燥, 最终得到白色固体KFBTFSI。随后将KFBTFSI与等摩尔量的 LiClO_4 在乙腈中进行离子交换反应, 经过滤、旋蒸、提纯、干燥, 最终得到白色固体(4-氟苯磺酰)(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiFBTFSI)。(4-氰基苯磺酰)(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiCBTFSI)按相同方法合成。

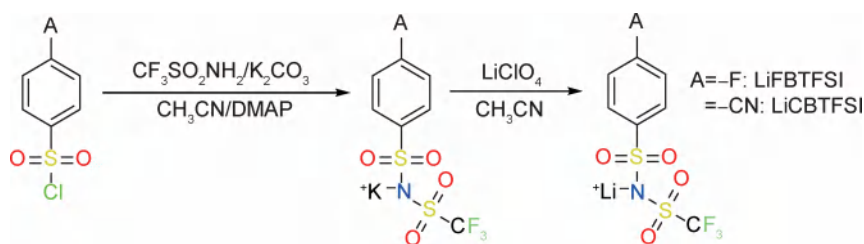


图1 LiFBTFSI和LiCBTFSI的合成路线^[21,23,25]

Fig.1 Synthetic routes of LiFBTFSI and LiCBTFSI^[21,23,25]

1.3 PEO/LiFBTFSI 和 PEO/LiCBTFSI 固态聚合物电解质的制备

采用溶液浇铸法制备固态聚合物电解质, 示意图如图2所示。将PEO和LiFBTFSI(或LiCBTFSI)按照 $\text{EO}/\text{Li}^+=20:1$ 的摩尔比溶于乙腈, 在氮气气氛

下, 60 °C搅拌至均匀黏稠的液体。将上述溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 经室温下分子筛吸附12 h后, 于60 °C真空干燥24 h, 即可得到固态聚合物电解质(SPEs), 分别记为 $\text{PEO}_{20}\text{-LiFBTFSI}$ 和 $\text{PEO}_{20}\text{-LiCBTFSI}$ 。

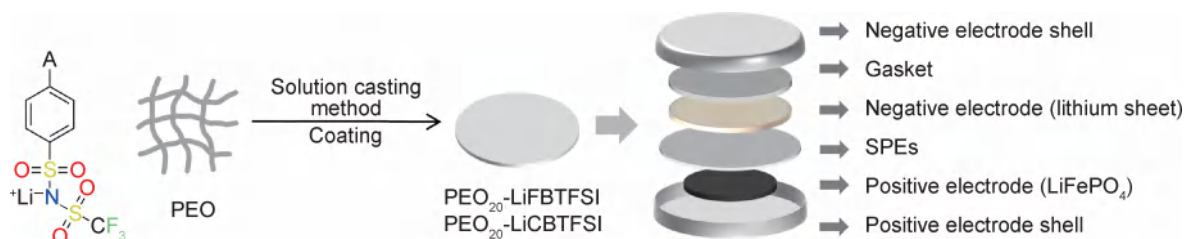


图2 制备固态聚合物电解质及组装扣式电池示意图

Fig.2 Diagram of preparation of solid polymer electrolyte and assembly of button battery

1.4 性能测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(IS5)表征锂盐的官能团结构; 采用核磁共振波谱仪(AVANCE NEO 400)对锂盐进行 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和 ^1F NMR分析; 采用扫描电子显微镜(Sigma 300)观察固态电解质的表面形貌; 采用热重分析仪和差示扫描量热仪(Q2000)研究固态电解质的热稳定性和热力学性能; 采用X射线衍射仪(D8 Advance)分析固态电解质的晶体结构。

使用CHI660E电化学工作站测试固态电解质的

电化学性能。组装SS/SPEs/SS电解池, 采用交流阻抗法(EIS)测试离子电导率, 频率范围为0.1 Hz~1 MHz, 振幅为5 mV, 温度范围为30~90 °C; 组装Li/SPEs/SS电解池, 采用线性伏安扫描法测试固态电解质的电化学稳定窗口, 扫描速率为0.1 mV/s, 电压范围为2.5~6.5 V; 组装Li/SPEs/Li对称电池, 采用EIS测试锂对称电池的界面阻抗, 测量频率范围为0.1 Hz~1 MHz, 振幅为5 mV, 同时采用恒电流充放电测试Li/SPEs/Li对称电池在电流密度0.1 mA/cm²下的充放电稳定性。

将正极材料 LiFePO_4 、导电剂乙炔黑、黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1混合,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散剂,球磨均匀,涂覆于铝集流体上,干燥得到正极片。如图2所示,以金属锂为负极,按照正极壳、正极片、固态电解质、锂片、垫片(以及弹片)和负极壳的顺序,在手套箱中组装Li/SPEs/ LiFePO_4 扣式电池,进行循环伏安和恒电流充放电循环测试。

2 结果与讨论

2.1 锂盐结构分析

图3为LiFBTFSI和LiCBTFSI的核磁氢谱、碳谱、氟谱和红外光谱图。由图3可知, -109.24 是苯环上-F的化学位移, -77.88 是 $-\text{CF}_3$ 中F的化学位移;

118.50 是 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 中C的化学位移。此外,在图3的红外谱图中, 2267 cm^{-1} 处是 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征峰, 1316 、 1186 、 567 cm^{-1} 附近是 $-\text{SO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}-\text{S}-$ 的吸收峰, 1176 、 1093 cm^{-1} 附近是 $-\text{S}-\text{N}-\text{S}-$ 的吸收峰。结合以上数据,说明成功合成了LiFBTFSI和LiCBTFSI两种锂盐。LiFBTFSI: ^1H NMR(400 MHz, DMSO): $\delta = 7.83(\text{dd}, J=9.0, 5.4\text{ Hz}, 2\text{H}), 7.33(\text{t}, J=9.0\text{ Hz}, 2\text{H})$; ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO): $\delta = 163.84(\text{d}, J=248.5\text{ Hz}), 141.97(\text{d}, J=3.2\text{ Hz}), 129.47(\text{d}, J=9.2\text{ Hz}), 120.43(\text{q}, J=324.3\text{ Hz}), 115.78(\text{d}, J=22.5\text{ Hz})$; ^{19}F NMR(377 MHz, DMSO): $\delta = -77.88, -109.24$ 。LiCBTFSI: ^1H NMR(400 MHz, DMSO): $\delta = 7.99(\text{d}, J=8.8\text{ Hz}, 2\text{H}), 7.92(\text{d}, J=8.8\text{ Hz}, 2\text{H})$; ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO): $\delta = 149.42, 133.17, 127.50, 120.32(\text{q}, J=324.1\text{ Hz}), 118.50, 114.16$ 。

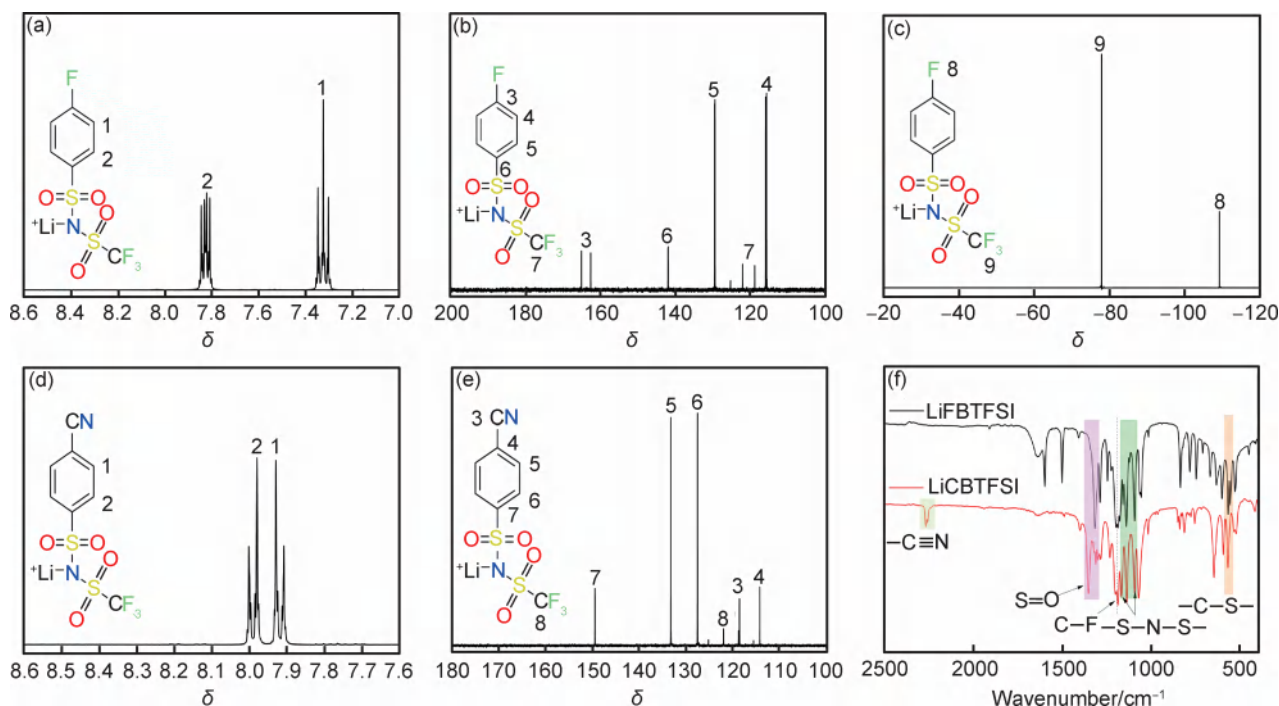


图3 LiFBTFSI的 ^1H NMR(a)、 ^{13}C NMR(b)、 ^{19}F NMR(c)谱图与LiCBTFSI的 ^1H NMR(d)、

^{13}C NMR(e)谱图及LiFBTFSI和LiCBTFSI的FT-IR谱图(f)

Fig.3 ^1H NMR(a), ^{13}C NMR(b), ^{19}F NMR(c) spectra of LiFBTFSI, and ^1H NMR(d), ^{13}C NMR(e) spectra of LiCBTFSI, and FT-IR spectra of LiFBTFSI and LiCBTFSI(f)

2.2 固态聚合物电解质形貌和热力学性能分析

采用溶液浇铸法制备了固态聚合物电解质 PEO_{20} -LiFBTFSI 和 PEO_{20} -LiCBTFSI, 并对其进行了微观形貌和热稳定性分析。图4为两种固态电解质 SEM图及实物照片。从图4可以看出, 固态聚合物电解质表面较为均匀致密, 锂盐和PEO的共混较为均匀。两种固态聚合物电解质均呈现白色半透明状, 具有良好的柔韧性和可弯曲性, 可加工性强, 能满足锂离子电池便携式电子设备的加工应用。

图5(a)显示了两种固态聚合物电解质的热重曲线。可以看出, PEO_{20} -LiFBTFSI 和 PEO_{20} -LiCBTFSI 固态电解质在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始发生热分解, 表明这两种电解质均具有较高的热稳定性, 满足锂离子电池的温度使用需求。图5(b), (c)显示了两种聚合物电解质和纯PEO的XRD与DSC曲线。从图5(b)可以看出, 纯PEO在室温下高度结晶, 由于锂盐的加入, 破坏了PEO链段的有序排列, 导致PEO结晶度显著降低, 无定形区域增加, 有利于 Li^+ 的传输。由此可见, 加

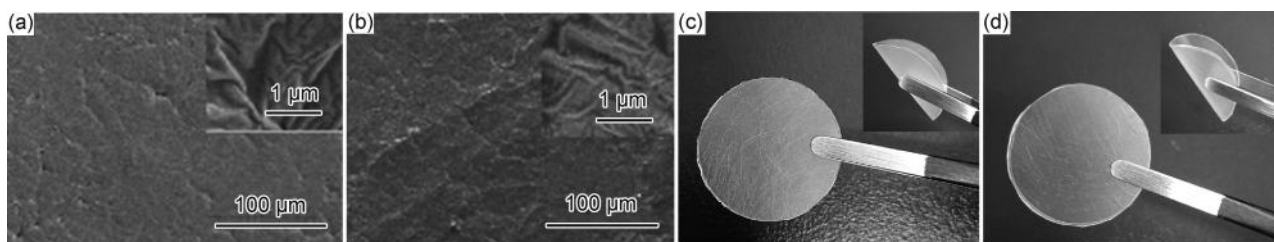


图4 PEO₂₀-LiFBTFSI(a)与PEO₂₀-LiCBTFSI(b)固态电解质SEM图及PEO₂₀-LiFBTFSI(c)与PEO₂₀-LiCBTFSI(d)固态电解质实物照片
Fig.4 SEM images of PEO₂₀-LiFBTFSI(a) and PEO₂₀-LiCBTFSI(b) solid electrolyte and photographs of PEO₂₀-LiFBTFSI(c) and PEO₂₀-LiCBTFSI(d) solid electrolyte

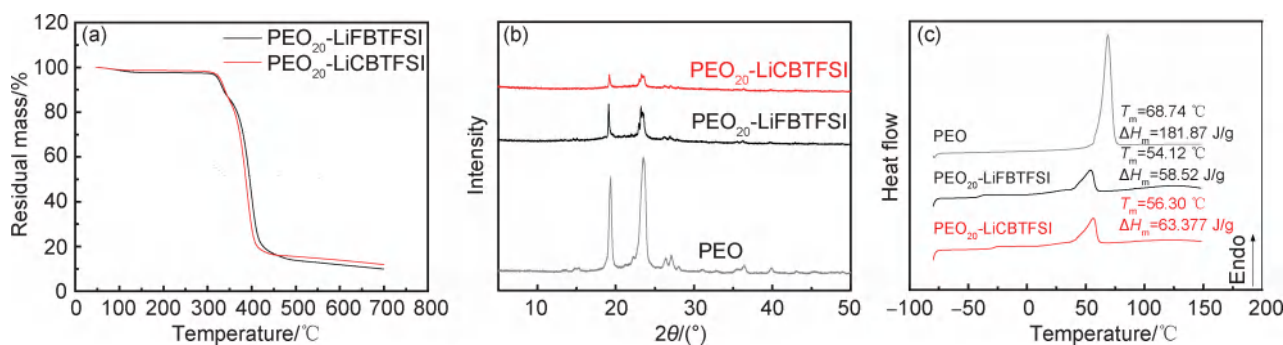


图5 PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI固态电解质热重曲线(a)、XRD谱图(b)及DSC图(c)
Fig.5 Thermogravimetric curves(a), XRD patterns(b) and DSC patterns(c) of PEO₂₀-LiFBTFSI and PEO₂₀-LiCBTFSI

入适量的锂盐可以有效地提高聚合物链段的流动性。由图5(c)可知,与纯PEO相比,两种电解质的熔点温度均有所降低,进一步说明锂盐的加入有助于降低PEO的结晶度^[26],更容易在低温获得晶态的转变,提高链段的移动能力,进而加快Li⁺的传输,提高离子电导率。

2.3 固态聚合物电解质电化学性能分析

图6为PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI的

Arrhenius曲线与电导率-温度关系图。结合图6(a), (b)可以看出,随着温度的升高,固态电解质的电导率逐渐增大,在60℃时,两种聚合物电解质的电导率均达到10⁻⁴ S/cm。由此可得,PEO结晶度的降低有助于Li⁺的传输,从而提高离子电导率。其中,PEO₂₀-LiFBTFSI的电导率略高于PEO₂₀-LiCBTFSI。这是由于F具有较强的吸电子能力和较小的空间位阻,更有利于Li⁺的解离和传输。

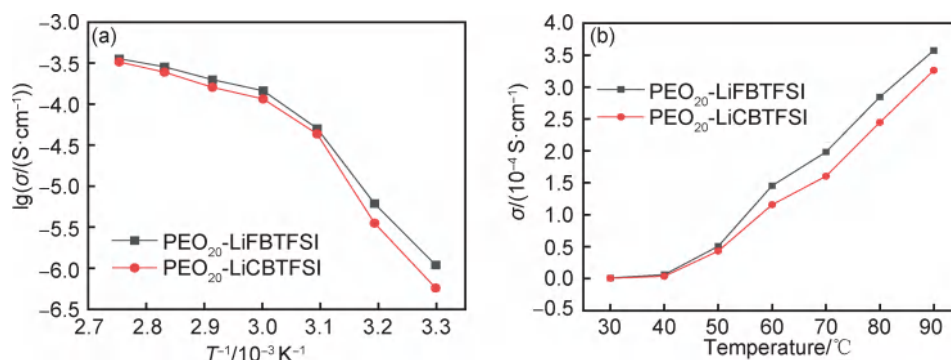


图6 PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI电导率Arrhenius曲线(a)与电导率-温度关系图(b)
Fig.6 Conductivity Arrhenius curves(a) and conductivity-temperature relationship diagram(b) of PEO₂₀-LiFBTFSI and PEO₂₀-LiCBTFSI

图7为60℃下PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI的线性扫描伏安(LSV)曲线。可以看出,两种聚合物电解质的氧化分解电压相近,均在5V左右开始缓慢氧化,电流急剧升高。上述结果表明,两种聚合物电解

质的电化学稳定窗口均大于5V,具有优异的电化学稳定性,满足锂离子电池的工作电压使用需求。

2.4 Li/SPEs/LFP电池性能分析

Li/SPEs/LFP电池的电化学性能如图8所示。

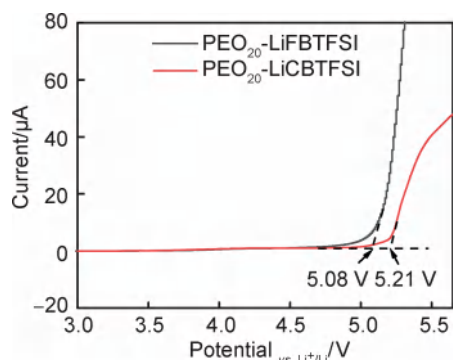


图7 PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI的LSV曲线
Fig.7 LSV curves of PEO₂₀-LiFBTFSI and PEO₂₀-LiCBTFSI

图8(a), (b)为电池的循环伏安曲线,两个电池都在3.6 V处出现氧化峰,在3.2 V处出现还原峰,符合磷酸铁锂电池的氧化还原反应特征。其中, Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/LFP电池的氧化峰电流随着扫描次数的增加而逐渐增大,氧化还原曲线匹配性较差。相比之下, Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/LFP电池在3次循环中曲线基本完全重合,氧化还原曲线匹配性较好、面积

相近且对称,氧化峰和还原峰电压相差较小,说明使用PEO₂₀-LiCBTFSI的锂离子电池具有更好的循环可逆性,并且在循环过程中的极化程度较小。

从图8(c)可以看出,两种磷酸铁锂电池均具有较高的首次放电比容量(约150 mAh·g⁻¹),但采用PEO₂₀-LiFBTFSI组装的电池在循环37次后容量发生明显衰减。与之相比, Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/LFP电池表现出更加优异的循环稳定性,在50次循环后其放电比容量为137.4 mAh·g⁻¹,容量保持率为93.0%。此外,由图8(d)可知, Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/LFP在倍率循环过程中具有优异的电化学可逆性,并且在高倍率下的放电比容量反而大于 Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/LFP,这可能归因于氰基有助于改善锂电极与PEO₂₀-LiCBTFSI之间的界面相容性,具有较低的界面阻抗和较好的界面稳定性,从而使其在高倍率下仍然保持较高的充放电比容量。由此,进一步证明氰基具有良好的稳定性,能够有效提高聚合物电解质的界面稳定性和循环稳定性。

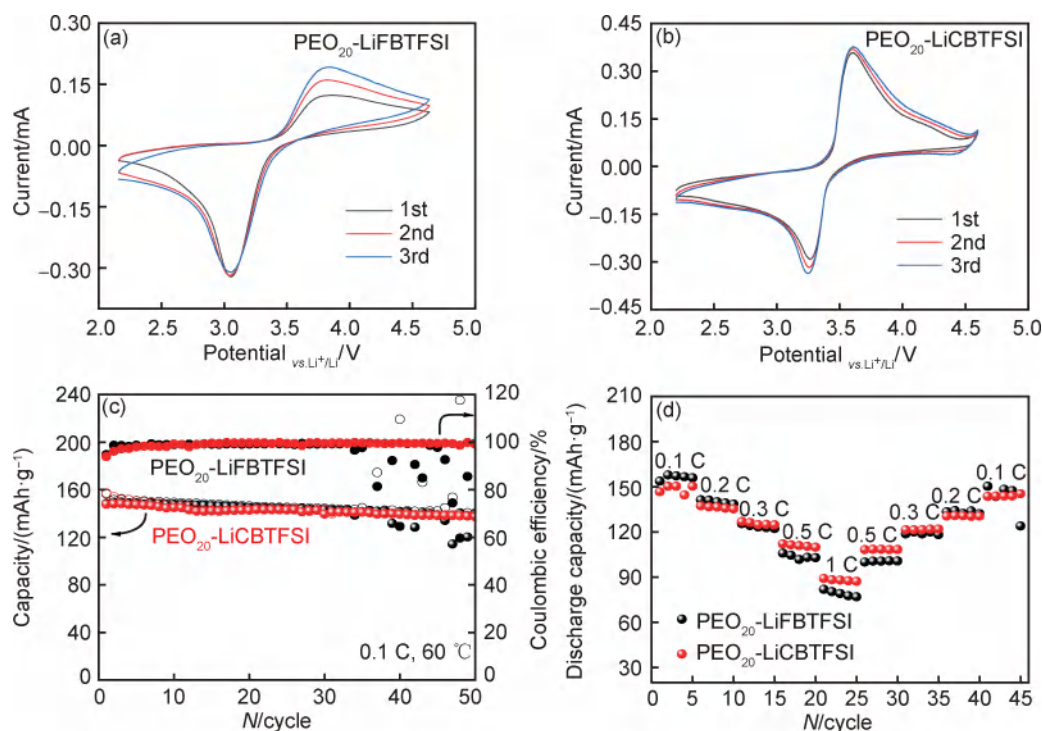


图8 Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/LFP(a)和Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/LFP(b)电池循环伏安曲线及Li/SPEs/LFP在0.1 C下的循环性能(c)与0.1~1 C下的倍率性能(d)

Fig.8 CV curves of Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/LFP(a) and Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/LFP(b) cells and cycling performance of Li/SPEs/LFP at 0.1 C(c) and rate capability at 0.1-1 C(d)

2.5 Li/SPEs/Li界面稳定性分析

图9为Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/Li和Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/Li对称电池在15天内不同储存时间的交流阻抗图和界面阻抗变化曲线。由图9(c)可知,两种电解质

与锂金属电极的界面阻抗在5天后趋于稳定, PEO₂₀-LiCBTFSI体系的界面阻抗较PEO₂₀-LiFBTFSI更小,并且界面阻抗随时间变化相对平缓,表明氰基取代基团对锂电极更为稳定,具有更好的界面相容性,

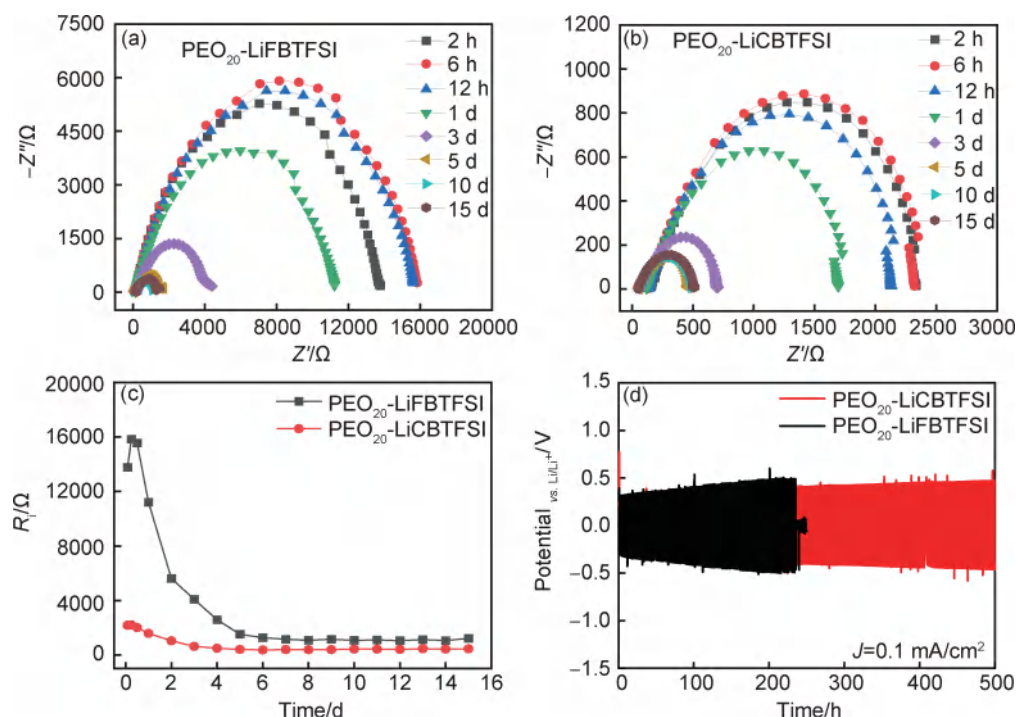


图9 Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/Li(a)和Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/Li(b)在不同储存时间的交流阻抗图、Li/SPEs/Li对称电池的界面阻抗变化曲线(c)及Li/SPEs/Li对称电池在0.1 mA/cm²的循环曲线(d)

Fig.9 Alternating current impedance diagrams of Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/Li(a) and Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/Li(b) at different storage time and interface impedance change curves of symmetrical Li/SPEs/Li battery(c) and cycling curves of symmetrical Li/SPEs/Li battery at 0.1 mA/cm²(d)

界面稳定性较好。

图9(d)为Li/SPEs/Li对称电池在0.1 mA/cm²的循环曲线。可以观察到, Li/PEO₂₀-LiFBTFSI/Li对称电池在循环235 h后发生短路现象, 这可能是由循环过程中锂金属的剥离和不均匀沉积导致, 锂金属在局部区域不断聚集形成“锂枝晶”, 最终刺穿隔膜^[27-29]。相比之下, Li/PEO₂₀-LiCBTFSI/Li对称电池在循环500 h后未出现短路现象, 进一步表明氰基与锂金属之间具有良好的界面相容性, 能够有效抑制锂枝晶生长。

3 结论

(1)以4-氟苯磺酰氯、4-氰基苯磺酰氯为原料, 通过磺酰化、离子交换反应合成了两种不同取代磺酰亚胺锂盐LiFBTFSI和LiCBTFSI, 并分别与PEO共混制备了具有良好热稳定性的固态聚合物电解质PEO₂₀-LiFBTFSI和PEO₂₀-LiCBTFSI。

(2)固态聚合物电解质的离子电导率达到10⁻⁴ S/cm, 电化学稳定窗口大于5 V, 与磷酸铁锂组装的电池首次放电比容量为150 mAh·g⁻¹。PEO₂₀-LiCBTFSI体系表现出更优异的循环和倍率性能, 在50次循环后其放电比容量为137.4 mAh·g⁻¹, 容量保持率为93.0%。采

用PEO₂₀-LiCBTFSI组装的锂对称电池在电流密度0.1 mA/cm²下稳定运行500 h而不发生短路。

参考文献

- [1] ZHAO R, WU Y, LIANG Z, et al. Metal-organic frameworks for solid-state electrolytes[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(8): 2386-2403.
- [2] LI D, WANG J, GUO S, et al. Molecular-scale interface engineering of metal-organic frameworks toward ion transport enables high-performance solid lithium metal battery[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(50): 2070329.
- [3] LI Z, FU J L, ZHOU X Y, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes[J]. Advanced Science, 2023, 10(10): 2201718.
- [4] DENG K R, ZENG Q G, WANG D, et al. Single-ion conducting gel polymer electrolytes: design, preparation and application[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(4): 1557-1577.
- [5] 曹倩, 杨晶晶, 陈卫星, 等. PEO基固态聚合物电解质膜的静电纺丝制备及性能[J]. 材料工程, 2022, 50(10): 148-156.
CAO Q, YANG J J, CHEN W X, et al. Preparation and properties of solid polymer electrolyte membranes based on PEO by electrospinning[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(10): 148-156.
- [6] 陈欣欣, 邹海凤, 陈卓, 等. 单离子导电聚合物电解质膜的制备及电化学性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(8): 8165-8169.
CHEN X X, ZOU H F, CHEN Z, et al. Synthesis and electro-

- chemical performance of lithium single-ion conductive polymer electrolyte membranes [J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(8): 8165-8169.
- [7] LADOUCEUR S, PAILLET S, VIJH A, et al. Synthesis and characterization of a new family of aryl-trifluoromethanesulfonylimide Li-salts for Li-ion batteries and beyond [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 78-88.
- [8] XIA S X, WU X S, ZHANG Z C, et al. Practical challenges and future perspectives of all-solid-state lithium-metal batteries [J]. *Chem*, 2019, 5(4): 753-785.
- [9] CAO C, LI Y, CHEN S S, et al. Electrolyte-solvent-modified alternating copolymer as a single-ion solid polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39): 35683-35692.
- [10] 王子阳, 付茹, 邹海凤, 等. 锂单离子导电聚合物电解质的制备及界面稳定性[J]. *精细化工*, 2024, 41(2): 358-363.
- WANG Z Y, FU R, ZOU H F, et al. Preparation and interfacial stability of single lithium-ion conductive polymer electrolytes[J]. *Fine Chemicals*, 2024, 41(2): 358-363.
- [11] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451: 652-657.
- [12] DING P P, LIN Z Y, GUO X W, et al. Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries [J]. *Materials Today*, 2021, 51: 449-474.
- [13] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- [14] ARMAND M. Polymer solid electrolytes—an overview [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 9/10: 745-754.
- [15] XIAO Z, ZHOU B, WANG J, et al. PEO-based electrolytes blended with star polymers with precisely imprinted polymeric pseudo-crown ether cavities for alkali metal ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 182-189.
- [16] ZHANG X, WANG S, XUE C, et al. Self-suppression of lithium dendrite in all-solid-state lithium metal batteries with poly(vinylidene difluoride)-based solid electrolytes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(11): 1806082.
- [17] LV F, WANG Z, SHI L, et al. Challenges and development of composite solid-state electrolytes for high-performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: 227175.
- [18] CHEN H W, LIN T P, CHANG F C. Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay [J]. *Polymer*, 2002, 43(19): 5281-5288.
- [19] PORCARELLI L, ABOUDZADEH M A, RUBATAT L, et al. Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 364: 191-199.
- [20] HUO H, WU B, ZHANG T, et al. Anion-immobilized polymer electrolyte achieved by cationic metal-organic framework filler for dendrite-free solid-state batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 59-67.
- [21] MEZIANE R, BONNET J P, COURTY M, et al. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 57: 14-19.
- [22] MA Q, ZHANG H, ZHOU C, et al. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(7): 2521-2525.
- [23] MA Q, XIA Y, FENG W F, et al. Impact of the functional group in the polyanion of single lithium-ion conducting polymer electrolytes on the stability of lithium metal electrodes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(39): 32454-32461.
- [24] MORIZUR V, OLIVERO S, DESMURS J R, et al. Novel lithium and sodium salts of sulfonamides and bis(sulfonyl)imides: synthesis and electrical conductivity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(12): 6193-6197.
- [25] YUAN H Y, LUAN J Y, YANG Z L, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolyte with superior electrochemical stability and interfacial compatibility for solid-state lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7249-7256.
- [26] MENGISTIE T S, KO J M, KIM J Y. Enhanced single-ion conduction and free-standing properties of solid polymer electrolyte by incorporating a polyelectrolyte [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(3): 035308.
- [27] LEE Y G, RYU S, SUGIMOTO T. Dendrite-free lithium deposition for lithium metal anodes with interconnected microsphere protection [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 5906-5914.
- [28] LIANG X, PANG Q, KOCHETKOV I R, et al. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 17119.
- [29] HARRY K J, HALLINAN D T, PARKINSON D Y, et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 69-73.

基金项目: 国家自然科学基金项目(22062004)

收稿日期: 2024-03-11; 录用日期: 2024-04-03

通讯作者: 程琥(1977—), 男, 教授, 博士, 主要从事能源电化学、材料化学研究工作, 联系地址: 贵州省贵阳市花溪区贵州师范大学化学与材料科学学院(550001), E-mail: chenghu8802@163.com

(本文责编: 寇凤梅)

引用格式:于帆,杜真真,王珺,等.锂金属电池用石墨烯涂层改性隔膜[J].材料工程,2025,53(7):182-190.

YU Fan, DU Zhenzhen, WANG Jun, et al. Graphene coating modified separator for Li metal batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 182-190.

锂金属电池用石墨烯涂层 改性隔膜

Graphene coating modified separator
for Li metal batteries

于 帆¹, 杜真真², 王 珺², 李炯利^{1,2,3}, 王旭东^{1,2,3*}

(1 北京石墨烯技术研究院有限公司, 北京 100094; 2 中国航发

北京航空材料研究院, 北京 100095; 3 北京市石墨烯

及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

YU Fan¹, DU Zhenzhen², WANG Jun²,

LI Jiongli^{1,2,3}, WANG Xudong^{1,2,3*}

(1 Beijing Institute of Graphene Technology, Beijing 100094, China;

2 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095,

China; 3 Beijing Engineering Research Centre of Graphene

Application, Beijing 100095, China)

摘要:通过隔膜修饰层改性隔膜是一种比较常用的抑制锂枝晶生长,提高电池安全性的手段。本文以金属锂为负极, LiFePO₄ 为正极, 石墨烯涂层改性聚丙烯为隔膜, 组装成锂电池, 通过循环测试、倍率性能测试、电化学阻抗测试以及循环前后锂负极的形貌表征, 探究隔膜上石墨烯涂层分别面向电池正极和面向电池负极对电池性能的影响。循环性能测试结果表明, 石墨烯涂层面向负极侧的电池在 0.2 C 的倍率下, 首次放电比容量可以达到 168 mAh/g, 循环 500 次后, 放电比容量仍然可以达到 154 mAh/g, 容量保持率达到 91.67%。电化学阻抗分析发现, 石墨烯涂层面向负极侧的电池具有更低的界面电阻和更好的反应动力学, 且循环后的锂负极表面均匀平整, 未见明显的锂聚集。石墨烯涂层面向负极的锂电池具有更好的循环性能和更高的安全性。

关键词:改性隔膜; 石墨烯; 锂电池; 枝晶

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000482

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0182-09

Abstract: Separator modification represents a prevalent approach to inhibiting lithium dendrite growth and enhancing battery safety. In this study, lithium metal serves as the negative electrode, LiFePO₄ as the cathode, and a graphene coating modified polypropylene separator is employed. Lithium batteries are assembled and undergo rigorous testing, including cycling tests, rate capability tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements, and morphological analysis of the lithium negative electrode before and after cycling. The primary focus is to investigate the influence of positioning the graphene coating towards either the cathode or the negative electrode on battery performance. Cycle performance results indicate that when the graphene coating faces the negative electrode, the battery exhibits an initial discharge-specific capacity of 168 mAh/g at 0.2 C. After enduring 500 cycles, the discharge-specific capacity remains stable at 154 mAh/g, yielding a capacity retention rate of 91.67%. EIS analysis further reveals that the battery with the graphene coating oriented towards the negative electrode exhibits decreased interfacial resistance and improved reaction kinetics. Moreover, the surface of the cycled lithium negative electrode remains smooth and uniform, devoid of significant lithium dendrite formation. Consequently, lithium batteries configured with the graphene coating facing the negative electrode demonstrate superior

cycle performance and heightened safety.

Key words: modified separator; graphene; lithium battery; dendrite

当前,电池已广泛应用于智能电子、新能源汽车和大规模电网存储等领域,随着设备功率和续航时间的增加,迫切需要开发能量密度高、循环性能稳定、安全性好的电池。金属锂因其理论比容量较高(3860 mAh/g)和氧化还原电位最低(-3.04 V vs. 标准氢电极)等优势,被认为是下一代高能量密度储能材料之一^[1]。然而,金属锂作为电池负极仍然存在很多问题。在重复的充电放电过程中,金属锂会反复沉积和剥离,在锂沉积的过程中,锂离子在金属锂表面沉积形成一个不均匀且不稳定的层,导致形成形状不可预测的锂枝晶,锂枝晶的生长会导致电池性能下降,甚至电池内部短路形成安全问题;而锂剥离的过程中,与锂金属相连的锂枝晶更易于溶解断裂,失去与集流体的接触形成大量的“死锂”,从而阻碍离子传输,导致电池性能下降。近年来,研究者们致力于解决锂枝晶问题,如优化负极结构^[2-3]、改性界面^[4]、改性隔膜^[5-8]、添加电解液添加剂^[9-10]、构建人工固体电解质界面膜(SEI)^[11-12]、改性集流体^[13-14]等。其中,改性隔膜具有一些区别于其他策略的优势。

隔膜作为锂电池不可或缺的一部分,主要起到物理屏障的作用,在控制电池中的离子传输的同时,阻止正、负电极直接接触,防止锂枝晶等刺穿导致短路^[15-16]。改性隔膜可以通过隔膜修饰层调节电池中的离子传输特性,抑制锂枝晶的成核和生长,提高电池的容量和循环寿命,同时隔膜修饰层可以提高隔膜对电解质的润湿性,降低阻抗损耗。因此,改性隔膜为抑制锂金属电池中的锂枝晶提供了一个很好的解决方案^[17]。Zu等^[18]将反应性金属氧化物涂层(如 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 涂层)涂覆在隔膜面向负极侧,以缓解锂枝晶形成的问题。实验发现, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 涂层可以与锂金属负极相互作用并促进均匀的锂沉积,特别是当 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 涂层与氟化电解质一起使用时,这种协同效应使锂电池具有无锂枝晶沉积和快速充电能力,这是因为原位形成的独特的锂金属/隔膜界面,可以有效地重新分布锂离子。 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 涂层作为一种有效离子再分配剂,可以均匀化锂离子的分布,有利于抑制锂枝晶的沉积。Xu等^[19]使用硬模板法制备了一种立方腔碳纳米片,立方腔碳纳米片具有较大的比表面积和良好的电解质润湿性,能有效降低局部电流密度。将其涂覆至商业隔膜表面,涂层面向正极侧,该涂层的立方碳通道可以调节锂的沉积,且涂层具有亲锂特性,消除了锂沉积的成核过电位,有

利于锂的均匀沉积,组装成的锂金属电池,在 $2\text{ mA}/\text{cm}^2$, $2\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 的充放电循环下平均库仑效率可以达到98.5%。且改性后的隔膜具有较高的杨氏模量,可以抑制锂枝晶的生长。

隔膜修饰层面向电池正极侧和隔膜修饰层面向电池负极侧的研究均有,而两者的作用机理不同。本工作使用同样的改性隔膜,探究隔膜修饰层面向电池正极和面向电池负极时,对电池性能产生的影响。使用金属锂作为负极,石墨烯改性聚丙烯隔膜作为改性隔膜,磷酸铁锂为正极,分别组装隔膜修饰层面向电池正极和面向电池负极的电池,通过循环性能测试和倍率性能测试,探究电池材料结构的变化对电池电化学性能的影响,观察充放电后隔膜和锂的表面形貌、锂枝晶的生长情况,测试电池的界面阻抗情况,对抑制锂枝晶生长的机理进行探究。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂与设备

主要试剂:水性黏结剂,LA133,购自成都茵地乐电源科技有限公司;异丙醇、NMP、DMC,均购自上海麦克林生化科技有限公司; LiFePO_4 ,购自广东烛光新能源科技有限公司;PVDF,购自上海易恩化学技术有限公司;乙炔黑(AB),购自上海昭远实业有限公司;PP商业隔膜,购自太原力源锂电科技中心有限公司。所有材料使用前于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空箱中干燥24 h。

主要设备:场发射扫描电子显微镜,JSM-7500;等温吸脱附曲线测试,麦克ASAP 2460 2.02;红外烘干平板涂覆机,MSK-AFA-ES200;电子天平,ML204T;行星式真空搅拌机,MSK-SFM-16;真空手套操作箱,SG1200-750TS;小型液压纽扣电池封口机,MSK-110;电化学工作站,CHI660E;高精度电池性能测试系统,NEWARE。

1.2 石墨烯改性隔膜的制备与电池组装

采用Hummers法制备氧化石墨烯,将一定量的氧化石墨烯置于管式炉中,通入氩气,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温2 h,得到石墨烯粉体。

石墨烯改性隔膜的制备:将一定质量的LA133溶于异丙醇/去离子水(1:3,质量比)的混合溶液中,于室温下搅拌24 h,得到质量分数为4%的溶液,然后将石墨烯与该溶液以质量比9:1混合,继续搅拌24 h,混合均匀后涂于商业隔膜表面,于真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干

燥48 h,获得石墨烯改性隔膜。裁切成16 mm直径的同样尺寸和质量圆片备用。

电池的组装:以NMP为溶剂,将磷酸铁锂、AB和PVDF按照8:1:1的质量比加入研钵中,研磨5~10 min,使电极材料与导电剂和黏结剂充分混合,得到质地均匀黑色浆料,使用红外烘干平板涂覆机涂于铝箔集流体粗糙表面,转移至真空干燥箱中60℃干燥48 h,裁制成正极片。采用金属锂片作负极,1 mol/L LiPF_6 的EC:DMC=1:1(体积比)溶液为电解液,在氩气气氛的手套箱中,组装成CR2032型扣式电池。将组

后的纽扣电池静置10 h。为了探究电池结构的变化对电池性能的影响,将石墨烯改性隔膜在手套箱中组装成扣式电池。将石墨烯涂层面向正极的电池标记为GFC,将石墨烯涂层面向负极的电池标记为GFA,使用商业隔膜的电池标记为PP。图1为电池组装的示意图,图1(a)为GFC电池的结构图,石墨烯改性涂层面向电池正极侧;图1(b)为GFA电池的结构图,石墨烯改性涂层面向电池负极。将两种不同组装方式的电池与未改性的PP隔膜组装成的电池一起进行循环性能测试。未改性的PP电池作为空白对照。

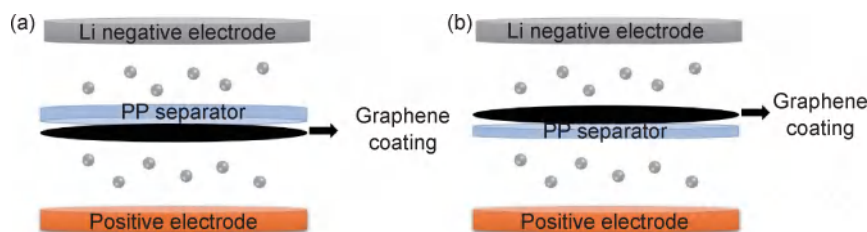


图1 电池组装示意图 (a)GFC;(b)GFA

Fig. 1 Schematic diagram of batteries assembling (a)GFC;(b)GFA

1.3 测试方法

将商业隔膜和石墨烯改性隔膜进行表面喷金处理,利用JSM-7500型场发射扫描电子显微镜对商业隔膜和石墨烯改性隔膜的微观形貌和厚度进行表征。对充放电10个循环后的PP、GFC、GFA电池的金属锂负极的微观形貌进行观察和对比,分析石墨烯改性涂层面向不同侧对锂负极的影响。

采用NEWARE电池测试系统对电池进行室温下的恒流充放电性能测试及不同倍率下的恒流充放电性能测试,测试电压区间为2.5~4.2 V,以 LiFePO_4 的理论比容量170 mAh/g计算电流密度,1 C=170 mA/g。在0.2 C电流密度下循环500次测试电池的循环性能,电流密度从0.1 C逐渐升至2 C测试电池的倍率性能。

2 结果与分析

2.1 石墨烯的形貌及结构

图2为石墨烯的微观形貌与结构图,图2(a),(b)为石墨烯的SEM图,制备的石墨烯呈片状结构,片状结构的石墨烯具有高导电性,其制备的石墨烯改性涂层能够有效降低电池内部的欧姆极化,降低施加在集流体上的局部电流密度,使锂沉积均匀化。另一方面,片状石墨烯具有较高的比表面积,如图2(c)所示。通过氮气等温吸脱附测试可以发现,石墨烯在压力较高的区域出现明显的滞后环,符合IV型等温线,主要由介孔构成,进一步分析孔径分布可以发现,石墨烯

的孔径主要分布在1~10 nm,均为介孔,与氮气等温吸脱附曲线一致,制得的石墨烯比表面积可以达到438.75 cm^2/g ,平均孔径为2.20 nm,有利于储存锂离子,从而调节锂的体积变化。

2.2 隔膜的形貌分析

图3为商业隔膜(PP隔膜)和石墨烯改性隔膜的SEM图。图3(a),(b)为PP隔膜的微观形貌图,在微观下可以看到,PP隔膜表面有很多孔径大小不一的孔,其最大孔径约为200 nm,石墨烯改性涂层对PP隔膜表面形貌影响较大,图3(c),(d)是石墨烯改性隔膜的表面形貌图,石墨烯均匀有效附着在PP隔膜表面,无明显间断和团聚现象,在高倍率下可以明显看到片状石墨烯的存在,相比于PP隔膜,未见明显孔隙,可以机械地阻隔锂枝晶的生长。利用液氮的快速冷冻效果,在液氮中剪裁石墨烯改性隔膜,观察石墨烯改性隔膜的截面形貌。图3(e),(f)是石墨烯改性隔膜的截面图,PP隔膜的厚度为7 μm 左右,在图3(e)中测量的PP隔膜厚度为7.65 μm ,这可能是剪切过程中隔膜的膨胀引起的,基本与实际厚度(7 μm)较为接近,图3(e),(f)中测量的石墨烯改性涂层厚度分别为5.33 μm 和5.32 μm ,由此可以推断制备的石墨烯改性涂层厚度约为5 μm 。涂层较薄,涂层密度约为0.12 mg/cm^2 ,对电池放电比容量影响较小。为了方便比较,后续均使用该厚度的改性涂层。

2.3 循环性能测试

图4为PP电池、GFC电池和GFA电池在室温

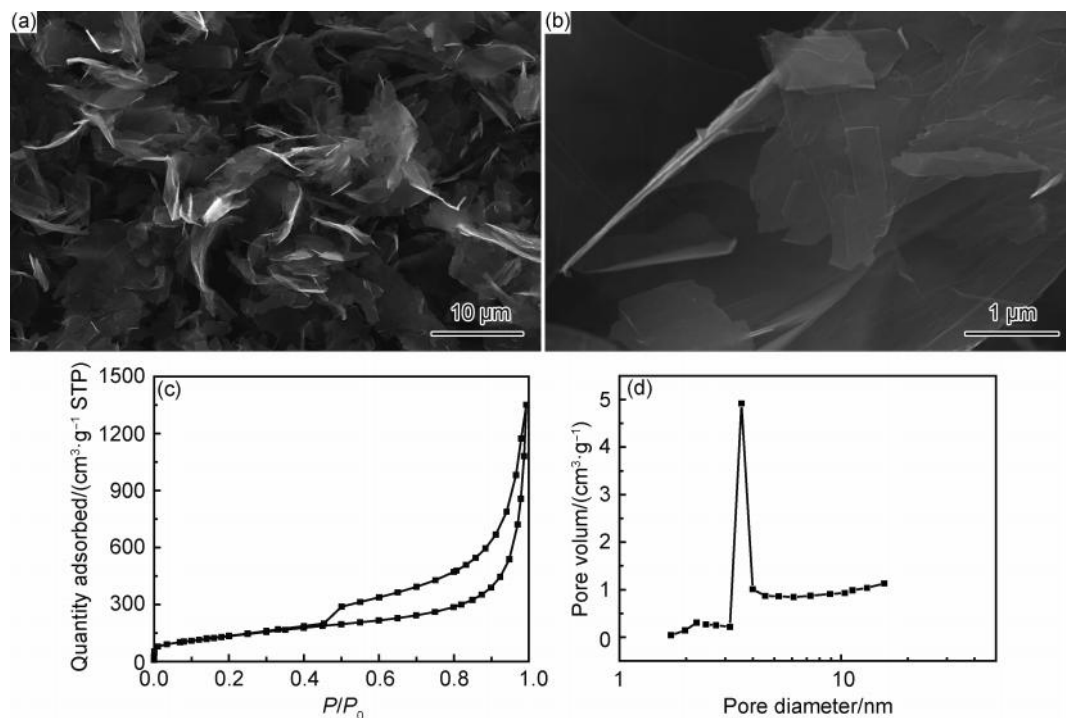


图2 石墨烯的形貌与结构 (a),(b)SEM图;(c)N₂等温吸脱附曲线图;(d)孔径分布图

Fig. 2 Morphology and structure of grapheme (a),(b)SEM images;(c)N₂adsorption and desorption isotherm curves;(d)pore size distribution

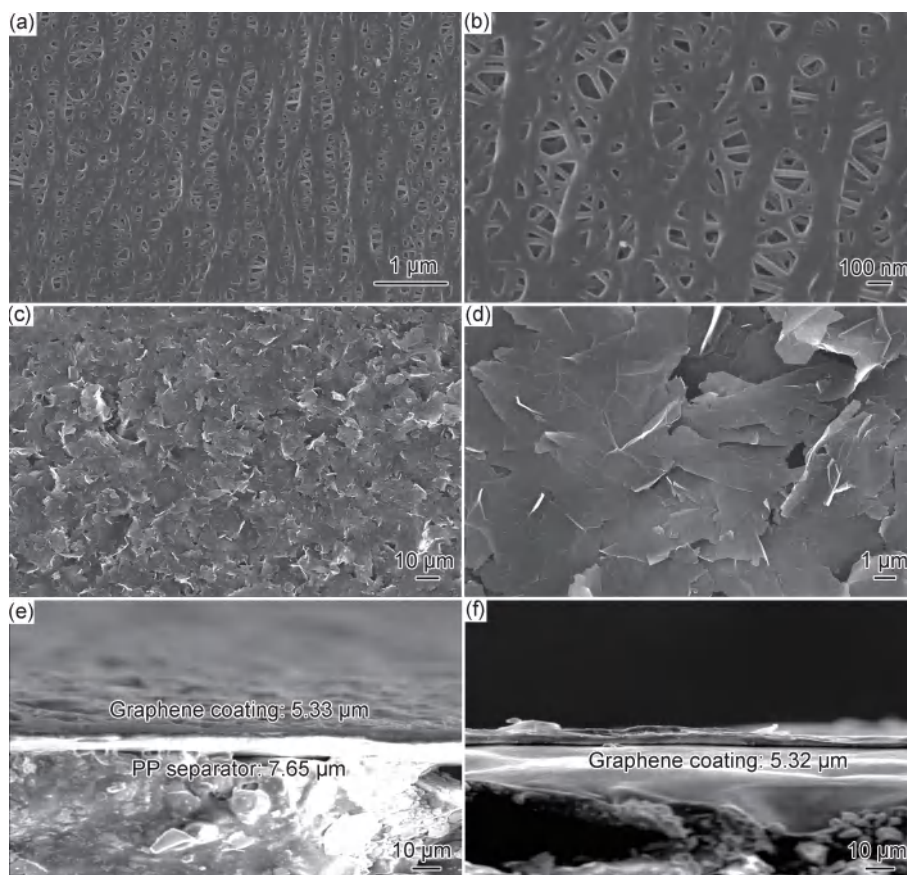


图3 不同隔膜的SEM图

(a),(b) PP隔膜表面;(c),(d) 石墨烯改性隔膜表面;(e),(f)石墨烯改性隔膜截面

Fig. 3 SEM images of different separators

(a),(b)surface of PP separator;(c),(d)surface of graphene modified separator;(e),(f)cross-section of graphene modified separator

25 ℃下,以 0.2 C 的速率,在 2.5~4.2 V 电压下的恒电流充放电测试性能图。如图 4 所示,PP 电池的首次放电比容量为 133 mAh/g,在循环过程中电池容量逐渐下降,直到第 252 个循环后,容量急剧下降,电池失效,这可能是负极表面锂枝晶生长导致的电解质消耗,电池失效。GFC 电池的初始放电比容量为 140 mAh/g,

500 次循环后,放电比容量为 137 mAh/g,容量衰减非常小,整个循环过程中,没有观察到剧烈的容量变化,容量几乎是稳定的。而 GFA 电池的首次放电比容量为 168 mAh/g,随着循环次数的增加,放电比容量略有下降,第 500 次循环的放电比容量仍然可以达到 154 mAh/g,容量保持率高达 91.67%。

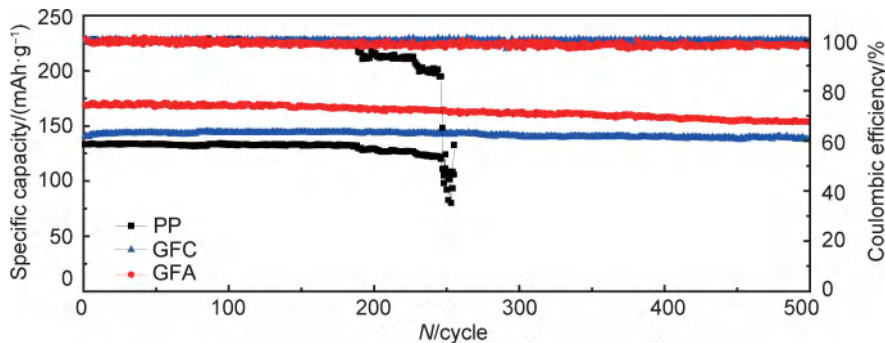


图4 不同电池在 0.2 C 倍率下的循环性能图
Fig. 4 Cycling performance at 0.2 C of different batteries

进一步分析了 3 种电池第 1、5、50、200 次循环的电压分布,如图 5 所示。随着充放电循环的增加,PP 电池的平台电位差逐渐增加,证明电池的极化逐渐增大。从第 1 次循环到第 200 次循环,测得的放电平台电位从 3.39 V 下降至 3.26 V,表明在充放电过程中,极化急剧

增加。相比之下,GFC 电池和 GFA 电池在整个充放电过程中,放电平台电位始终是 3.39 V,充电平台和放电平台之间的极化保持不变,在 200 次循环后也没有极化的增加,这种可逆行为主要是因为石墨烯改性涂层的加入,可以提高锂离子迁移率,改善导电性能,减小极化。

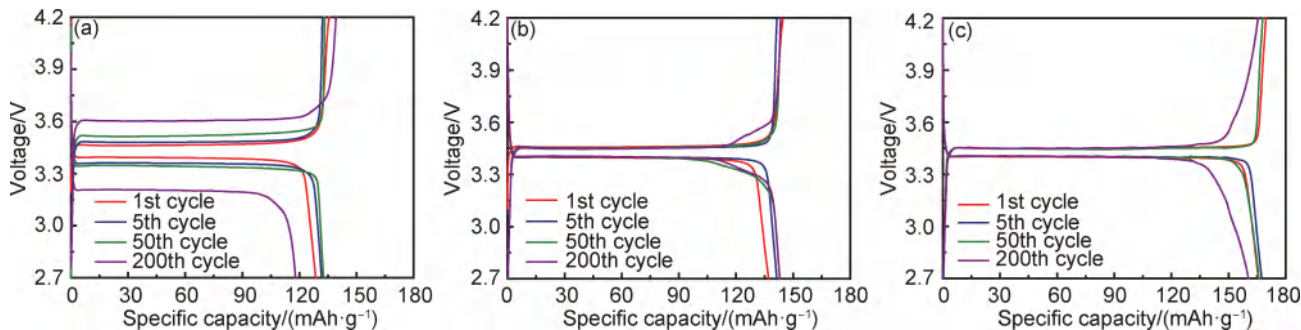


图5 不同电池的电压分布图 (a)PP 电池;(b)GFC 电池;(c)GFA 电池
Fig. 5 Voltage profiles of different batteries (a)PP battery;(b)GFC battery;(c)GFA battery

对 PP 电池、GFC 电池和 GFA 电池的第 5、50、200 次循环的滞后电压进行比较,具体数值见表 1。迟滞效应与锂离子在电极上的扩散直接相关。3 种电池第 1 次循环的平台近乎相似,使用 PP 电池和 GFC、GFA 电池之间差异可以忽略不计。从第 5 个循环开始,可

以观察到,在恒定的平台电位下,PP 电池的极化开始增大,而且随着循环次数的增加,极化程度增大。从第 1 次循环的 0.0772 V,极化持续增加,到第 200 次循环时电压差增加到 0.4032 V,增加了 422.3%,而 GFC 电池和 GFA 电池的电压平台平坦且稳定,具有较低的

表 1 不同电池在不同循环的滞后电压比较

Table 1 Comparison of hysteresis voltage of different batteries in different cycles

Sample	Voltage/V			
	1st	5th	50th	200th
PP	0.0772	0.1238	0.1803	0.4032
GFC	0.0521	0.0571	0.0562	0.0487
GFA	0.0518	0.0537	0.0422	0.0487

滞后电压,随着循环次数的增加,GFC 电池和 GFA 电池的电压差均有所减小,极化没有任何增加,这表明石墨烯改性涂层有利于锂离子在电极上的扩散,同时表明电池材料结构对于电池的极化影响较小。

为了测试隔膜在不同倍率下的充放电性能,将 3 种电池在 0.1、0.2、0.5、1、2 C 倍率下分别循环 10 次进行倍率性能测试,再恢复至 1、0.5、0.2、0.1 C 倍率条件下继续测试,以观察电池容量在不同倍率下的变化。如图 6 所示,GFA 电池在不同倍率下均表现出较高的放电比容量,随着充放电倍率的增加,GFA 电池的放电比容量未出现大幅下降,表现出良好的稳定性,尤其在 2 C 倍率下,放电比容量仍能达到 160 mAh/g。而 GFC 电池虽然放电比容量相比于 PP 电池有提高,但是在不同倍率下,GFC 电池的放电比容量均低于 GFA 电池,且在 2 C 倍率下,放电比容量出现了明显的下降,放电比容量从初始的 150 mAh/g 下降至 127 mAh/g。同时从倍率曲线中可以看出,GFC 电池整体的放电趋势与 PP 电池的趋势一致,由此推断,GFC 电池虽然提高了电池的放电性能,但是并未对电池有实质性改变。Si 等^[20]研究发现电池的界面电阻降低会提高电池的倍率性能,因此 GFA 电池的优秀倍率性能可能是因为界面电阻的降低。为了进一步探究隔膜修饰层对电池性能的影响,在组

装电池时使用双层隔膜,将石墨烯涂层同时作用于电池正极侧和负极侧,组装成 GFA/GFC 电池,并进行了倍率性能测试。从倍率曲线可以看出,GFA/GFC 电池表现出优异的稳定性,但是双层隔膜导致电池内阻增加,GFA/GFC 电池的放电比容量相对较低。

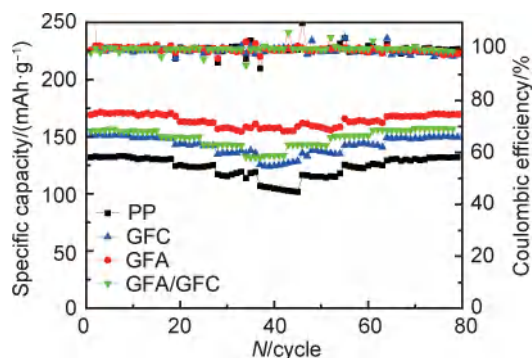


图 6 不同电池的倍率性能

Fig. 6 Rate capability of different batteries

2.4 电化学阻抗测试

为了更好地研究电池结构对电池阻抗的影响,在开路电位下对循环前和 100 次循环后的 PP 电池、GFC 电池和 GFA 电池分别进行电化学阻抗测试(EIS),并通过 ZSimpWin 对阻抗谱进行拟合,3 种电池循环前后的 Nyquist 曲线如图 7(a)~(c)所示。图 7(d)为拟合阻抗

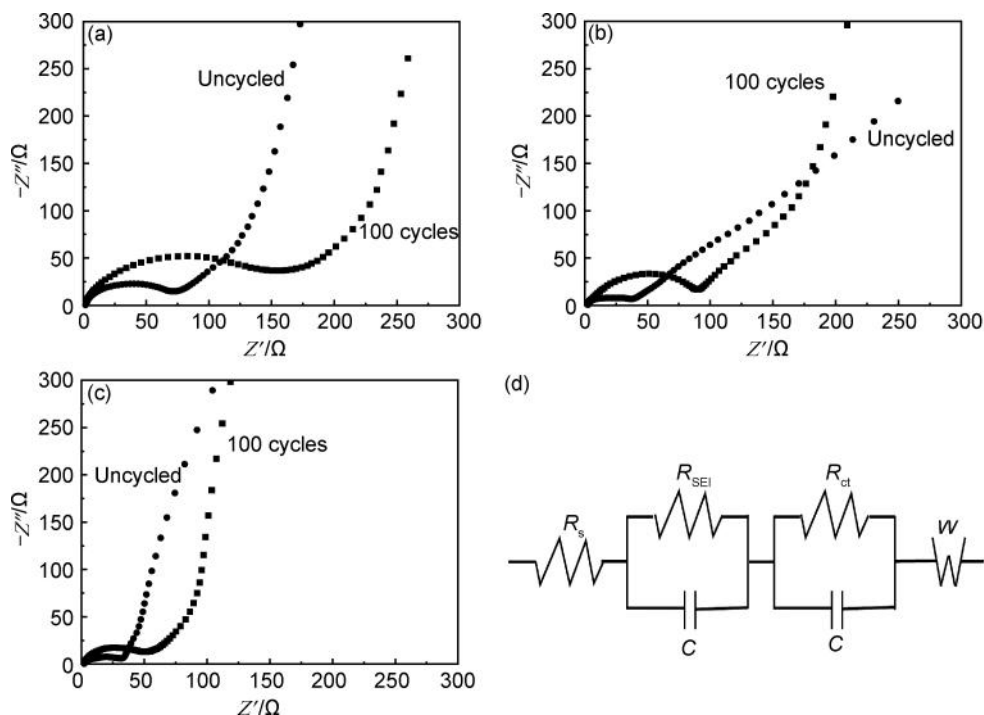


图 7 不同电池循环 100 次前后的电化学交流阻抗图

(a)PP 电池;(b)GFC 电池;(c)GFA 电池;(d)等效电路图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of different batteries before and after 100 cycles

(a)PP battery;(b)GFC battery;(c)GFA battery;(d)corresponding equivalent circuits of the three batteries

谱的等效电路图。等效电路拟合的EIS数据结果如表2所示。 R_s 是溶液电阻; R_{SEI} 是锂离子通过SEI膜扩散的电阻; R_{ct} 是电荷转移反应的电阻; $R=R_s+R_{SEI}+R_{ct}$;C是电容,W是Warburg阻抗。循环前,PP电池的界面电阻R为64.2 Ω ,高于GFC电池(43.8 Ω)和GFA电池(33.1 Ω),这可能是由于石墨烯的多孔结构,改善了电解质的浸润性,从而降低了界面电阻。在1 C倍率下充放电循环100次后,3种电池的界面

电阻均有所增加,PP电池的界面电阻增加至151.8 Ω ,增加了136.4%,GFC电池的界面电阻增加至80.1 Ω ,增加了82.9%,GFA电池的界面电阻增加至54.3 Ω ,增加了64.0%,这可能是因为形成了锂枝晶和死锂,造成了电解质和锂源的反复消耗,电阻增加,但是GFA电池的电阻变化最小,证明其在电池循环过程中性能稳定,这与GFA电池的倍率性能较好是一致的。

表2 循环前后的等效电路图参数

Table 2 Results of the EIS fits using equivalent circuits before and after cycling

Sample	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	R/Ω
PP uncycle	1.5	15.5	47.2	64.2
PP after 100 cycles	3.3	115.5	33.0	151.8
GFC uncycle	1.8	25.6	16.4	43.8
GFC after 100 cycles	1.5	68.5	10.1	80.1
GFA uncycle	2.2	19.8	11.1	33.1
GFA after 100 cycles	1.7	44.1	8.5	54.3

2.5 循环后微观形貌分析/机理分析

锂金属电池中锂离子在充放电过程中的沉积和剥离,使锂离子在负极表面沉积和溶解,当负极表面不均匀或锂离子沉积不均匀时,在负极表面容易形成不均匀的锂成核生长。不均匀的锂成核生长将进一步带来负极粉化、电解液持续消耗、形成锂枝晶甚至刺穿隔膜等问题^[21]。为了直观观察锂负极的变化,将循环充放电25次的电池拆解,将锂负极在DMC中清

洗浸泡,以去除任何残留的电解质溶剂,并在手套箱中干燥,去除多余的DMC溶剂。然后对锂负极进行SEM测试,观察其表面形貌的改变,如图8所示。循环后3种电池的锂负极表面形貌存在显著差异。图8(a-1),(a-2)中,循环后的PP电池的锂负极表面有明显的凹坑,相比之下,图8(b-1),(b-2)中循环后的GFC电池的锂负极表面凹坑较浅,表面形貌有一定程度的改善。图8(c)显示循环后的GFA电池的锂负极

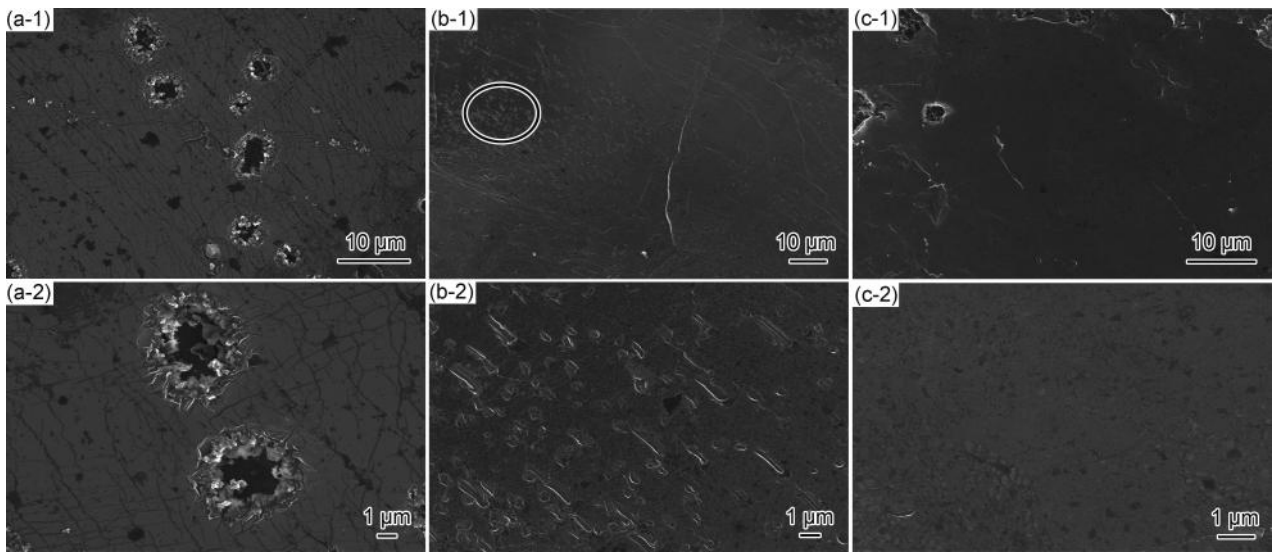


图8 不同电池锂负极循环25次后的低倍(1)和高倍(2)SEM图

(a)PP电池;(b)GFC电池;(c)GFA电池

Fig. 8 SEM images of Li negative electrodes of different batteries after 25 cycling under low(1) and high(2) magnification

(a)PP battery;(b)GFC battery;(c)GFA battery

表面只有少量的波纹存在,在图 8(c-2)放大图中未见任何形式的锂沉积的存在,表面平整,没有任何树枝状结构,证明锂枝晶产生得到有效抑制。这是因为,石墨烯改性涂层在最初的锂沉积过程中,具有离子和电子混合导电性,可以有效降低局部电流密度,引导锂均匀沉积,抑制了锂枝晶生长,提高了锂金属负极的循环寿命,而且锂化后的石墨烯涂层能够在锂金属负极和电解液之间的界面上实现均匀的表面电流流动,有效地利用电化学非活性“死锂”,提升电池的放电容量^[22]。而电池循环性能和电池循环后的微观形貌都可以证明,石墨烯改性涂层在电池负极侧锂沉积更均匀,电池性能更好。

3 结论

(1)由电池隔膜的改性涂层导致的电池材料结构变化对电池性能有较大影响,相同的改性涂层,涂面向正极侧和面向负极侧的电池性能有明显差异。GFA 电池具有更优秀的循环性能,在 0.2 C 的倍率下,首次放电比容量可以达到 168 mAh/g,循环 500 次后,放电比容量仍然可以达到 154 mAh/g;而同样条件下,GFC 电池首次放电比容量为 140 mAh/g,循环 500 次后放电比容量为 137 mAh/g。

(2)面向负极侧的 GFA 电池具有较高的稳定性。在循环前和循环后的电化学阻抗测试中,通过拟合分析,不仅具有最低的界面电阻,而且循环后电阻变化最小。

(3)GFC 电池的锂负极表面出现大量的团簇状锂,证明在充放电过程中,锂沉积不均匀;而 GFA 电池的锂负极表面平整,未见任何形式的锂团聚出现;由此可知,GFA 电池有效抑制锂枝晶的生长和锂的团聚,提高电池循环的安全性。

参考文献

- [1] WEN Y, DING J, LIU J, et al. A separator rich in SnF_2 and NO_3^- directs an ultra-stable interface toward high performance Li metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16 (7): 2957-2967.
- [2] ZHANG W, FAN Q, ZHANG D, et al. Dynamic charge modulate lithium uniform plating functional composite anode for dendrite-free lithium metal batteries [J]. *Nano Energy*, 2022, 102: 107677.
- [3] WANG J, HU H, DUAN S, et al. Construction of moisture-stable lithium diffusion-controlling layer toward high performance dendrite-free lithium anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(12): 2110468.
- [4] XIE Y, HUANG Y, ZHANG Y, et al. Surface modification using heptafluorobutyric acid to produce highly stable Li metal anodes [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2883.
- [5] REN W, ZHU K, ZHANG W, et al. Dendrite-free lithium metal battery enabled by dendritic mesoporous silica coated separator [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(34): 2301586.
- [6] AN Q, WANG H, ZHAO G, et al. Understanding dual-polar group functionalized COFs for accelerating Li-ion transport and dendrite-free deposition in lithium metal anodes [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(2): e12345.
- [7] SONG J, JIANG Y, LU Y, et al. A forceful “dendrite-killer” of polyoxomolybdate with reusability effectively dominating dendrite-free lithium metal anode [J]. *Small*, 2023, 19(40): 2301740.
- [8] TANG W, ZHAO T, WANG K, et al. Dendrite-free lithium metal batteries enabled by coordination chemistry in polymer-ceramic modified separators [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(18): 2314045.
- [9] KIM H J, UMIROV N, PARK J S, et al. Lithium dendritic growth inhibitor enabling high capacity, dendrite-free, and high current operation for rechargeable lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 76-89.
- [10] LEE H G, KIM S Y, LEE J S. Dynamic observation of dendrite growth on lithium metal anode during battery charging/discharging cycles [J]. *npj Computational Materials*, 2022, 8 (1) : 960-972.
- [11] LI H, ZHANG F, WEI W, et al. Promoting air stability of Li anode via an artificial organic/inorganic hybrid layer for dendrite-free lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13 (28): 2301023.
- [12] ZHANG C, XIE J, ZHAO C, et al. Regulating the lithium ions' local coordination environment through designing a COF with single atomic Co site to achieve dendrite-free lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(40): 2304511.
- [13] FAN Y, LIAO J, LUO D, et al. *In situ* formation of a lithiophilic surface on 3D current collectors to regulate lithium nucleation and growth for dendrite-free lithium metal anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139903.
- [14] JIANG W, WANG S, WANG Y, et al. Silica-modified 3D porous copper current collectors toward stable lithium metal anodes [J]. *Energy Technology*, 2023, 11(6): 2300053.
- [15] CHEN H, REN B, WANG Y, et al. The fabrication of high-performance $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ coated PE separator for lithium-ion batteries based on multiple hydrogen bonds [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 465: 142985.
- [16] MUCHAKAYALA R, YARRAMSETTI S, MARAM P S, et al. Modified ceramic coated polyethylene separator-a strategy for using lithium metal as anode with superior electrochemical performance and thermal stability [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107687.

- [17] SU M M, CHEN Y F, WANG S Q, et al. Bifunctional separator with high thermal stability and lithium dendrite inhibition toward high safety lithium-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(5): 107553.
- [18] ZU C, LI J, CAI B, et al. Separators with reactive metal oxide coatings for dendrite-free lithium metal anodes [J]. Journal of Power Sources, 2023, 555: 232336.
- [19] XU S, ZHAO T, YE Y, et al. A designed lithiophilic carbon channel on separator to regulate lithium deposition behavior [J]. Small, 2022, 18(2): 2104390.
- [20] SI J, LI X, REN N, et al. Bifunctional separators with high transference number and uniform ion flux for dendrite-free lithium metal batteries[J]. Journal of Power Sources, 2024, 599: 234225.
- [21] 高春晖, 李宇杰, 孙巍巍, 等. 半限域层次孔炭三维锂负极的构筑及性能[J]. 材料工程, 2023, 51(8): 170-180.
- GAO C H, LI Y J, SUN W W, et al. Construction and performance of semi-confined hierarchical porous carbon three-dimensional lithium anode [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(8): 170-180.
- [22] PARK M, WOO S, SEO J, et al. Directing the uniform and dense Li deposition *via* graphene-enhanced separators for high-stability Li metal batteries [J]. Electrochimica Acta, 2024, 495: 144426.
-
- 收稿日期:**2024-07-03;**录用日期:**2024-10-03
- 通讯作者:**王旭东(1980—),男,研究员,博士,主要从事石墨烯复合材料开发及工程化应用研究,联系地址:北京市海淀区丰智东路3号北京石墨烯技术研究有限公司(100094),E-mail:netfacn@163.com
- (本文责编:齐 新)

引用格式: 赵瑛妹, 赵玉青, 周星宇, 等. UiO-66 金属团簇和缺陷对锂硫电池隔膜电化学性能的影响[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 191-200.

ZHAO Yingmei, ZHAO Yuqing, ZHOU Xingyu, et al. Effects of UiO-66 metal clusters and defects on electrochemical performances of lithium-sulfur battery separators[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 191-200.

UiO-66 金属团簇和缺陷对锂硫电池隔膜电化学性能的影响

Effects of UiO-66 metal clusters and defects on electrochemical performances of lithium-sulfur battery separators

赵瑛妹, 赵玉青, 周星宇, 李海鑫, 程 琥, 庄金亮*

(贵州师范大学 化学与材料科学学院 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001)

ZHAO Yingmei, ZHAO Yuqing, ZHOU Xingyu, LI Haixin, CHENG Hu, ZHUANG Jinliang*

(Key Lab for Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

摘要: 分别以硝酸铈铵($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)和四氯化锆(ZrCl_4)为金属盐, 1,4-对苯二甲酸为有机配体(H_2BDC), 合成 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 两种金属有机框架(MOFs)。通过粉末 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等技术表征 MOFs 的晶体结构和形貌。采用真空抽滤法将 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 负载于 Celgard PP 商用隔膜一侧, 制备 MOFs 修饰的功能性隔膜, 组装并测试锂硫电池的电化学性能。结果表明: Ce-UiO-66 改性隔膜电池具有最优的电化学性能, 在 0.2 C 倍率下, 首圈放电容量为 $1047 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经 200 周次循环后, 容量保持率为 77.5%, 库仑效率接近 100%。在不同倍率循环下, Ce-UiO-66 改性隔膜电池在 0.1、0.2、0.5、1、2 C 倍率下的放电容量分别达到 1281、945、768.1、673.2、604.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 当返回至 0.1 C 时, 容量恢复至 $951.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 74.3%。上述表明 Ce-UiO-66 中的氧化还原活性 $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ 团簇可有效催化多硫化锂的转化反应, 改善氧化还原动力学性能; 此外, Ce-UiO-66 还存在较多缺陷和不饱和配位点, 能够有效锚定多硫化锂(LiPSs), 减缓多硫化物穿梭效应, 进一步提升电池的电化学性能。

关键词: 锂硫电池; 金属有机框架; 隔膜; 多硫化物; 穿梭效应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000282

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0191-10

Abstract: Two metal-organic frameworks (MOFs), Ce-UiO-66, and Zr-UiO-66, are synthesized using cerium ammonium nitrate ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) and zirconium tetrachloride (ZrCl_4) as metal salts, and 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) as the organic linker. The crystal structure and morphology of the MOFs are characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The MOFs-modified functional separators are prepared by loading Ce-UiO-66 and Zr-UiO-66 onto one side of commercial Celgard PP separators *via* vacuum filtration. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries is assembled and tested. The results show that the Ce-UiO-66 modified separator batteries demonstrates optimal electrochemical performance. At a rate of 0.2 C, the initial discharge capacity reaches $1047 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, with a capacity retention rate of 77.5% after 200 cycles and Coulombic efficiency approaching 100%. Under various current rates, the Ce-UiO-66 modified cells deliver discharge capacities of 1281, 945, 768.1, 673.2, 604.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C, respectively. When returning to 0.1 C, the capacity recovers to $951.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ with a capacity retention rate of 74.3%. The above results demonstrate that the redox-active $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ clusters in Ce-UiO-66 can effectively catalyze the

conversion reactions of lithium polysulfides (LiPSs) and enhance the redox kinetics. Furthermore, Ce-UiO-66 possesses abundant defects and unsaturated coordination sites, which can effectively anchor LiPSs, mitigate the shuttle effect, and further enhance the electrochemical performance of batteries.

Key words: lithium-sulfur battery; metal-organic framework; separator; polysulfide; shuttle effect

随着人口的持续增长以及社会的不断进步,人类对能源的需求呈现出日益增长的趋势。因此,迫切需要开发新型的能源存储与转化技术,以满足未来发展的需求。目前应用最广泛的锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)容量已接近其理论值($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),难以满足人们对高能量密度电池的需求。锂硫电池(lithium-sulfur batteries, LSBs)具有超高的理论比容量($1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和能量密度($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),有望成为下一代高能量密度电池^[1-2]。硫是一种丰富、廉价、环境友好的资源,成本相对较低,有助于降低电池的成本。此外,由于LSBs主要反应产物是硫化锂(Li_2S),环境污染相对较小且更易回收利用,具有环境友好性。尽管LSBs具备诸多优点,但现阶段其商业化应用仍存在较大差距。其中,多硫化锂(lithium polysulfides, LiPSs)的穿梭效应是制约其发展的最大瓶颈,该效应导致电池循环寿命显著降低。因此,亟须开发先进隔膜材料抑制多硫化物穿梭效应^[3-4]。

目前,锂硫电池中使用的隔膜材料大多是聚烯烃类聚合物,如聚丙烯(polypropylene, PP)、聚乙烯(polyethylene, PE)以及PP/PE复合材料。尽管这类聚合物具有良好的化学稳定性和多孔性,然而,它们也存在电解液润湿性、热稳定性较差以及难以有效抑制LiPSs穿梭效应等缺点。在商业化隔膜表面修饰功能性涂层可有效阻止多硫化物在正负极之间的穿梭,是改进上述聚烯烃聚合物隔膜的有效途径之一^[5-6]。近年来,各种功能涂层,如碳材料、金属氧化物、金属硫化物等被广泛应用于隔膜改性材料^[7-8]。虽然功能性改性的隔膜能改善锂硫电池电化学性能,但在隔膜的安全性、阻碍多硫化物穿梭、抑制锂枝晶生长以及长期化学/力学稳定性方面,隔膜的性能仍有较大的提升空间。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)材料具有高比表面积、结构多样性、孔径可调和易于功能化等特点,已被成功应用于修饰LSBs隔膜^[9-11]。在众多MOFs材料中,铈基金属有机框架纳米材料(Ce-MOFs)具有氧化还原性金属团簇($\text{Ce}^{4+/3+}$)、高配位数以及优异的水稳定性等特点,被广泛应用于催化、吸附和传感等领域^[12-16]。由于 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 与羧酸配体配位时,通常能够形成具有相似结构的铈氧团簇($\text{Ce}_6\text{-oxo}$)和锆氧团簇($\text{Zr}_6\text{-oxo}$)。因此,相同的有机羧酸配体构筑的Ce-MOFs和Zr-MOFs具有相似的晶体

结构。例如,Zr-UiO-66是由1,4-对苯二甲酸与锆氧团簇构建而成且具有面心立方(face-centered cubic, fcu)拓扑结构的一种MOFs,具有高比表面积、优异的水稳定性和热稳定性,是目前研究最深入、应用最广泛的MOFs材料之一。将Zr-UiO-66的锆氧团簇替换成铈氧团簇,能够获得同样具有面心立方拓扑结构、晶体结构一致的Ce-UiO-66。UiO-66系列MOFs具有高比表面积和丰富的微孔结构,能够使LiPSs通过物理吸附作用限域在MOFs孔道内,有效降低其穿梭效应。此外,UiO-66的金属团簇还可以提供化学锚定位点将LiPSs固定在金属团簇缺陷位。然而,相比于Zr-UiO-66,Ce-UiO-66的 $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ 团簇具有氧化还原性质,因此,有望在电化学领域中表现出与Zr-UiO-66不同的电化学性质。鉴于铈氧团簇和锆氧团簇Lewis酸碱性的差异,其对多硫化物的吸附性能也有所不同。而研究Zr-UiO-66和Ce-UiO-66作为锂硫电池隔膜改性材料将有助于揭示MOFs金属离子节点、晶体缺陷等因素对LSBs电化学性能的影响,从而为设计高性能MOFs修饰隔膜提供理论和实验依据^[17-18]。

基于此,本工作以1,4-对苯二甲酸(H_2BDC)为有机配体,分别于 ZrCl_4 和 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 中通过溶剂热法合成了Zr-UiO-66和Ce-UiO-66两种同构MOFs。采用真空抽滤的方法分别将Zr-UiO-66和Ce-UiO-66负载于Celgard商用隔膜一侧,制备了Zr-UiO-66和Ce-UiO-66修饰的功能性隔膜,并组装成锂硫电池。利用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)、充放电循环测试和倍率循环测试等电化学测试方法研究了不同MOFs修饰隔膜锂硫电池的电化学性能,探讨了MOFs孔道对LiPSs限域作用及金属团簇种类和缺陷对LiPSs的锚定和催化作用。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

硝酸铈铵($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, 分析纯), 1,4-对苯二甲酸(H_2BDC , 分析纯), 四氯化锆(ZrCl_4 , 分析纯)均购自上海阿达玛斯试剂有限公司; 硫单质(S_8 , 99.8%), 聚偏二氟乙烯(PVDF, 99%), LA133黏结剂(水系丙烯腈多元共聚物), N-甲基吡咯烷酮(NMP,

分析纯),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),无水乙醇(EtOH),冰醋酸(HAC),均购自北京伊诺凯科技有限公司;锂片(电池级),导电炭黑(SP),单质硫(S_8),还原氧化石墨烯(rGO),Celgard 2500(PP),CR 2032 电池壳,涂炭铝箔(厚度约为 250 μm)均购买自科路得公司;1,3-二氧环戊烷(DOL,电池级),乙二醇二甲醚(DME,电池级),1 mol/L 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)DOL/DME (1:1,体积比)/2%(质量分数,下同) LiNO_3 的电解液(电池级),硫化锂(Li_2S ,电池级),均购自苏州多多化学试剂科技有限公司。

1.2 MOFs的合成

Ce-UiO-66 合成^[19]:将硝酸铈铵(116.9 mg, 0.213 mmol)加入 10 mL 玻璃瓶中,再加入 0.4 mL 去离子水,超声溶解,形成金属盐溶液。将配体 H_2BDC (35.4 mg, 0.213 mmol)加入 10 mL 玻璃瓶中,再加入 1.2 mL DMF 超声溶解,形成有机配体溶液。将有机配体转移至金属盐溶液中,超声混合均匀,密封,之后在 100 $^\circ\text{C}$ 条件下保温 15 min,反应结束冷却至室温。离心收集,使用 DMF 和 EtOH 清洗,并于 60 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥过夜,得到白色固体粉末,命名为 Ce-UiO-66,产率为 80%。

Zr-UiO-66 合成:将 H_2BDC (747 mg, 4.5 mmol)和 ZrCl_4 (1.05 g, 4.5 mmol)加入玻璃瓶内,再加入 40 mL DMF 和 17 mL HAC。超声混合均匀,之后将得到的混合物转移到高压反应釜内,超声混合均匀,密封,并在 120 $^\circ\text{C}$ 烘箱中保温 24 h,反应结束冷却至室温。离心收集,使用 DMF 和 EtOH 清洗,收集产物,并于 60 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥过夜,得到白色固体粉末,命名为 Zr-UiO-66,产率为 90%。

1.3 UiO-66 隔膜的制备

称取 13.0 mg Ce-UiO-66 和 7.0 mg rGO 于 250 mL 烧杯中,加入 75 mL EtOH 和 25 mL 去离子水,再加入 160 μL LA133 黏结剂,超声振荡 1 h,形成 Ce-UiO-66/rGO 分散液。通过真空抽滤将 Ce-UiO-66/rGO 均匀地负载在 Celgard PP 膜上,于 40 $^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥 12 h。最后用冲片机裁成直径为 19 mm 的圆片,记作 Ce-UiO-66 隔膜,修饰层厚度约为 25 μm 。Zr-UiO-66 隔膜按相同方法制备。

1.4 电池的组配

无硫极片的制备:将 Ce-UiO-66 材料和 PVDF 黏结剂,按照质量比 9:1 混合,以 NMP 为分散剂,球磨均匀。将浆料用涂布机涂敷于涂炭铝箔上,于 50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h,最后用冲片机裁成直径为 11 mm 圆片,命名为 Ce-UiO-66 无硫极片,以备组配对称电池使用。Zr-

UiO-66 无硫极片按相同方法制备。

正极极片的制备:浆料由硫单质和 SP 按质量比 7:3,研磨均匀,转移至玻璃瓶中,放入 155 $^\circ\text{C}$ 烘箱中,反应 12 h,得到 S@SP 复合材料。将 S@SP 复合材料、SP、PVDF 黏结剂按质量比 7:2:1 混合,加入适量 NMP,球磨均匀,将浆料涂敷于涂炭铝箔上(涂敷厚度为 250 μm),烘干,使用冲片机裁成直径为 11 mm 圆片,称重,其质量在 5.6~6.2 mg 之间,硫负载量在 1.5~2.1 mg 左右,备用。

配置 0.2 mol/L Li_2S_6 电解液:在氩气手套箱(KK-021AS,水氧值 $<0.01 \times 10^{-6}$)中,称取 92 mg Li_2S 白色固体粉末和 320 mg S_8 于 20 mL 玻璃瓶内,向其中加入体积比为 1:1 的 DOL 和 DME 溶剂。于 60 $^\circ\text{C}$ 条件下剧烈搅拌 48 h,获得均匀的棕色液体,即为 0.2 mol/L Li_2S_6 电解液。

全电池的组配:以 1 mol/L 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)DOL/DME (1:1,体积比)/2% LiNO_3 为电解液(20 μL),S/C 极片作为正极,隔膜为 Celgard 2500 或修饰隔膜,负极为锂片,弹片和垫片为填充物,在氩气手套箱组配 CR 2032 锂硫全电池。

对称电池的组配:以 0.2 mol/L Li_2S_6 为电解液(20 μL),无硫极片作为负极和正极,隔膜为 Celgard 2500 隔膜,弹片和垫片为填充物,在氩气手套箱组配 CR 2032 对称电池。

1.5 性能测试与表征

采用 S4800 型扫描电子显微镜对 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 材料形貌进行表征;采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)表征所合成样品的结晶度;采用紫外-可见分光光度计(UV-2450)对不同材料吸附后溶液中 LiPSs 的残留浓度进行分析比较。

组装 H 型电解池,测试隔膜渗透能力;并在室温环境不同电流密度(1 C=1675 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)下,采用 Land 2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试;使用 CHI660E 电化学工作站进行 CV 测试,全电池电压范围为 1.7~2.8 V。EIS 测试电位为 -1.0~1.0 V (vs. Li/Li^+),频率范围为 10^{-2} ~ 10^5 Hz,振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 UiO-66 材料分析

UiO-66 晶体结构如图 1(a)所示,它是由二羧酸配体 BDC 和 Zr_6 簇自组装形成的网络拓扑结构。溶剂热合成的 Zr-UiO-66 和 Ce-UiO-66 具有相同的晶体结构,且与 UiO-66 模拟的粉末 XRD 谱图完全吻合(图 1(b))。图 1(c),(d)分别为 Zr-UiO-66 和 Ce-UiO-66

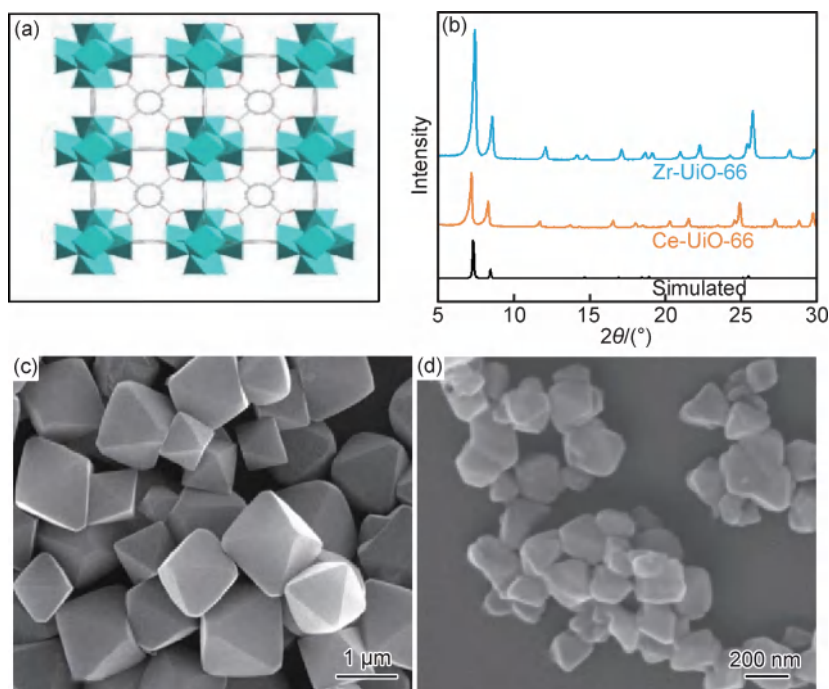


图1 UiO-66 晶体结构(a)、Zr-UiO-66 和 Ce-UiO-66 粉末 XRD 谱图(b)及 Zr-UiO-66(c)与 Ce-UiO-66 (d)SEM 图

Fig.1 UiO-66 crystal structure(a), XRD patterns of Zr-UiO-66 and Ce-UiO-66(b), SEM images of Zr-UiO-66(c) and Ce-UiO-66(d)

SEM 图,可以看出,Zr-UiO-66 具有规则的八面体形貌,尺寸在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间;Ce-UiO-66 为不规则的八面体,尺寸在 200 nm 左右,具有明显缺陷,可能是由 $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ 金属团簇存在较多配体缺失导致^[20]。

图 2 为 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 吸附 Li_2S_6 后溶液的数码照片和 UV-Vis 吸收光谱。UV-Vis 吸收光谱表明(图 2(e)),添加 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 吸附剂后,吸附后的 Li_2S_6 上清液在 420 nm 处的吸收峰消失,Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 均对 Li_2S_6 有较强的吸附作

用。与之相对应, Li_2S_6 溶液添加 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 吸附剂后,其溶液颜色发生明显变化。特别是加入 Ce-UiO-66 后, Li_2S_6 溶液颜色迅速从棕黄色转变为淡黄色,3 h 后(图 2(c)),溶液完全无色。而 Zr-UiO-66 作为吸附剂,尽管 3 h 后 Li_2S_6 溶液颜色完全消退,但其初始吸附 Li_2S_6 速度显著低于 Ce-UiO-66。上述结果表明,Zr-UiO-66 和 Ce-UiO-66 均为同构 MOFs,但 Ce-UiO-66 因晶体缺陷较多、尺寸较小以及对 S_6^{2-} 的高亲和性,表现出对 Li_2S_6 更优异的吸附性能^[21]。

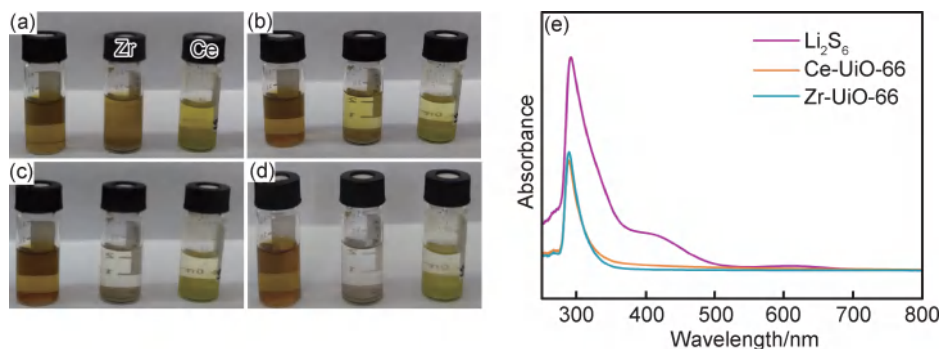


图2 不同吸附时间节点 Li_2S_6 溶液的数码图像以及 UV-Vis 吸收光谱

(a)0 h;(b)1 h;(c)3 h;(d)6 h;(e)UV-Vis 吸收光谱

Fig.2 Digital images of Li_2S_6 solutions at certain adsorption time and UV-Vis absorption spectra

(a)0 h;(b)1 h;(c)3 h;(d)6 h;(e)UV-Vis absorption spectra

2.2 隔膜渗透能力分析

为进一步考察 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 修饰隔膜对 LiPSs 的吸附性能,通过真空抽滤将相同质量的

Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 材料均匀地负载在 Celgard PP 膜上,于 40°C 条件下真空干燥 12 h,用冲片机裁成圆形 MOFs 隔膜(Ce-UiO-66/Celgard 和 Zr-UiO-66/

Celgard), 并通过 H 型电解池静态扩散实验验证了上述 MOFs 修饰隔膜的吸附性能, 如图 3 所示。由图可见, H 型电解池中两个密封腔室用 MOFs 修饰隔膜隔离, 左侧腔室为 Li_2S_6 溶液, 右侧腔室为醚类溶剂 (DOL:DME=1:1, 体积比)。对于 rGO/Celgard PP 隔膜和原始的 Celgard PP 隔膜, Li_2S_6 在短时间内即逐渐穿透 Celgard PP 隔膜, 6 h 后, 右侧溶液明显变黄, 表明原始的 Celgard PP 隔膜和 rGO/Celgard PP 隔膜

对 Li_2S_6 截硫能力均较差。与之相反, 以 Ce-UiO-66/Celgard 和 Zr-UiO-66/Celgard 作为隔膜, 右侧溶液在 12 h 内未观察到明显的溶液变化, 表明 Ce-UiO-66/Celgard 和 Zr-UiO-66/Celgard 隔膜能够有效阻碍 Li_2S_6 的迁移。上述结果表明, Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 有望作为锂硫电池隔膜功能改性材料, 抑制多硫化物的穿梭, 从而提高电池的电化学性能和循环稳定性。



图3 Ce-UiO-66/Celgard(a)、Zr-UiO-66/Celgard(b)、rGO/Celgard(c)及原始Celgard PP(d)对 Li_2S_6 迁移效果实物图

Fig.3 Photographs of diffusion effects of Ce-UiO-66/Celgard(a), Zr-UiO-66/Celgard(b), rGO/Celgard(c) and pristine Celgard PP separators(d) on Li_2S_6

2.3 UiO-66 隔膜电池电化学性能分析

将 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 负载于碳纸组装对称电池, 通过循环伏安曲线研究 MOFs 对多硫化锂氧化还原动力学性能的影响^[22], 如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 不含 Li_2S_6 的空白电解液 CV 曲线近乎为一条直线, 证明在此位点区间内的氧化还原峰与 Li_2S_6 的转化有关。当加入 Li_2S_6 后, 电池 CV 曲线具有明显的氧化还

原峰, 表明 CV 曲线的特征氧化还原峰来自 Li_2S_6 硫化物的转化。相比于 Zr-UiO-66 组成的对称电池, Ce-UiO-66 电池具有显著的氧化/还原特征峰, 起峰位置更早, 且峰电流密度更高, 表明 Ce-UiO-66 的 $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ 团簇对 LiPSs 具有一定的催化活性。经过多周期循环测试, Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 对称电池的 CV 曲线均能够完全重合(图 4(b), (c)), 表明两者均具有良好

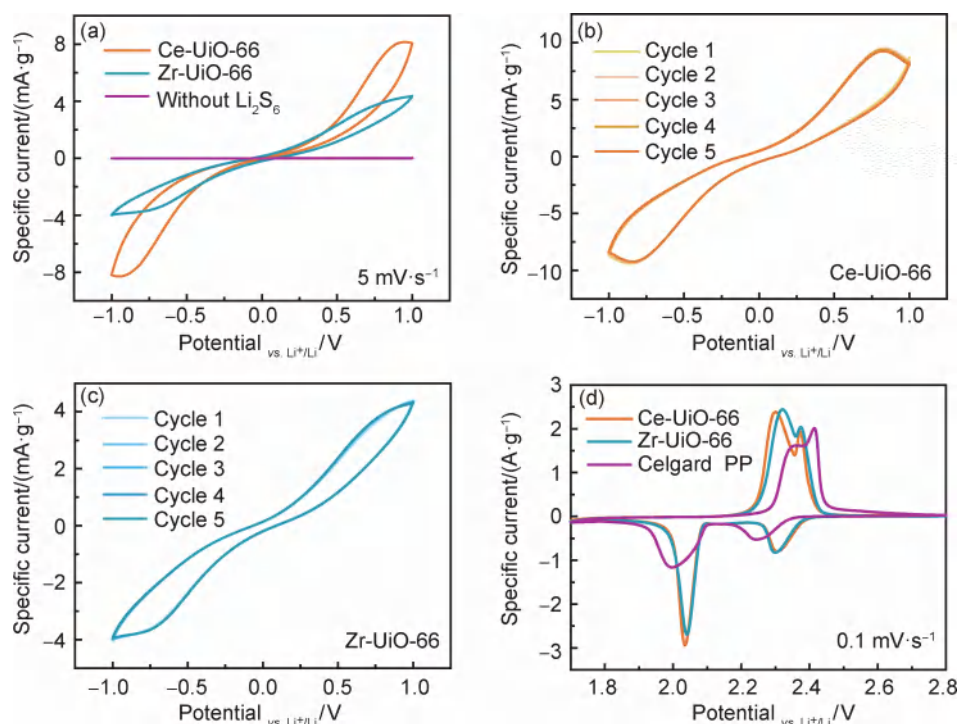


图4 对称电池CV曲线(a)、在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下1~5周期Ce-Uio-66(b)与Zr-Uio-66(c)CV曲线以及锂硫全电池CV曲线(d)

Fig.4 CV curves of the symmetric cells(a), Ce-Uio-66(b) and Zr-Uio-66(c) CV curves of cycles 1-5 at a scanning rate of $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, and CV curves of the Li-S full-cell(d)

的稳定性和可逆性。图4(d)为Ce-Uio-66/Celgard、Zr-Uio-66/Celgard和原始Celgard PP作为隔膜组装的锂硫全电池CV曲线,MOFs修饰隔膜电池的CV曲线在2.3 V和2.0 V附近出现了明显的还原峰,分别对应于 S_8 转化为长链多硫化锂 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$)的过程和短链多硫化锂($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)。在阳极扫描过程中,可以观察到2.30 V处出现的氧化峰和2.37 V处的肩膀峰,该过程对应充电过程中发生了不溶性的 Li_2S 转化为多硫化物,并进一步氧化为单质硫。与原始Celgard PP隔膜电池对比发现,Ce-Uio-66/Celgard和Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池均出现了还原峰正移,氧化峰负移,氧化峰与还原峰电位差从174 mV(Celgard PP)降至65 mV(Ce-Uio-66/Celgard PP)和79 mV(Zr-Uio-66/Celgard PP)。由此可得,Ce-Uio-66/Celgard隔膜电池的极化最小,且具有最佳的氧化还原动力学性能。这主要是由于 $\text{Ce}_6\text{-oxo}$ 团簇对LiPSs具有更强的锚定和催化转化效果^[23-24]。

图5为Ce-Uio-66/Celgard、Zr-Uio-66/Celgard和原始Celgard PP作为隔膜的锂硫电池在0.2 C下循环性能、充放电曲线以及倍率性能。Ce-Uio-66/Celgard和Zr-Uio-66/Celgard修饰隔膜电池在初始放电容量、容量保持率及库仑效率方面均优于Celgard PP隔膜电池。对于Ce-Uio-66/Celgard隔膜电池,首次放电容量为 $1047\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环200次后放电容量

为 $811.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为77.5%,库仑效率接近100%,对应平均每次的容量衰减率低至0.11%。对于Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池,首次放电容量高达 $1102\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环200次后放电容量为 $750.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为68%,库仑效率接近100%,对应平均每次的容量衰减率为0.15%。然而原始Celgard PP隔膜电池,在相同倍率下循环,首次放电容量仅为 $927.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环200次后放电容量为 $324.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率仅为35%,每次的容量衰减率高达0.33%。当倍率为0.2 C时,电池的第1、10、50、100、150、200次循环的充放电电压基本不变,表明MOFs修饰隔膜电池长周期运行相对稳定。虽然Ce-Uio-66/Celgard隔膜电池初始放电容量略低于Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池,但其容量衰减速率更低,容量保持率更高,因此,Ce-Uio-66/Celgard隔膜电池的综合性能优于Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池。

图5(d)为不同倍率下3种隔膜电池循环性能。Ce-Uio-66/Celgard隔膜电池在0.1、0.2、0.5、1、2 C倍率下,放电容量分别为1281、945、768.1、673.2、604.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,返回0.1 C时,其可逆放电容量为951.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为74.3%。Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池在0.1、0.2、0.5、1、2 C倍率下,放电容量分别为1231、894、758、673.3、605 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,返回0.1 C时,

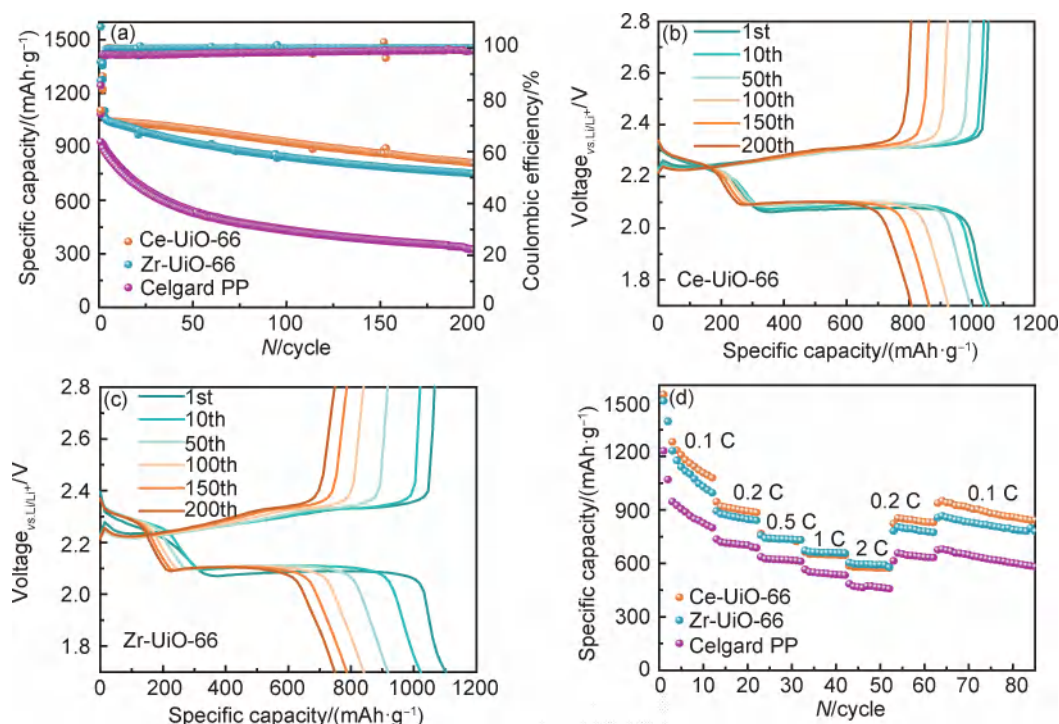


图5 基于Ce-UiO-66、Zr-UiO-66和Celgard PP隔膜的锂硫电池0.2 C下循环性能(a)、Ce-UiO-66(b)与Zr-UiO-66(c) 0.2 C下不同循环周次充放电曲线以及倍率性能(d)

Fig.5 Cycling performance of Li-S batteries based on Ce-UiO-66, Zr-UiO-66, and Celgard PP separators at 0.2 C (a), Ce-UiO-66 (b) and Zr-UiO-66 (c) charge-discharge curves at 0.2 C for different cycle numbers and rate performance (d)

其可逆放电容量为 $857.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 70%。然而, 对于原始 Celgard PP 隔膜电池, 初始容量较低 ($946 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 随着倍率增大, 容量迅速衰减, 容量保持率为 63%, 上述结果表明, 在大电流密度下, Ce-UiO-66/Celgard 和 Zr-UiO-66/Celgard 隔膜仍能加速 LiPSs 的氧化还原动力学, 并限制多硫化锂向锂金属负极侧的扩散穿梭, 具有优异的倍率性能。

图 6 为 Ce-UiO-66/Celgard、Zr-UiO-66/Celgard 和 Celgard PP 隔膜的锂硫电池循环前后的电化学阻抗谱(EIS)。如图 6(a)所示, 在 0.2 C 循环前, 谱图分别由低频区和高频区的一条对角线和一个半圆组成, 其中, x 轴截距代表电解液与电极接触电阻, 即液接电阻 (R_s); 高频区域的单个半圆代表电荷转移电阻 (R_{ct}); 低频区域的直线代表 Warburg 阻抗 (W_s)。Ce-UiO-66/Celgard、Zr-UiO-66/Celgard 隔膜电池的 R_s 值比 Celgard PP 隔膜电池的 R_s 值更小, 表明 MOFs 隔膜能够更有效地促进电解液与电极的接触。此外, Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 隔膜电池的 R_{ct} 值分别为 30Ω 和 41Ω , 明显低于 Celgard PP 隔膜电池的 R_{ct} 值 (77.5Ω), 这说明 MOFs 材料能够提供更快的离子和电子传输通道, 加速反应动力学, 有效抑制多硫化物的穿梭效应。

如图 6(b)所示, 在经过 200 次循环后, 3 种隔膜的

R_s 值变化不大。但对于 Ce-UiO-66/Celgard、Zr-UiO-66/Celgard 修饰隔膜电池, 循环后的电池电荷转移电阻 R_{ct} 值均显著降低, 说明电解液已经充分浸润隔膜, 电池的活化能减小, 加速了锂离子的扩散, 并且界面兼容性良好。虽然 Celgard PP 隔膜电池循环后 R_{ct} 值也有所降低, 但出现了一个新半圆区域, 这可能是由于未溶解的短链多硫化物 Li_2S 和 Li_2S_2 固体沉淀在锂负极上, 导致电解液与电极界面连接不良^[25]。上述结果表明 Ce-UiO-66 和 Zr-UiO-66 修饰隔膜能有效阻断 LPSs 的穿梭, 并防止不溶 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 在锂负极表面沉积。

图 7(a) 为 Ce-UiO-66 改性隔膜的截面 SEM 图, 图 7(b)~(d) 为不同隔膜的电池在 0.2 C 倍率下循环 200 次后锂负极照片, 可以清晰地观察到锂片反应区域的颜色和表面形态差异。Ce-UiO-66/Celgard 隔膜电池中, 锂负极反应区域的颜色较浅, 表面较光滑, 几乎没有多硫化物沉积。这表明 Ce-UiO-66/Celgard 隔膜在防止多硫化物穿梭过程中具有良好的效果, 有效抑制了多硫化物在锂端沉积, 从而保护了锂负极表面不受损伤。相比之下, Zr-UiO-66/Celgard 隔膜电池的反应区域颜色略深, 表面相对平滑, 但仍有少量多硫化物沉积。而 Celgard PP 隔膜电池的反应区域颜色较深, 锂负极表面腐蚀严重, 这表明锂的不均匀沉积导致锂负极表面的损伤。这一现象与阻抗数据相对应,

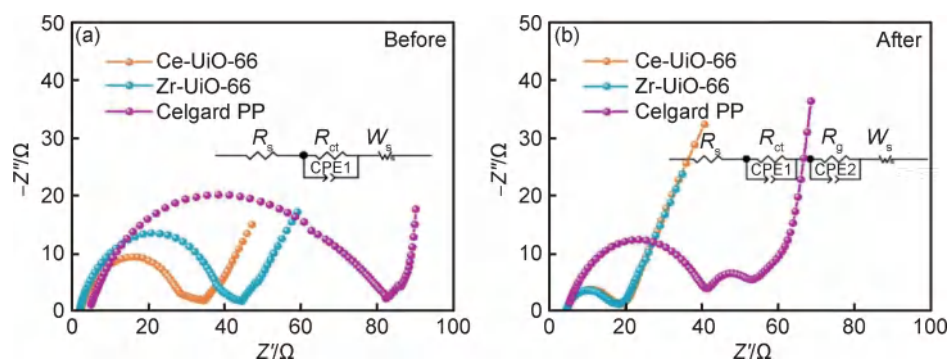


图6 基于Ce-Uio-66、Zr-Uio-66和Celgard PP隔膜的锂硫电池0.2 C循环前(a)和循环200次后(b)阻抗谱图
Fig.6 EIS of Li-S batteries with Ce-Uio-66, Zr-Uio-66, and Celgard PP separators at 0.2 C before cycling(a) and after 200 cycles(b)

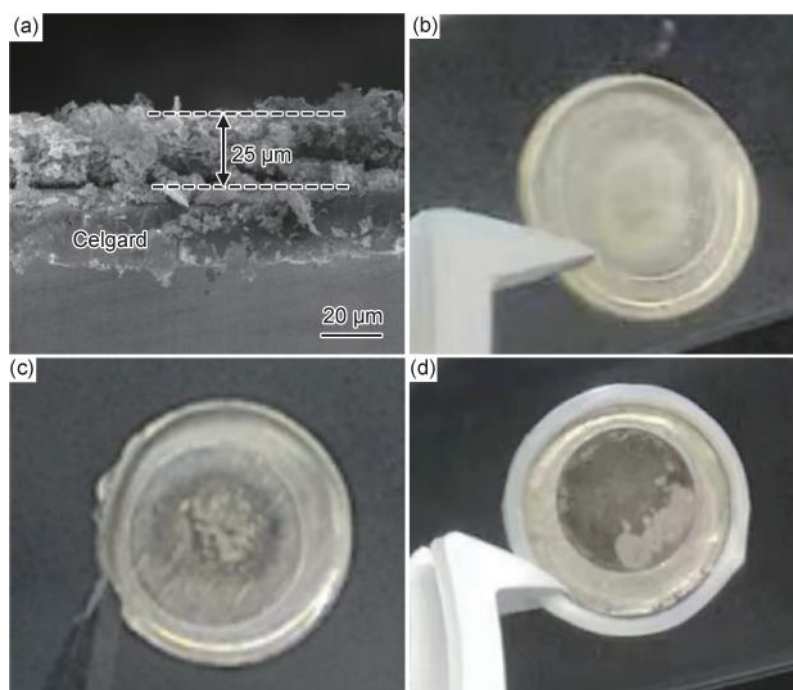


图7 Ce-Uio-66改性隔膜的截面SEM图(a)、使用Ce-Uio-66(b)、Zr-Uio-66(c)及Celgard PP(d)的
锂硫电池在0.2 C倍率下循环200次拆解电池后的负极图片

Fig.7 Cross-sectional SEM image of Ce-Uio-66 modified membrane(a) and images of lithium anodes disassembled from Li-S
batteries after 200 cycles at 0.2 C using Ce-Uio-66(b), Zr-Uio-66(c) and Celgard PP separators(d)

说明Ce-Uio-66和Zr-Uio-66在修饰隔膜方面表现出色,对电池锂负极的腐蚀和锂枝晶生长具有更明显的抑制作用。表1^[8,26-32]为常见MOFs修饰隔膜组装的Li-S电池电化学性能,由表1可见,Ce-Uio-66/Celgard和Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池无论是初始容量还是循环后性能均具有一定优势。

3 结论

(1)合成了Zr-Uio-66和Ce-Uio-66两种同构型的MOFs纳米材料,SEM和XRD表明,Zr-Uio-66具有八面体形貌的微米晶体且结晶度高,而Ce-Uio-66

由不规则的八面体纳米晶体组成。通过真空抽滤将Ce-Uio-66和Zr-Uio-66修饰在Celgard PP隔膜表面,并组装锂硫电池测试其电化学性能。研究发现Uio-66的孔道结构能够有效限制LiPSs的迁移,减缓穿梭效应,提高电池的循环稳定性和库仑效率。

(2)相比于原始的Celgard PP电池,Ce-Uio-66/Celgard和Zr-Uio-66/Celgard隔膜电池性能均得到大幅改善。特别是对于Ce-Uio-66/Celgard电池,0.2 C倍率下,首次放电容量为 $1047 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环200次后放电容量为 $811.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为77.5%,库仑效率接近100%,对应平均每次的容量衰减率低至0.11%。

表 1 基于 Ce/Zr-UiO-66/Celgard 隔膜电池与文献报道的改性隔膜电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical performance between Ce/Zr-UiO-66/Celgard membrane battery and modified membrane reported in reference

Membrane modification material	Carrier material	Sulfur loading/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C-rate /C	Reversible capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycling performance capacity/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	N/cycle	Reference
Ce-UiO-66	Super P	0.65-0.93	0.2	1047	811.6	200	This work
Zr-UiO-66	Super P	0.65-0.93	0.2	1102	750.9	200	This work
UiO-66-1	Super P	1.5	0.5	1032	720	500	[26]
UiO-66-2	Super P	2.5-3.0	0.5	1147	964	200	[27]
UiO-66-SO ₃ Li	CMK-3	2.0	0.5	1020	580	500	[28]
UiO-66-S/Nafion	rGO	1.7	0.2	1185	872	200	[29]
UiO-66-NH ₂ @SiO ₂	G	0.5	0.1	1400	560	100	[30]
HKUST-1@PVDF-HFP	rGO	1-1.5	0.5	1196	802	600	[31]
ZBCP/GF/CNT	Super P	1.0	0.25	1272	738	200	[32]
Ce-MOF-1/CNT	Super P	2.5	1	1021.8	838.8	800	[8]

(3) Ce-UiO-66/Celgard 电池具有优异的容量保持率和循环稳定性,主要原因在于 Ce-UiO-66 中的氧化还原活性 Ce₆-oxo 团簇,在电化学过程中催化 LiPSs 的转化,改善氧化还原动力学性能;此外,由于 Ce-UiO-66 存在较多缺陷和不饱和配位点,能够有效锚定 LiPSs,减缓多硫化物穿梭效应,进一步提高电池的电化学性能。

参考文献

- [1] ZHANG Y, ZHAO Y, KURMANBAYEYA I, et al. Sulfur/nitrogen doped carbon nanotube binder-free electrode for high performance Li/S batteries[C]//17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2014). Como, Italy: The Electrochemical Society, 2014: 517.
- [2] 赵基钢,王赫,郑俊生. 锂离子电容器正极材料的研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(9): 28-36.
ZHAO J G, WANG H, ZHENG J S. Research progress of cathode materials for lithium ion capacitors[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(9): 28-36.
- [3] CHEN M, QI M, YIN J, et al. Embedding sulfur into N-doped carbon nanospheres as enhanced cathode for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Materials Research Bulletin, 2017, 96: 335-339.
- [4] ZHANG L, QIAN T, ZHU X, et al. *In situ* optical spectroscopy characterization for optimal design of lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(22): 5432-5453.
- [5] HE Y, QIAO Y, CHANG Z, et al. The potential of electrolyte filled MOF membranes as ionic sieves in rechargeable batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 2327-2344.
- [6] CHONG Y L, ZHAO D D, WANG B, et al. Metal-organic frameworks functionalized separators for lithium-sulfur batteries [J]. The Chemical Record, 2022, 22(10): e202200142.
- [7] LI S, LIN J, XIONG W, et al. Design principles and direct applications of cobalt-based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 438: 213872.
- [8] HONG X J, SONG C L, YANG Y, et al. Cerium based metal-organic frameworks as an efficient separator coating catalyzing the conversion of polysulfides for high performance lithium-sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2019, 13(2): 1923-1931.
- [9] JAMES S L. Metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2003, 32(5): 276-288.
- [10] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [11] 庄金亮,薛云,申妍铭,等.液相外延法制备金属-有机骨架薄膜及其应用[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2020, 38(5): 104-118.
ZHUANG J L, XUE Y, SHEN Y M, et al. Liquid phase epitaxial growth of metal-organic frameworks thin films and applications [J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences), 2020, 38(5): 104-118.
- [12] JACOBSEN J, IENCO A, D'AMATO R, et al. The chemistry of Ce-based metal-organic frameworks[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(46): 16551-16586.
- [13] XU W J, HUANG B X, LI G, et al. Donor-acceptor mixed-naphthalene diimide-porphyrin MOF for boosting photocatalytic oxidative coupling of amines[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(8): 5723-5732.
- [14] VALVERDE-GONZALEZ A, PINTADO-SIERRA M, RASERO-ALMANSA A, et al. Amino-functionalized zirconium and cerium MOFs: catalysts for visible light induced aerobic oxidation of benzylic alcohols and microwaves assisted N-alkylation of amines[J]. Applied Catalysis A: General, 2021, 623: 118287.
- [15] HOU W, CHEN C, WANG Y, et al. Cerium *versus* zirconium UiO66 metal-organic frameworks coupled with CdS for H₂ evolution under visible light [J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(12): 4012-4019.
- [16] CAMPANELLI M, DEL GIACCO T, DE ANGELIS F, et al. Solvent-free synthetic route for cerium (IV) metal-organic frame-

- works with UiO-66 architecture and their photocatalytic applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(48): 45031-45037.
- [17] LI Q, ZHU H, TANG Y, et al. Chemically grafting nanoscale UiO-66 onto polypyrrole nanotubes for long-life lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Communications, 2019, 55(80): 12108-12111.
- [18] LIU X, WANG S, WANG A, et al. A new cathode material synthesized by a thiol-modified metal-organic framework (MOF) covalently connecting sulfur for superior long-cycling stability in lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(42): 24515-24523.
- [19] QIU X, ZHU Y, ZHANG X, et al. Cerium-based metal-organic frameworks with UiO architecture for visible light-induced aerobic oxidation of benzyl alcohol [J]. Solar RRL, 2020, 4(8): 1900449.
- [20] REN J, LEDWABA M, MUSYOKA N M, et al. Structural defects in metal-organic frameworks (MOFs): formation, detection and control towards practices of interests [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 349: 169-197.
- [21] LI W, QIAN J, ZHAO T, et al. Boosting high-rate Li-S batteries by an MOF-derived catalytic electrode with a layer-by-layer structure[J]. Advanced Science, 2019, 6(16): 1802362.
- [22] ZHANG Y, GE X, KANG Q, et al. Vanadium oxide nanorods embed in porous graphene aerogel as high-efficiency polysulfide-trapping-conversion mediator for high performance lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 393: 124570.
- [23] PU J, SHEN Z, ZHENG J, et al. Multifunctional Co_3S_4 @ sulfur nanotubes for enhanced lithium-sulfur battery performance [J]. Nano Energy, 2017, 37: 7-14.
- [24] JIN H G, WANG M, WEN J X, et al. Oxygen vacancy-rich mixed-valence cerium MOF: an efficient separator coating to high-performance lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 3899-3910.
- [25] WANG X, WANG Y, WU F, et al. Continuous zirconium-based MOF-808 membranes for polysulfide shuttle suppression in lithium-sulfur batteries[J]. Applied Surface Science, 2022, 596: 153628.
- [26] FAN Y, NIU Z, ZHANG F, et al. Suppressing the shuttle effect in lithium-sulfur batteries by a UiO-66-modified polypropylene separator[J]. ACS Omega, 2019, 4(6): 10328-10335.
- [27] HAN J, GAO S, WANG R, et al. Investigation of the mechanism of metal-organic frameworks preventing polysulfide shuttling from the perspective of composition and structure [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(14): 6661-6669.
- [28] WANG Z, HUANG W, HUA J, et al. An anionic-MOF-based bifunctional separator for regulating lithium deposition and suppressing polysulfides shuttle in Li-S batteries [J]. Small Methods, 2020, 4(7): 2000082.
- [29] KIM S H, YEON J S, KIM R, et al. A functional separator coated with sulfonated metal-organic framework/Nafion hybrids for Li-S batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(48): 24971-24978.
- [30] SURIYAKUMAR S, STEPHAN A M, ANGULAKSHMI N, et al. Metal-organic framework@ SiO_2 as permselective separator for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(30): 14623-14632.
- [31] HE Y, CHANG Z, WU S, et al. Simultaneously inhibiting lithium dendrites growth and polysulfides shuttle by a flexible MOF-based membrane in Li-S batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(34): 1802130.
- [32] WU F, ZHAO S, CHEN L, et al. Metal-organic frameworks composites threaded on the CNT knitted separator for suppressing the shuttle effect of lithium sulfur batteries [J]. Energy Storage Materials, 2018, 14: 383-391.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22372045);贵州省科技厅基础研究重点基金项目(黔科合基础-ZK[2022]重点034)

收稿日期:2024-04-17;**录用日期:**2024-05-27

通讯作者:庄金亮(1983—),男,教授,博士,研究方向为多孔材料电化学,联系地址:贵州省贵阳市花溪区贵州师范大学化学与材料科学学院(550001),E-mail:jlzhuang@xmu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:李慧婷,刘希阳,龙俊,等.面向全钒液流电池用磺化支化聚苯并咪唑膜的构筑[J].材料工程,2025,53(7):201-211.
LI Huiting, LIU Xiyang, LONG Jun, et al. Construction of sulfonated branched polybenzimidazole membranes for application in all-vanadium flow battery[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 201-211.

面向全钒液流电池用磺化支化聚苯并咪唑膜的构筑

Construction of sulfonated branched polybenzimidazole membranes for application in all-vanadium flow battery

李慧婷,刘希阳,龙俊,黄文恒,李劲超*,
陈良,陈钺,张亚萍*

(西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010)

LI Huiting, LIU Xiyang, LONG Jun, HUANG Wenheng,
LI Jinchao*, CHEN Liang, CHEN Yin, ZHANG Yaping*
(School of Materials and Chemistry, Southwest University of
Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

摘要:面向全钒液流电池(VFB)应用,通过将合成的支化聚苯并咪唑与1,4-丁基磺酸内酯反应,制备了理论磺化度分别为30%、40%、50%和60%的磺化支化聚苯并咪唑(sb-PBI)膜。其中,sb-PBI-50膜展现出优异的钒离子阻力($9.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$)、质子传导能力($2.05 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)和选择性($2.20 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)。将sb-PBI-50膜装配到VFB中,在80~280 mA/cm²电流密度下,其库伦效率(96.26%~98.35%)、电压效率(73.50%~90.19%)和能量效率(71.72%~86.82%)均高于商用Nafion 212膜。此外,在140 mA/cm²电流密度下,使用sb-PBI-50膜的VFB可稳定进行1170次充放电循环,且保持化学结构和微观形貌稳定,说明sb-PBI-50膜在VFB中具有好的应用潜力。

关键词:膜;磺化支化聚苯并咪唑;质子传导率和选择性;全钒液流电池

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000095

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0201-11

Abstract: The sulfonated branched polybenzimidazole (sb-PBI) membranes with theoretical sulfonation degrees of 30%, 40%, 50%, and 60% are prepared by reacting between synthesized branched polybenzimidazole and 1, 4-butane sultone for application in all-vanadium flow battery (VFB). Among them, the sb-PBI-50 membrane shows excellent vanadium ion resistance ($9.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$), proton conductivity ($2.05 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$), and selectivity ($2.20 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$). The coulomb efficiencies (96.26%-98.35%), voltage efficiencies (73.50%-90.19%), and energy efficiencies (71.72%-86.82%) of VFB with sb-PBI-50 membrane are higher than those of commercial Nafion 212 membrane under the current density of 80-280 mA/cm². In addition, the VFB assembled with sb-PBI-50 membrane can stably carry out 1170 charge-discharge cycles at 140 mA/cm². The chemical structure and micro-morphologies can remain stable after long-term cycles, indicating that the sb-PBI-50 membrane has good application potential in VFB.

Key words: membrane; sulfonated branched polybenzimidazole; proton conductivity and selectivity; all-vanadium flow battery

近年来,我国风电、光伏等可再生能源发电量占总发电量的比例逐年上升^[1]。然而,可再生能源发电易受昼夜更替及季节变化等因素影响,具有不稳定不

连续的特点,难以直接并入电网,实现稳定输出^[2]。因此,亟待开发高效稳定的长时储能设备,以保证可再生能源的合理利用。全钒液流电池(all-vanadium

flow battery, VFB) 因具有本质安全、容量与功率可调、使用寿命长以及环境友好等优势, 已成为储能领域的研究热点, 受到广泛关注^[3]。膜作为 VFB 的重要组成部分之一, 其主要功能包括以下两方面: (1) 阻止正负极电解液的交叉渗透, 以延长电池使用寿命; (2) 构建电池内部电荷载体离子通道, 使电池形成完整的闭合回路, 保证两极之间的电荷平衡^[4]。目前, 具有优异质子传导能力和稳定性的全氟磺酸膜 (例如: nafion 系列膜) 被广泛用于 VFB。然而, nafion 膜的高钒离子渗透率和低质子选择性会导致 VFB 库仑效率和能量效率降低。此外, nafion 膜高昂的售价也限制了其大规模商业化应用^[5]。基于此, 众多科研工作者面向 VFB 应用, 致力于开发兼具优异阻钒性能、高质子传导能力、优异稳定性及低成本的新型膜材料。

聚苯并咪唑 (polybenzimidazole, PBI) 因优异的化学稳定性、出色的阻钒性能和高的性价比, 已成为一种有前景的 VFB 用膜材料^[6-8]。然而, 由于 PBI 中苯并咪唑基团平行排列, 且分子链间存在较强的氢键作用, 导致其虽可有效阻碍钒离子渗透, 但同时也限制了质子的传输^[9]。因此, 如何提升 PBI 膜的质子传导能力, 以进一步优化其在 VFB 中的应用, 已成为研究热点。酸掺杂和分子结构调控是增强 PBI 膜质子传导率的有效方法。其中, Cui 等^[10]通过对 PBI 接枝大体积侧链, 在 180 °C 下将膜的质子传导率从 46.6 mS/cm 提高至 125.3 mS/cm。Geng 等^[7]利用 1,4-萘二羧酸和 3,3'-二氨基联苯胺制备了含萘基的 PBI (NPBI) 膜, 相比传统的 OPBI-20 膜 (0.51 Ω·cm²), NPBI-25 膜的面电阻降低至 0.31 Ω·cm², 质子传导率提升到 8.07 mS/cm。以上结果说明通过分子结构设计可有效提升 PBI 膜的质子传导能力。

本工作合成了理论支化度为 15% 的支化聚苯并咪唑 (b-PBI) 高分子, 并利用 1,4-丁基磺酸内酯, 通过开环接枝反应制备一系列具有不同理论磺化度的磺化支化聚苯并咪唑 (sb-PBI) 膜, 并将其应用于 VFB 中。创新设计思路如下: (1) 支化结构可以有效地调整 PBI 高分子的空间结构, 从而加速质子的传导; (2) 磺酸基团的引入可以提升膜的亲水性, 促进质子的扩散; (3) 调控膜的理论磺化度, 以使其打破质子传导与选择性间的 “trade-off” 效应; (4) 柔性烷基侧链的引入有助于改善膜的力学性能, 增强其在实际应用中的耐久性。此外, 对 sb-PBI 膜的化学结构、微观形貌、理化性能及 VFB 性能进行系统研究, 并与 b-PBI 膜和 Nafion 212 (N212) 膜对比。本研究旨在通过支化与磺化协同作用以显著提升 PBI 膜在 VFB 中的实用水平。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1,4-丁基磺酸内酯、4,4'-二羧酸二苯醚、氯化钠, 购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 3,3'-二氨基联苯胺购自天津众泰材料科技有限公司; 甲烷磺酸购自麦克林生化科技股份有限公司; 二甲亚砆、乙酸乙酯、五氧化二磷、碳酸氢钠购自成都市科隆化学品有限公司; N212 膜购自杜邦公司。

1.2 制备方法

根据文献^[11], 合成了支化三羧酸单体 4,4',4''-(苯-1,3,5-三氧基)三苯甲酸, 并将其与 3,3'-二氨基联苯胺、4,4'-二羧酸二苯醚聚合获得理论支化度为 15% 的 b-PBI 高分子。随后, 通过调节 1,4-丁基磺酸内酯的用量, 制备出了不同理论磺化度的 sb-PBI 膜, sb-PBI-*x* (*x*=理论磺化度) 膜的合成路线如图 1 所示。sb-PBI 膜的理论磺化度 (TSD) 根据公式: $TSD = (n_a/2n_b) \times 100\%$ 计算而得, 其中 *n_a* 和 *n_b* 分别为 1,4-丁基磺酸内酯和 3,3'-二氨基联苯胺的用量, mmol。b-PBI、sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50 和 sb-PBI-60 膜的原料用量如表 1 所示, 制备流程如下:

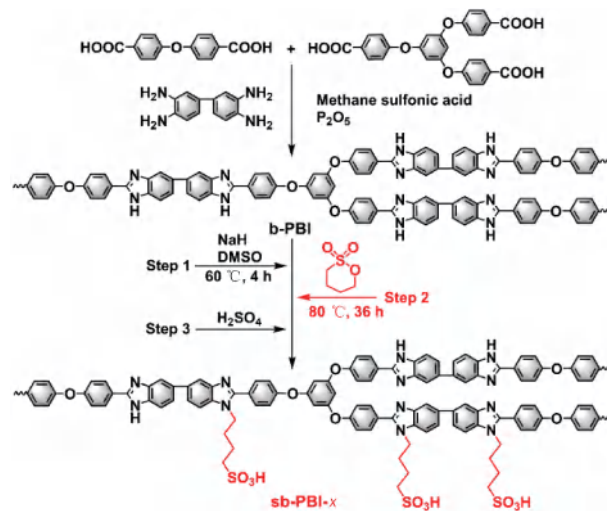


图 1 sb-PBI-*x* 膜的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of sb-PBI-*x* membranes

(1) 在氮气保护下, 将 5.00 g 五氧化二磷溶于 50.00 g 甲烷磺酸中, 50 °C 下反应 3 h 后, 加入 1.07 g (5.00 mmol) 3,3'-二氨基联苯胺、0.36 g (0.75 mmol) 4,4',4''-(苯-1,3,5-三氧基)三苯甲酸、1.00 g (3.88 mmol) 4,4'-二羧基二苯醚, 升温至 120 °C 反应 6 h。随后, 将反应液倒入去离子水中, 得到固体产物, 用 NaHCO₃ 中和至弱碱性, 过滤后在 40 °C 干燥 24 h, 即得到 b-PBI 高分子。将 b-PBI 高分子溶解于二甲亚砆

表 1 b-PBI 和 sb-PBI 膜的原料用量

Table 1 Usage of raw materials of b-PBI and sb-PBI membranes

Membrane	TSD/%	4, 4', 4'' - (benzene-1, 3, 5-trioxy) tribenzoic acid/mmol	4,4'-dicarboxyldiphenyl ether/mmol	3,3'-diaminobiphenylamine/mmol	Sodium hydride/mmol	1,4-butyldisulfonic acid lactone/mmol
b-PBI	0	0.75	3.88	5.00	0	0
sb-PBI-30	30	0.75	3.88	5.00	3.00	3.00
sb-PBI-40	40	0.75	3.88	5.00	4.00	4.00
sb-PBI-50	50	0.75	3.88	5.00	5.00	5.00
sb-PBI-60	60	0.75	3.88	5.00	6.00	6.00

中,配制成一定浓度的铸膜液,流延成膜。然后,在 80 °C 下干燥 24 h,完全除去溶剂,起膜后置于 3.0 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 5 天进行质子化;将膜取出,用去离子水反复洗涤 3 次,即制得 b-PBI 膜,浸泡于去离子水中待用。

(2) 将制备的 2.21 g b-PBI 高分子、0.12 g (3.00 mmol) 或 0.16 g (4.00 mmol) 或 0.20 g (5.00 mmol) 或 0.24 g (6.00 mmol) NaH 加入 250 mL 圆底烧瓶中,并加入 60.0 mL 二甲亚砜,在氮气保护下 60 °C 反应 4 h。随后,加入 0.41 g (3.00 mmol) 或 0.54 g (4.00 mmol) 或 0.68 g (5.00 mmol) 或 0.82 g (6.00 mmol) 1,4-丁基磺酸内酯,80 °C 反应 36 h。待反应结束后,将冷却至室温的反应液倒入 120.0 mL 乙酸乙酯中,过滤收集黄色纤维状固体,并于 40 °C 下干燥 24 h,分别得到 sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50、sb-PBI-60 高分子。将 sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50、sb-PBI-60 高分子溶解于二甲亚砜中,配制成一定浓度的铸膜液,流延成膜。然后,在 80 °C 下干燥 24 h,完全除去溶剂,起膜后置于 3.0 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 5 天进行质子化;将膜取出,用去离子水反复洗涤 3 次,即分别制得 sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50、sb-PBI-60 膜,浸泡于去离子水中待用,其厚度分别为 44、44、45、43 μm 。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器设备

采用 Nicolet-6700 型衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR),测定波数范围为 4000~400 cm^{-1} 、Avance 600 MHz 型核磁共振(NMR)和 ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱(XPS)对膜的化学结构进行表征,溶剂为氘代二甲亚砜。使用 Quattro S 型扫描电子显微镜(SEM)对膜的微观形貌进行表征。在液氮中进行淬断获得膜断面,且膜样测试前需进行喷金处理。

1.3.2 吸水率、溶胀率和离子交换容量

吸水率(W)和溶胀率(Q)的具体测试方法如下:

测量干膜的质量与厚度,再将膜浸泡于去离子水中 24 h,取出拭去膜表面水分,然后测量湿膜的质量与厚度。膜 W 和 Q 的计算如式(1)~(2)所示:

$$W = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q = \frac{h_{\text{wet}} - h_{\text{dry}}}{h_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_{wet} 和 m_{dry} 分别为湿膜与干膜的质量,g; h_{wet} 和 h_{dry} 分别是湿膜与干膜的厚度, μm 。

离子交换容量(IEC, mmol/g)表示膜中自由离子交换基团的含量。测试过程如下:测量干膜的质量,再将其浸泡于 1.0 mol/L NaCl 溶液中 24 h。最后,用 0.01 mol/L NaOH 溶液对浸泡液进行滴定,酚酞作为指示剂。膜 IEC 的计算如式(3)所示:

$$\text{IEC} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{dry}}} \quad (3)$$

式中: c_{NaOH} 为 NaOH 溶液的浓度, mol/L; V_{NaOH} 为滴定过程中消耗的 NaOH 溶液的体积, mL。

1.3.3 力学性能和化学稳定性

将膜裁剪为 1 cm × 5 cm 的样品,用去离子水对其洗涤,60 °C 干燥 24 h 后,测其厚度。通过电子万能试验机(QJ-210A)在室温下对膜的力学性能进行测试,拉伸速率为 10 mm/min。膜最大拉伸强度(σ_{max} , MPa)和断裂伸长率(δ , %)的计算公式如(4)~(5)所示:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{F}{hw} \quad (4)$$

$$\delta = \frac{L'}{L} \times 100\% \quad (5)$$

式中: F 为膜断裂时的最大应力, N; h 和 w 分别为膜的厚度和宽度, mm; L 为夹具间膜的长度, mm; L' 为膜断裂时的绝对伸长量, mm。

采用非原位浸泡法对膜的化学稳定性进行评价。在 40 °C 下,将膜浸泡在 16.0 mL 0.1 mol/L V^{5+} + 3.0 mol/L H_2SO_4 溶液中。在实验过程中,利用紫外-可见分光光谱仪(UV1800PC)分析浸泡溶液在第 3、6、9、

12、15天时所产生 V^{4+} 离子吸光度。每克样品膜产生的 V^{4+} 离子浓度变化可以作为膜降解程度的指标。

1.3.4 钒离子渗透率、质子传导率和选择性

膜的钒离子渗透率($P, \text{cm}^2/\text{min}$)反映其阻钒性能。将膜夹在2个扩散池之间,膜有效面积为 3.14 cm^2 。左右侧扩散池分别含有 $32.0 \text{ mL } 1.0 \text{ mol/L } V^{4+} + 2.0 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 溶液和 $32.0 \text{ mL } 1.0 \text{ mol/L } MgSO_4 + 2.0 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 溶液。使用磁子以 120 r/min 的速度搅拌左右扩散池中的溶液。每隔 12 h ,从右侧扩散池中取 3.0 mL 样品溶液,用紫外-可见分光光谱仪测定 V^{4+} 离子的吸光度。每次测试后,将样品溶液倒回右侧的扩散池中。膜钒离子渗透率的计算如式(6)所示:

$$V \frac{dc_t}{dt} = A \frac{P}{h} (c_0 - c_t) \quad (6)$$

式中: V 为每个扩散池中溶液体积, mL ; c_t 为 $t(\text{min})$ 时右侧扩散池中 V^{4+} 离子的浓度, mol/L ; c_0 为左侧扩散池中 V^{4+} 离子的初始浓度, mol/L ; A 为膜的有效面积, cm^2 。

利用电化学交流阻抗谱(EIS)对膜面电阻($R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$)进行测试。具体方法如下:首先,测量干膜的厚度,再将膜浸泡于 $3.0 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 溶液中 24 h 。最后,以 $3.0 \text{ mol/L } H_2SO_4$ 溶液为介质,用H型电解池和电化学工作站(CHI660E)进行EIS测试,每张膜平行测定3次,膜 R 误差控制在 $\pm 0.002 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。EIS测试频率范围为 $1 \sim 100000 \text{ Hz}$,振幅为 0.005 V 。膜 R_s 和质子传导率($\kappa, \text{S/cm}$)的计算如式(7)~(8)所示:

$$R_s = (R_1 - R_0) A' \quad (7)$$

$$\kappa = \frac{h}{R} \quad (8)$$

式中: A' 为膜的有效面积, cm^2 ; R_1 和 R_0 分别为有膜和无膜的H型电解池的电阻值, Ω 。

质子选择性($\alpha, \text{S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)用来评估膜的综合性能,其计算如式(9)所示:

$$\alpha = \frac{\kappa}{P} \quad (9)$$

1.3.5 理论计算

对膜分子结构重复单元建立模型。模拟计算使用GROMACS程序包,分子模拟力场采用OPLS全原子力场。对于每个模型体系,首先使用最速下降法进行能量最小化以消除可能的构象重叠。然后,恒温恒压系统下对每个模型系统进行 20 ns 的分子动力学模拟。模拟过程中,分子的键长通过LINCS算法进行约束。周期性边界条件应用于所有3个方向。使用V-rescale热浴算法来维持系统的温度。Lennard-

Jones和静电相互作用的截断距离设置为 1.2 nm 。模拟得到的构型和轨迹通过Visual Molecular Dynamics软件来显示。

1.3.6 VFB单电池

通过蠕动泵将正负极储液罐中 30.0 mL 商用电解液($1.5 \text{ mol/L } V^{3.5+} + 3.2 \text{ mol/L } H_2SO_4$)以 60 mL/min 的流速分别在VFB单电池(LSB-1)正负极腔体和储液罐之间循环流动,并通过充放电测试系统(CT-4008-5 V/12 A)测试VFB的性能。VFB的实际运行工况通常是在室温下进行,因此本工作VFB的工作环境温度为 $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(1) VFB自放电测试

开路电压(OCV)是膜钒离子阻力和电池电压保持能力的指标。测试流程如下:首先,在 80 mA/cm^2 下,将VFB的容量充至其理论容量的 $2/3$,以确保电池的充电状态一致。再将VFB搁置,记录电压随时间的变化,直到电压降至 0.8 V 。

(2) VFB效率测试

将VFB在 $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$ 电流密度下进行充放电测试。VFB的库仑效率(CE)、能量效率(EE)和电压效率(VE)计算公式如(10)~(12)所示:

$$CE = \frac{C_{\text{dis}}}{C_{\text{ch}}} \times 100\% \quad (10)$$

$$EE = \frac{E_{\text{dis}}}{E_{\text{ch}}} \times 100\% \quad (11)$$

$$VE = \frac{EE}{CE} \times 100\% \quad (12)$$

式中: C_{dis} 和 C_{ch} 分别是放电容量和充电容量, mAh ; E_{dis} 和 E_{ch} 分别是放电能量和充电能量, mWh 。

(3) VFB长循环测试

对VFB进行充放电循环测试,以评估膜的原位稳定性。

2 结果与分析

2.1 化学结构分析

利用ATR-FTIR对sb-PBI膜进行表征,结果如图2(a)所示。 2921 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动峰。同时, 599 cm^{-1} 处的峰归因于 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动, $\text{S}=\text{O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰出现在 1164 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 处^[12]。 1164 cm^{-1} 处的峰有部分来源于 $\text{C}-\text{O}$ 振动,但是在sb-PBI膜中,该处峰明显增强,这可能是由于 $\text{S}=\text{O}$ 振动峰与 $\text{C}-\text{O}$ 振动峰重合所致。以上结果说明柔性磺烷基侧链已成功接入b-PBI主链。此外, $\text{C}-\text{N}$ 和

C=N 伸缩振动峰分别位于 1286 cm^{-1} 和 1602 cm^{-1} [13]。ATR-FTIR 结果初步证明 sb-PBI 膜已被成功制备。

为进一步证明 sb-PBI 膜的化学结构,其 $^1\text{H-NMR}$ 也被测试,结果如图 2(b) 所示。7.3(H1)、8.3(H2) 的峰来源于 4,4'-二羧基二苯醚的苯环质子,8.3(H6)、7.3(H7)、6.7(H8) 的峰归属于 4,4',4''-(苯-1,3,5-三氧基)三苯甲酸的苯环质子,7.5~8.0(H3~H5) 则源于 3,3'-二氨基联苯胺的苯环质子,13.0(H9) 处的峰对应于咪唑基团上的 N—H 质子,4.4(H10)、2.4(H13)、1.9(H11)、1.6(H12) 处的峰属于磺烷基侧链亚甲基质子峰。然而,在 b-PBI 的 $^1\text{H-NMR}$ 中未观测到磺烷基侧链亚甲基的质子峰。此外,由于 7.5~8.0(H3~H5) 的

峰源于 3,3'-二氨基联苯胺的苯环质子,该单体决定着咪唑基团的理论数目,从而决定着膜磺化度,且此 6 个氢为 1 个多重峰,积分时误差较小,因此将其积分面积规定为 1.000。基于此, sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50、sb-PBI-60 膜在 1.6(H12) 处亚甲基 4 个氢的峰面积分别为 0.193、0.260、0.318、0.372。通过磺化度 (SD) 计算公式: $\text{SD} = (A_{\text{H12}}/A_{\text{H3~H5}})/(4/6)$, 其中 A_{H12} 是 H12 峰面积; $A_{\text{H3~H5}}$ 是 H3~H5 峰面积, sb-PBI-30、sb-PBI-40、sb-PBI-50、sb-PBI-60 膜的实际磺化度分别约为 28.9%、39.0%、47.7%、55.8%, 与理论磺化度基本一致。 $^1\text{H-NMR}$ 结果进一步确定 sb-PBI 膜已被成功构筑。

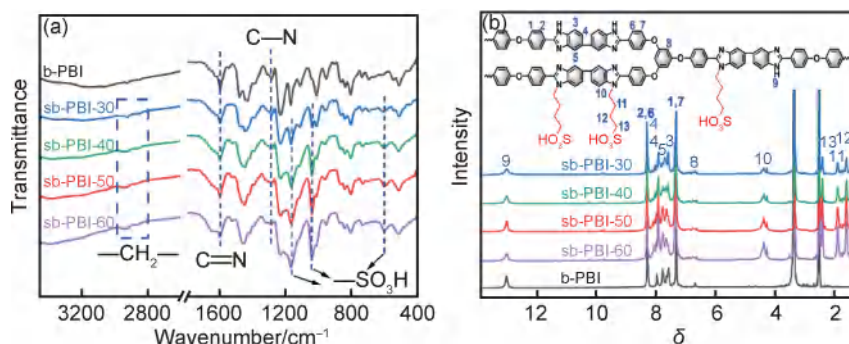


图2 b-PBI和sb-PBI膜的ATR-FTIR(a)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱(b)

Fig. 2 ATR-FTIR(a) and $^1\text{H-NMR}$ (b) spectra of b-PBI and sb-PBI membranes

此外,利用XPS对sb-PBI-50膜的化学结构进行了分析,相应数据如图3所示。在C1s谱中(图3(a)), 284.8 eV的峰对应于C—C键, 286.5 eV的峰归属于C=N。在285.2 eV左右,C—N和C—O键具有相似的结合能。在N1s谱中(图3(b)), 分别在400.1 eV和398.5 eV观察到—NH—和—N=的峰[14], 并且sb-PBI-50膜叔胺N的峰在400.7 eV处被发现,这意味着1,4-丁基磺酸内酯与b-PBI发生了接枝反应。在O1s谱中(图3(c)), 532.1 eV处的峰对应于C—O—C, 532.8 eV的峰归属于C=O。在S2p谱中(图3(d)), 167.9 eV和166.7 eV处的峰可归属于O—S=O的S2p_{1/2}和S2p_{3/2}; 164.3 eV和163.1 eV的峰来源于C—S的S2p_{1/2}和S2p_{3/2} [15]。因此,XPS数据充分证实了sb-PBI-50膜的成功制备。

2.2 吸水率、溶胀率和离子交换容量分析

b-PBI、sb-PBI和N212膜的吸水率、溶胀率和离子交换容量结果如图4(a)所示。所有b-PBI和sb-PBI膜的吸水率均明显高于N212膜(9.47%),这是因为支化结构可以增大膜的自由体积,使其能够容纳更多的水分子。此外,由于引入了亲水性的磺酸基团,相较于b-PBI膜,sb-PBI膜的吸水率进一步增大,且表

现出随理论磺化度增加而增加的趋势。同时,膜的尺寸稳定性与其溶胀率密切相关。尽管sb-PBI膜的吸水率随理论磺化度的升高而增大,但其溶胀率(12.05%~17.22%)变化较小,说明sb-PBI膜具有较为优异的尺寸稳定性,能够较好地满足VFB的应用。

sb-PBI膜(0.96~1.47 mmol/g)的离子交换容量均明显大于N212膜(0.92 mmol/g),且离子交换容量随着理论磺化度的增加而逐渐增大,这表明膜内的游离磺酸基团含量也逐渐增加,能够有效促进质子的传导。因此,较高的离子交换容量值意味着sb-PBI膜将获得强的质子传导能力,为其在VFB中的应用提供了优势。

2.3 力学性能和化学稳定性分析

b-PBI、sb-PBI和N212膜的力学性能如图4(b)所示。随着磺烷基柔性侧链含量的增加,sb-PBI膜的最大拉伸强度逐渐下降,断裂伸长率逐渐上升。这是因为柔性烷基链可以显著提升膜的柔韧性。然而,相比于N212膜,sb-PBI膜具有较大的最大拉伸强度和小的断裂伸长率,这主要归因于N212膜为柔性全氟脂肪烃结构,能够为其提供优异的延展性。总之,sb-PBI膜的力学性能介于b-PBI膜和N212膜之间,充分体现

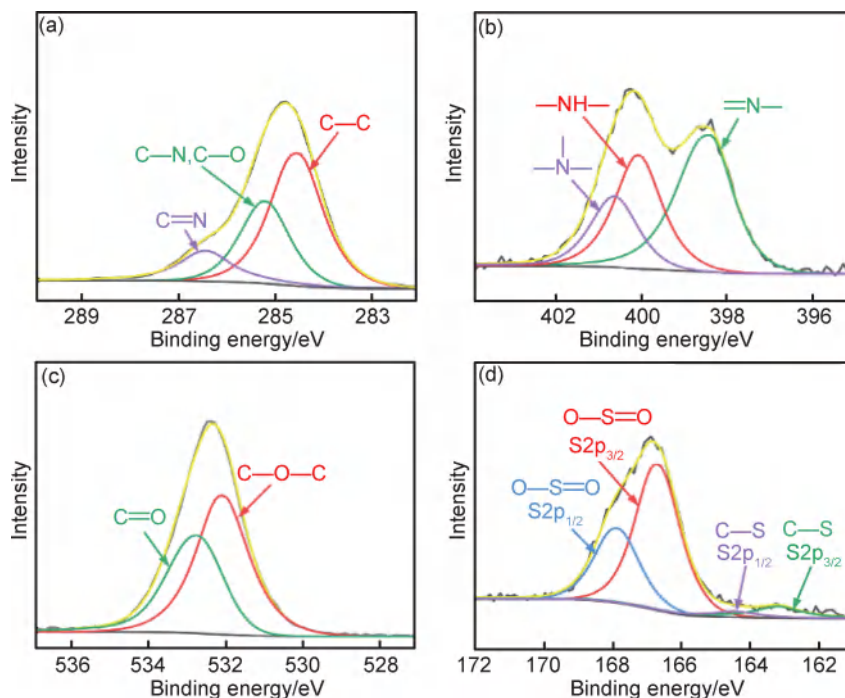
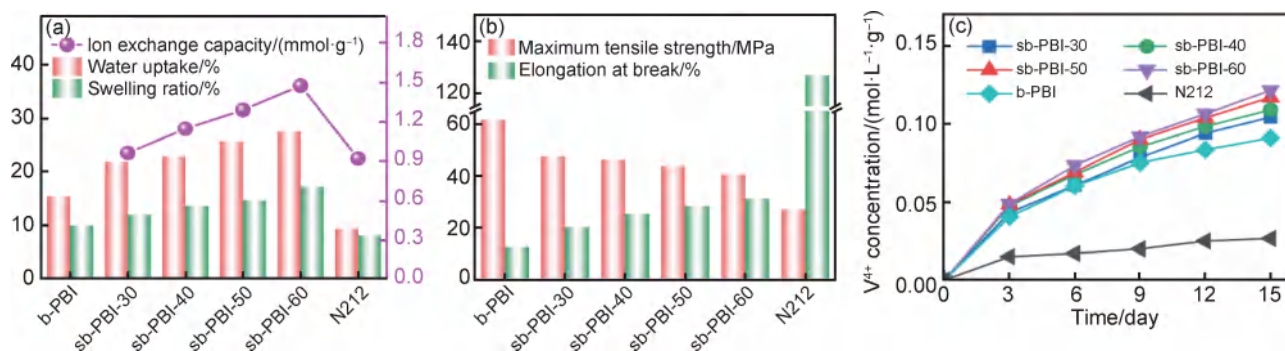


图3 sb-PBI-50膜的XPS谱 (a)C1s;(b)N1s;(c)O1s;(d)S2p

Fig. 3 XPS spectra of sb-PBI-50 membrane (a)C1s;(b)N1s;(c)O1s;(d)S2p

图4 b-PBI、sb-PBI和N212膜的吸水率、溶胀率和离子交换容量(a)、力学性能(b)及每克膜产生的 V^{4+} 离子浓度随时间的变化(c)Fig. 4 Water uptakes, swelling ratios, and ion exchange capacities(a), mechanical properties(b), and concentrations of V^{4+} ions produced per gram membrane over time(c) of b-PBI, sb-PBI, and N212 membranes

了支化磺化结构在平衡膜刚性与柔韧性方面的独特优势。

在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $0.1\text{ mol/L V}^{5+}+3.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,通过加速老化浸泡实验评估了sb-PBI膜的化学稳定性,结果如图4(c)所示。随着时间的延长,每克膜在浸泡液中产生的 V^{4+} 离子浓度逐渐增加。然而,在相同的时间内,sb-PBI膜浸泡液中产生的 V^{4+} 离子浓度略高于b-PBI膜,说明sb-PBI膜的化学稳定性弱于b-PBI膜。这是由于磺酸基团具有强亲水性,能增加膜与强氧化性 V^{5+} 离子的接触概率,导致其高分子骨架被加速氧化降解^[16]。同时,随理论磺化度的提高,磺酸基团的含量逐渐增加,sb-PBI膜化学稳定性呈现

逐渐减弱的趋势。然而,含有磺酸基团的N212膜具有全氟脂肪结构,其骨架具有强疏水性,可有效降低强氧化性 V^{5+} 离子的攻击,从而获得优异的化学稳定性。磺化芳香高分子膜随磺化度的上升,化学稳定性下降的趋势也被Wang等^[17]和Xi等^[18]报道。

2.4 钒离子渗透率、质子传导率和质子选择性分析

膜阻钒性能对VFB的CE具有重要影响(图5)。如图5(a)所示,所有sb-PBI膜的 V^{4+} 离子渗透速率均略高于b-PBI膜,且随理论磺化度的增加而逐渐增大。这是因为磺酸基团的引入增强了膜的亲水性,但同时也略微削弱了阻钒能力。然而,与N212膜相比,b-PBI和sb-PBI膜的 V^{4+} 离子渗透速率显著降低。这

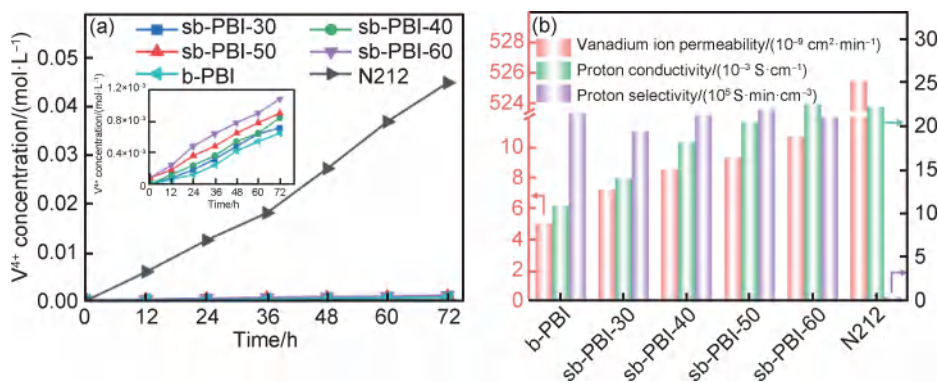


图5 穿过b-PBI、sb-PBI和N212膜的V⁴⁺离子浓度随时间的变化(a),b-PBI、sb-PBI和N212膜的钒离子渗透率、质子传导率和质子选择性(b)

Fig. 5 Changes in V⁴⁺ concentrations with time across b-PBI, sb-PBI, and N212 membranes (a), vanadium ion permeabilities, proton conductivities and proton selectivities of b-PBI, sb-PBI, and N212 membranes (b)

主要归因于膜中咪唑基团带有正电荷,能够产生强烈的Donnan排斥效应,从而有效抑制钒离子的渗透^[19]。因此,sb-PBI膜不仅能使VFB获得优异的CE,还能提升VFB的电压保持能力。

此外,与b-PBI膜($0.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$)相比,sb-PBI-40($0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、sb-PBI-50($0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、sb-PBI-60($0.19 \Omega \cdot \text{cm}^2$)膜的面电阻均降低,这表明磺酸基团的引入能够有效增加膜对质子的传导能力。特别是sb-PBI-60膜的面电阻低于N212膜($0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$),显示出优异的质子传导性能。从图5(b)中可以看出,所有膜的质子传导率呈现以下趋势:sb-PBI-60($2.26 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)>N212($2.23 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)>sb-PBI-50($2.05 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)>sb-PBI-40($1.82 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)>sb-PBI-30($1.41 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)>b-PBI($1.09 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)。采用分子动力学模拟的方法,分别计算了线型OPBI和b-PBI膜的自由体积(FFV)。b-PBI膜的FFV达到27.72%,显著高于OPBI膜(18.87%),说明支化结构有效地增加了b-PBI膜的空间结构,降低了高分子链堆积密度,增大了链间空隙,将有助于提升质子的传输速率。此外,磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)是酸性质子供体,在 $-\text{SO}_3^-$ 周围酸性水区域,高浓度的水合氢离子(H_3O^+)会诱导水分子重新排列,从而在水-水合氢离子域($\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{OH}_2$)中显著提高可有效传递质子的短氢键数目^[20]。因此,支化结构和磺酸基团的协同作用加速了sb-PBI膜的质子传导。

质子选择性是评价膜综合性能的重要指标,膜具有高的质子选择性可帮助VFB获得杰出的EE。如图5(b)所示,相较于N212膜($4.23 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$),b-PBI($2.15 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)和sb-PBI($1.95 \sim 2.20 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)膜具有高的质子选择性。但是,除sb-PBI-50膜($2.20 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$)外,其余

sb-PBI膜均低于b-PBI膜。这是因为磺酸基团的引入,虽能有效促进膜质子传导能力提升,但也会导致膜阻钒能力下降。因此,sb-PBI-30、sb-PBI-40膜中磺酸基团的含量较少,导致其质子传导能力不足;而sb-PBI-60膜虽因高含量的磺酸基团提高了质子传导率,但也增大了钒离子渗透率。适当的磺酸基团含量可使膜获得合适的亲水性,既能吸附足够的水分子以促进质子传导,又不会因过度亲水而导致钒离子渗透率增加。理论磺化度为50%的sb-PBI-50膜在质子传导和阻钒性能之间实现了最佳优化,成功打破了质子传导与选择性间的“trade-off”效应,从而获得了最高质子选择性,能够帮助VFB获得更为优异的性能。

2.5 VFB性能分析

将b-PBI、sb-PBI-50和N212膜分别组装入VFB中进行OCV测试,结果如图6(a)所示。b-PBI(22 h)和sb-PBI-50(18 h)膜的自放电时间长于N212(11 h)膜,这与上述膜钒离子渗透率结果一致,进一步表明b-PBI和sb-PBI-50膜具有优异的钒离子阻力。同时,在 $80 \sim 280 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下,对比分析了b-PBI、sb-PBI-50和N212膜的CE、EE和VE。b-PBI和sb-PBI-50膜的CE始终优于N212膜,这得益于其具有优异的阻钒性能。随着电流密度的增加,VFB的充放电时间缩短,钒离子渗透量减少,使得CE呈现上升趋势。在 $80 \sim 280 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 范围内,sb-PBI-50膜的VE高于b-PBI和N212膜,是因为sb-PBI-50膜的不仅具有较高的质子传导率,还具有杰出的质子选择性。EE作为VFB最为关键的指标,其代表电池的能量储存和转换效率。在相同的电流密度下,sb-PBI-50膜的EE始终高于b-PBI和N212膜,这主要归因于其具有优异的质子选择性。将sb-PBI-50膜与文献报道用于VFB的PBI基膜

在不同电流密度下的能量效率进行了对比,结果如图 6(e)所示。sb-PBI-50 膜的 VFB 能量效率处于优势水平,尤其在电流密度超过 160 mA/cm^2 以上明显高于其他所有 PBI 基膜^[6,8-9,19,21-28]。上述结果充分说

明:通过磺化、支化协同设计策略构建的 sb-PBI-50 膜,能够打破传统 PBI 膜质子传导与选择性间的“trade-off”效应,为高性能 VFB 膜的开发提供了新思路。

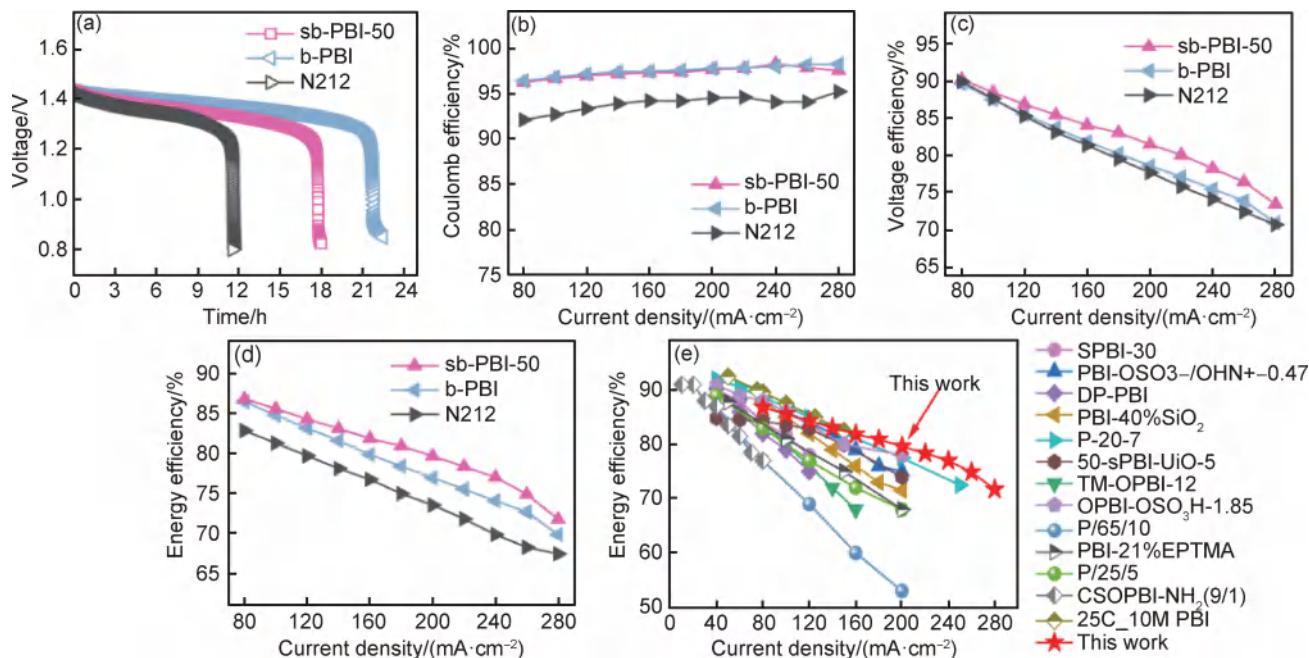


图6 VFB性能测试

(a) b-PBI、sb-PBI-50 和 N212 膜的开路电压比较; (b~d) b-PBI、sb-PBI-50 和 N212 膜在 $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$ 下的 CE、VE 和 EE; (e) sb-PBI-50 膜和报道的 PBI 基膜的 EE 比较

Fig. 6 VFB performance test

(a) Comparison of open circuit voltages of b-PBI, sb-PBI-50 and N212 membranes; (b~d) CEs, VEs, and EEs of b-PBI, sb-PBI-50, and N212 membranes at $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$; (e) comparison of the EEs of sb-PBI-50 and PBI-based membranes reported previously

2.6 VFB 循环稳定性分析

为评估 sb-PBI-50 膜的 VFB 循环稳定性,在 140 mA/cm^2 下进行了 1170 次充放电循环 (720 h),结果如图 7(a)所示。在 1170 次循环中, sb-PBI-50 膜展示出稳定的 CE (约 99%)、EE (约 82%) 和 VE (约 83%), 这表明 sb-PBI-50 膜在 VFB 中具有优异的循环稳定性。同时,在 $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$ 下,将 sb-PBI-50 膜装配于 VFB 中,每个电流密度下循环 10 次,以进一步评估膜在实际应用中的长期稳定性,结果如图 7(b)所示。使用 sb-PBI-50 膜的 VFB 在循环稳定性测试过程中,其 CE、VE 和 EE 随电流密度的变化稳定改变,且当电流密度从 80 mA/cm^2 上升到 280 mA/cm^2 时,电池所有效率均可恢复到初始水平,说明膜具有好的稳定性。

此外,利用 ATR-FTIR 和 XPS 对 1170 次充放电循环后的 sb-PBI-50 膜的化学结构进行分析,结果如图 7(c)~(k)所示。1170 次 VFB 循环后, sb-PBI-50 膜的 ATR-FTIR 和 XPS 谱与原膜相比几乎

无变化,进一步证实了 sb-PBI-50 膜在 VFB 中可长期使用。

sb-PBI-50 膜宏观形貌均匀平整,微观形貌均匀致密,无孔洞或裂纹,如图 8(a)~(c)所示。sb-PBI-50 膜的实验室制备成本估算为 211.62 美元/m^2 ,明显低于 N212 膜的售价 ($500 \sim 700 \text{ 美元/m}^2$)^[29]。同时,还分析了 1170 次循环后 sb-PBI-50 膜的表/断面微观形貌,结果如图 8(d)~(f)所示。循环后的 sb-PBI-50 膜表/断面相较于原膜均无明显变化。这表明 sb-PBI-50 膜在长期循环过程中保持了优异的结构完整性,从而展现出高的 VFB 长期运行优势。该结果进一步验证了 sb-PBI-50 膜在 VFB 实际应用中的可靠性和潜力。

3 结论

(1) 通过自主合成理论支化度为 15% 的 b-PBI 主链,结合开环接枝策略引入磺烷基侧链,制备了系

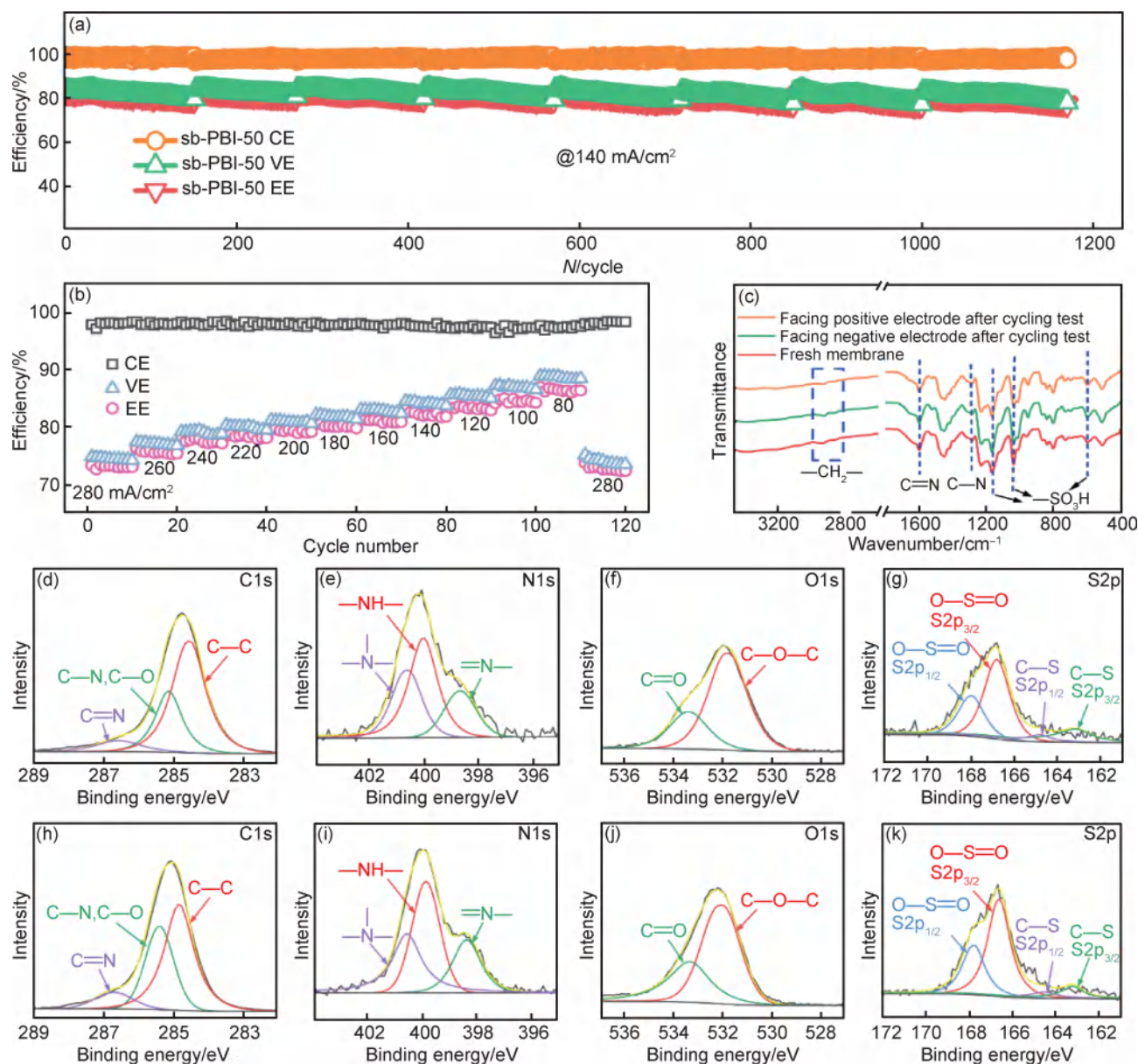


图7 sb-PBI-50膜VFB循环稳定性

(a)在 140 mA/cm^2 下的长期循环性能;(b)在 $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$ 下的循环性能;(c)1170次VFB循环前后sb-PBI-50膜的ATR-FTIR谱;
1170次VFB循环后sb-PBI-50膜的XPS谱:(d)~(g)面向正极;(h)~(k)面向负极

Fig. 7 VFB cycle stability of sb-PBI-50 membrane

(a)long-term cycle performance at 140 mA/cm^2 ;(b)cycle performance at $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$;(c)ATR-FTIR spectra of sb-PBI-50 membrane before and after 1170 VFB cycles;XPS spectra of sb-PBI-50 membrane after 1170 VFB cycles:

(d)-(g)facing positive electrode;(h)-(k)facing negative electrode

列sb-PBI膜。适量的磺化侧链的引入显著提升了膜的质子传导率,成功打破质子传导与选择性之间的“trade-off”效应。其中,理论磺化度为50%的sb-PBI-50膜展现出较好的质子传导率($2.05 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)和优异的质子选择性($2.20 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{min/cm}^3$),为VFB的高效运行奠定了基础。

(2)将sb-PBI-50膜装配至VFB中,其自放电时间明显长于N212膜;此外,在 $80 \sim 280 \text{ mA/cm}^2$ 下,其

CE达 $96.26\% \sim 98.35\%$, VE达 $73.50\% \sim 90.19\%$, EE达 $71.72\% \sim 86.82\%$,均显著优于N212膜。

(3)在 140 mA/cm^2 下,sb-PBI-50膜装配的VFB稳定完成1170次充放电循环,其CE、EE和VE值保持稳定,表现出卓越的长循环稳定性。循环后膜的化学结构与微观形貌与原膜高度一致,未观察到明显降解或裂纹。这表明支化磺化策略赋予膜优异的化学稳定性和耐久性。

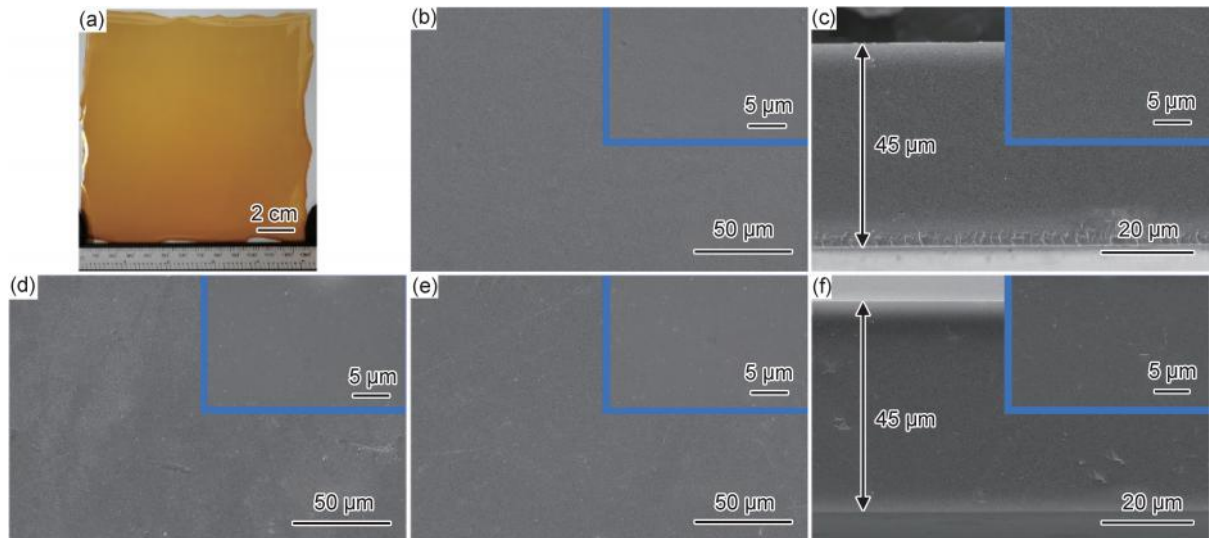


图8 sb-PBI-50膜的形貌

(a)数码照片;SEM图:(b)表面;(c)断面;1170次VFB循环后的SEM图:(d)面向正极的表面;(e)面向负极的表面;(f)断面

Fig. 8 Morphology of sb-PBI-50 membrane

(a)digital photo;SEM images:(b)surface;(c)cross-section;SEM images after 1170 VFB cycles:

(d)surface facing positive electrode;(e)surface facing negative electrode;(f)cross-section

参考文献

- [1] 陈妍. 以新型能源体系建设推动经济社会全面绿色转型的路径[J]. 全球化, 2024, 6: 73-80.
CHEN Y. The key path to promote the green transformation of the economy and society through the construction of a new energy system[J]. Globalization, 2024, 6: 73-80.
- [2] LV Y F, GENG X W, LUO W M, et al. Review on influence factors and prevention control technologies of lithium-ion battery energy storage safety[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108389.
- [3] 魏甲明, 陈宋璇, 付云枫, 等. 全产业链贯通布局下钒液流电池长时储能发展思考[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3): 7-18.
WEI J M, CHEN S X, FU Y F, et al. Strategic considerations for the development of vanadium redox flow batteries for long-duration energy storage within a fully integrated industry chain[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 7-18.
- [4] ZHAO N N, PLATT A, RILEY H, et al. Strategy towards high ion selectivity membranes for all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72, 108321.
- [5] MYURES X M, SURESH S, ARTHANAREESWARAN G. Construction of thermal, chemical and mechanically stable ion exchange membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow batteries applications [J]. Journal of Power Sources, 2024, 591: 233818.
- [6] IKHSAN M M, ABBAS S, DO X H, et al. Polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries: effect of sulfuric acid doping conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134902.
- [7] GENG K, LI Y, XING Y, et al. A novel polybenzimidazole membrane containing bulky naphthalene group for vanadium flow battery [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 586: 231-239.
- [8] MAURYA S, ABAD S D, PARK E J, et al. Phosphoric acid pre-treatment to tailor polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 668: 121233.
- [9] SU Y K, LIU S Q, SHAO B, et al. Building water molecule chains in polybenzimidazole membrane toward superior vanadium redox flow battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149838.
- [10] CUI Y H, WANG S, WANG D, et al. HT-PEMs based on carbazole grafted polybenzimidazole with high proton conductivity and excellent tolerance of phosphoric acid [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119610.
- [11] MATSUMOTO K, HIGASHIHARA T, UEDA M. Star-shaped sulfonated block copoly (ether ketone) s as proton exchange membranes [J]. Macromolecules, 2008, 41: 7560-7565.
- [12] MOU Z H, YAN R X, PENG J, et al. Synthesis of polyzwitterionic carbon dots with superior friction and fatigue control behaviors under water lubrication [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142986.
- [13] LI S, ZHU X L, LIU D Z, et al. A highly durable long side-chain polybenzimidazole anion exchange membrane for AEMFC [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 546: 15-21.
- [14] XU J F, ZHAO H, LI W H, et al. Facile strategy for preparing a novel reinforced blend membrane with high cycling stability for vanadium redox flow batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133197.
- [15] KICINSKI W, DZIURA A. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: sulfur-doped carbon xerogels [J]. Carbon, 2014, 75: 56-67.
- [16] CHEN D Y, HICKNER M A. V^{5+} degradation of sulfonated Radel membranes for vanadium redox flow batteries [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 11299-11305.
- [17] WANG L, YU L H, MU D, et al. Acid-base membranes of

- imidazole-based sulfonated polyimides for vanadium flow batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 552: 167-176.
- [18] XI J Y, LI Z H, YU L H, et al. Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 195-204.
- [19] LIANG D, WANG S, MA W J, et al. A low vanadium permeability sulfonated polybenzimidazole membrane with a metal-organic framework for vanadium redox flow batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 405: 139795.
- [20] SHI B B, PANG X, LI S N, et al. Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enables ultrahigh proton conductivity [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 6666.
- [21] PANG B, WU X M, GUO Y S, et al. Anionic conductive group tunable amphoteric polybenzimidazole ion conductive membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 670: 121351.
- [22] DING L M, SONG X P, WANG L H, et al. Enhancing proton conductivity of polybenzimidazole membranes by introducing sulfonate for vanadium redox flow batteries applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 578: 126-135.
- [23] REN X R, ZHAO L N, CHE X F, et al. Quaternary ammonium groups grafted polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 457: 228037.
- [24] WAN Y H, SUN J, JIANG H R, et al. A highly-efficient composite polybenzimidazole membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 489: 229502.
- [25] DING L M, WANG L H. Preparation of novel structure polybenzimidazole with thiophene ring for high performance proton conducting membrane in vanadium flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 564: 232858.
- [26] CHE X F, ZHAO H, REN X R, et al. Porous polybenzimidazole membranes with high ion selectivity for the vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611: 118359.
- [27] PANG B, ZHANG Q, YAN X M, et al. Superior acidic sulfate ester group based high conductive membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230203.
- [28] XIA Z J, YING L B, FANG J H, et al. Preparation of covalently cross-linked sulfonated polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 229-239.
- [29] ZHAO Y Y, LI M R, YUAN Z Z, et al. Advanced charged sponge-like membrane with ultrahigh stability and selectivity for vanadium flow batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 210-218.
- 基金项目:** 国家自然科学基金(22478321); 四川省科技计划项目(2024NSFJQ0063); 中国科学技术大学-西南科技大学对口合作发展联合基金(24ZXLHJJ02); 西南科技大学研究生创新基金(24ycx1071)
- 收稿日期:** 2025-02-25; **录用日期:** 2025-03-25
- 通讯作者:** 李劲超(1988—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为膜及膜分离、新能源材料, 联系地址: 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段59号西南科技大学材料与化学学院(621010), E-mail: lijinchao@swust.edu.cn; 张亚萍(1979—), 女, 教授, 博士, 研究方向为膜及膜分离、新能源材料, 联系地址: 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段59号西南科技大学材料与化学学院(621010), E-mail: zhangyaping@swust.edu.cn
- (本文责编: 齐 新)

引用格式: 丁雷, 黄秀丽, 王璐璐, 等. 高效锌离子混合电容器用煤基多孔炭电极材料[J]. 材料工程, 2025, 53(7): 212-220.

DING Lei, HUANG Xiuli, WANG Lulu, et al. Coal-derived porous carbon electrode material for high-performance zinc ion hybrid supercapacitors[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 212-220.

高效锌离子混合电容器用煤基 多孔炭电极材料

Coal-derived porous carbon electrode
material for high-performance zinc ion
hybrid supercapacitors

丁 雷, 黄秀丽, 王璐璐, 许茂东, 任一鸣, 霍朝飞, 刘 欢*
(安徽工程大学 化学与环境工程学院, 安徽 芜湖 241000)

DING Lei, HUANG Xiuli, WANG Lulu, XU Maodong,
REN Yiming, HUO Chaofei, LIU Huan*
(School of Chemical and Environmental Engineering, Anhui
Polytechnic University, Wuhu 241000, Anhui, China)

摘要: 基于我国“富煤、贫油、少气”资源现状, 发展煤制多孔炭电极材料技术可加快煤炭清洁高效利用转型及“双碳”目标的实现。本研究以神木烟煤为碳源, KOH 为活化剂, 通过一步活化策略, 制备了煤基多孔炭材料。结果表明: 制备的煤基多孔炭具有发达的分级孔道结构(比表面积为 $2094.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), 丰富的石墨化微晶, N、O 杂原子共掺杂及良好的亲水性。以制备的煤基多孔炭为正极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液为电解质, Zn 箔为负极, 组装的扣式锌离子混合电容器在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量高达 $178.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 当电流密度放大 200 倍至 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比容量仍维持 $89.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 展现了优异的倍率性能; 最大能量密度和功率密度分别为 $142 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $16854.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。此外, 以明胶@ ZnSO_4 为凝胶电解质构建的准固态锌离子混合电容器同样显示出卓越的电化学性能, 并具有良好的柔韧性。

关键词: 煤炭; 多孔炭; 分级孔道结构; 电化学; 锌离子混合电容器

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000886

中图分类号: TQ53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0212-09

Abstract: In light of the “rich coal, poor oil, and scarce gas” resource status in China, developing carbon electrode materials from coal can accelerate the transformation of clean and efficient utilization of coal and the realization of “dual carbon” goals. Herein, the porous carbon is synthesized from Shenmu bituminous coal *via* a one-step KOH activation strategy. The results indicate that the resultant carbon possesses a hierarchical porous structure with a surface area of $2094.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and pore volume of $0.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, abundant graphitized microcrystals, N/O co-doping, and excellent hydrophilicity. By employing as-fabricated carbon as cathode, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ aqueous solution as electrolyte, and Zn foil as anode, the assembled coin-type Zn-ion hybrid supercapacitors (ZIHSCs) exhibit a high capacity of $178.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and retain $89.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ by enlarging the current density 200 times to $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, manifesting an eminent rate performance. Importantly, the maximum energy density and power density of ZIHSCs can reach $142 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $16854.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. Furthermore, the quasi-solid ZIHSCs based on the gel electrolyte of gelatin@ ZnSO_4 also deliver outstanding electrochemical capability and excellent flexibility.

Key words: coal; porous carbon; hierarchical structure; electrochemistry; zinc ion hybrid supercapacitor

随着社会经济的快速发展, 能源短缺和环境问题成为人类面临的严峻挑战, 因此开发清洁的可再生能

源已成为当今科学研究的热点。与风冷、水能、地热能、潮汐能、太阳能相比, 电化学储能因其连续可靠的

性能且不受地域约束等优势备受重视,其中碳基水系锌离子混合电容器(Zn-ion hybrid supercapacitors, ZIHSCs)通过 Zn^{2+} 在电池型金属锌负极可逆地溶解/沉积及在电容型碳正极快速吸/脱附实现充放电过程,集成了二次可充电电池的高能量密度和超级电容器的高功率密度,满足了快速更新换代电子设备对储能器件高能量密度和高功率密度要求,被认为是最有应用前景的电化学储能设备之一^[1-2]。此外,金属锌具有资源丰富、导电性好、毒性低等特点,赋予了ZIHSCs成本低、安全性高等优势^[3-4]。

尽管金属锌负极理论比容量高达 $823 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 并具有相对较低的氧化还原电势(-0.76 V vs. 标准氢电极),但碳正极较差的孔隙互通性及润湿性,导致离子扩散、输运能力较差且有效比表面积较小,造成电化学动力学缓慢及比容量小,严重限制了ZIHSCs能量密度和倍率性能的进一步提升^[5-6]。然而,与其他众多正极材料因高扩散势垒和活性材料溶解而出现动力学差和寿命短等问题相比,碳材料因孔道结构发达、生产成本低及热/化学稳定好等特点,并遵循双电层表面的吸脱附机制,赋予了其长寿命及快速充放电能力,故构建高效的碳正极材料,实现ZIHSCs电化学性能提升具有极大的发展潜力^[7-9]。基于我国“富煤、贫油、少气”资源现状,煤炭作为主体能源,却面临粗放型利用效率低的困境,不仅造成了巨大的碳资源浪费,同时带来了严重的环境污染问题。由于含碳量高、成本低及产碳率高,以煤炭为碳前驱体制备具备优异性能的锌离子混合电容器用碳电极材料,作为煤炭高效清洁化利用的新方向,不仅有助于提高煤炭的利用效率,还能加快推动“碳中和”与“碳达峰”的实现。

本工作选取神木烟煤为碳源前驱体,通过一步KOH活化法制备了多孔炭,并对其微观形貌结构、元素组成及表面润湿性进行了表征分析,同时采用循环伏安法、恒电流充放电、交流阻抗法等技术手段测试了其应用于ZIHSCs正极材料的电化学性能,研究结果将为煤炭的清洁高值化利用和高效锌离子混合电容器用碳正极材料合成提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

神木烟煤(产地陕西神木,河南尊荣环保科技有限公司);氢氧化钾、盐酸、硫酸锌(AR,国药集团化学试剂有限公司);乙炔黑(AR,太原力之源有限公司);明胶(CP,国药集团化学试剂有限公司);聚四氟乙烯

乳液(PTFE乳液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,60%(质量分数,下同));氮气(N_2 ,芜湖永兴气体有限公司,纯度为99.9%);商业活性炭(AR,YP-50F,日本可乐丽)。

1.2 煤基多孔炭的制备

将神木烟煤粉碎后,筛分选取100目以下粒径煤粉,放入烘箱 105°C 干燥12 h,装入自封袋备用(标记为SMC)。取4 g SMC和200 mL盐酸($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)加入锥形瓶中,于 85°C 下冷凝回流10 h进行脱灰处理,后用去离子水洗涤至中性,于 105°C 干燥12 h,获得脱灰后的神木烟煤(标记为DSMC)。取2 g DSMC与8 g KOH充分研磨混合(DSMC与KOH质量比1:4),后置于管式炉中,在 N_2 气氛保护下以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率加热至 750°C ,活化2 h,自然冷却至室温。活化后的样品先后使用稀盐酸、去离子水洗涤至中性,而后置于烘箱 105°C 下烘干12 h,即获得了煤基多孔炭(标记为DSMCAK)。作为对照,直接以未混合KOH的DSMC为碳源,采用相同的工艺流程制备了对照样品(标记为DSMCA)。

1.3 电极片的制备

将合成的煤基多孔炭与聚四氟乙烯、乙炔黑按8:1:1的质量比混合,随后滴入适量去离子水,搅拌均匀至橡皮泥状态,置于电热板上于 50°C 下反复擀压成薄膜状,于 80°C 干燥12 h后分别裁剪成圆形(直径为12 mm)和矩形($1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$)电极片(活性物质的负载量约为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$),最后压于集流体石墨纸,即完成了电极片的制备。作为对比,以商业活性炭(YP-50F,比表面积约为 $1500 \sim 1850 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)制备了对比电极片。

1.4 ZIHSCs组装

(1)扣式ZIHSCs组装:直接采用商用Zn箔(厚度 $50 \mu\text{m}$,直径12 mm)为负极,使用前用细砂纸打磨以除去表层氧化膜(负极Zn箔质量为39.9 mg),以制备的圆形煤基多孔炭电极片为正极(正极中活性物质的负载量为1.0 mg),中性 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液为电解质,Whatman玻璃纤维滤纸为隔膜,最后采用CR2032型不锈钢电池壳,按照正极壳、不锈钢垫片、正极极片、隔膜、负极片、不锈钢垫片、弹簧片、负极壳顺序进行组装并封装。

(2)准固态ZIHSCs组装:以打磨后的Zn箔为负极,明胶@ ZnSO_4 为凝胶电解质,制备的矩形煤基多孔炭电极片为正极,按照三明治结构组装并用聚酰亚胺胶带封装以提高其使用寿命。其中,凝胶电解质的制备方法为将1.5 g明胶与6 mL ZnSO_4 水溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合后,于水浴锅中 65°C 搅拌1.5 h,得到的透明混合

物放入自制模具中室温下静止4 h,后裁剪至合适的形状。

1.5 表征仪器及方法

利用TM 3000型SEM和Tecnai-G2-F30型TEM对多孔炭的微观形貌结构进行观察。采用ASAP 2460型比表面积及孔径分析仪测定多孔炭在 -196°C 条件下 N_2 吸附-脱附等温线,分别通过BET法和BJH法计算总比表面积、孔容及孔径分布。采用Xpert PRO MPD型XRD和inVia型Raman分析多孔炭的晶格结构信息。采用ESCALAB 250Xi型XPS分析多孔炭的元素组成。采用SL 250型接触角测量仪测试多孔炭的润湿性。采用CHI660E型电化学工作站进行恒电流充放电曲线(GCD)、循环伏安曲线(CV)和交流阻抗谱(EIS)电化学测试。通过CT2001A型电池测试系统进行ZIHSCs的倍率性能和循环性能测试。比容量($C_s, \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、能量密度($E, \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)和功率密度($P, \text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$)通过式(1)~(3)计算:

$$C_s = \int Idt / (3.6m) \quad (1)$$

$$E = \int VIdt / (3.6m) \quad (2)$$

$$P = 3600E/t \quad (3)$$

式中: I 为放电电流,A; t 为放电时间,s; V 为工作电压

窗口(不包括放电时间内的电压降), V ; m 为活性物质质量,g。

2 结果与分析

2.1 煤基多孔炭微观形貌结构分析

借助SEM观察了所制备煤基多孔炭的形貌特征(图1)。由图1(a)可以看出,DSMCA为表面光滑的不规则块状形貌。从图1(b),(c)可知,经活化后,DSMCAK表面呈现出大量交联的孔道结构,归因于活化剂KOH与碳发生了剧烈的化学反应($6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$)生成了大量的孔道,有利于加快电解液离子的输运和增加电荷存储位点。由图1(d)EDS元素分布图可以看出,DSMCAK表面存在C、N、O元素且分布均匀,其中N、O杂原子共掺杂有利于改善碳材料表面浸润性,增加有效比表面积并提供额外赝电容,以提升电荷存储密度。由于在制备过程中未使用含氮试剂,N元素来自煤炭自身组成,实现了杂原子N的自掺杂。进一步利用TEM分析了DSMCAK的微观结构,如图2所示,DSMCAK为无定形结构并伴有大量的石墨化微晶和微孔,有利于增强导电性和增加电化学活性位点。

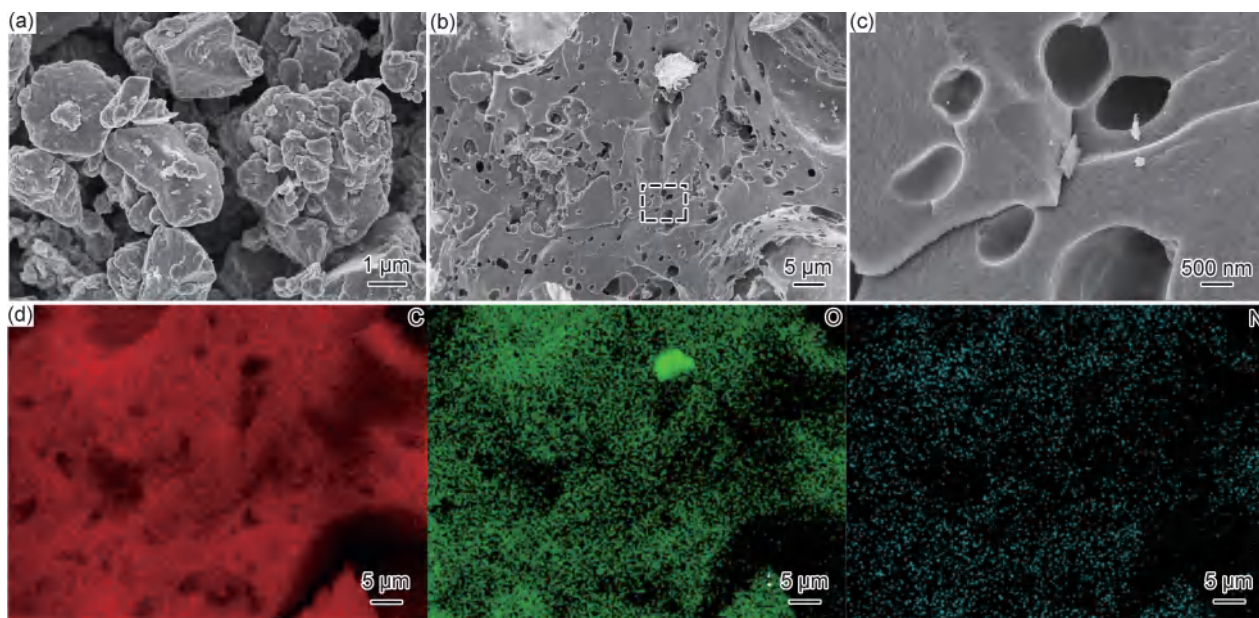


图1 煤基碳材料SEM图

(a)DSMCA;(b),(c)DSMCAK;(d)DSMCAK的C、O、N元素EDS映射图

Fig. 1 SEM images of coal-derived porous carbons

(a)DSMCA;(b),(c)DSMCAK;(d)the corresponding elemental mappings of C, O, and N elements of DSMCAK

通过 N_2 等温吸附-脱附测试进一步分析了煤基多孔炭的孔道结构(表1和图3)。从表1可知,对照样品DSMCA比表面积(S_{BET})和总孔体积仅为222.4

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.05 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,而DSMCAK比表面积和总孔体积分别高达 $2094.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.96 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,说明KOH刻蚀作用显著促进了孔道结构的生成,与SEM

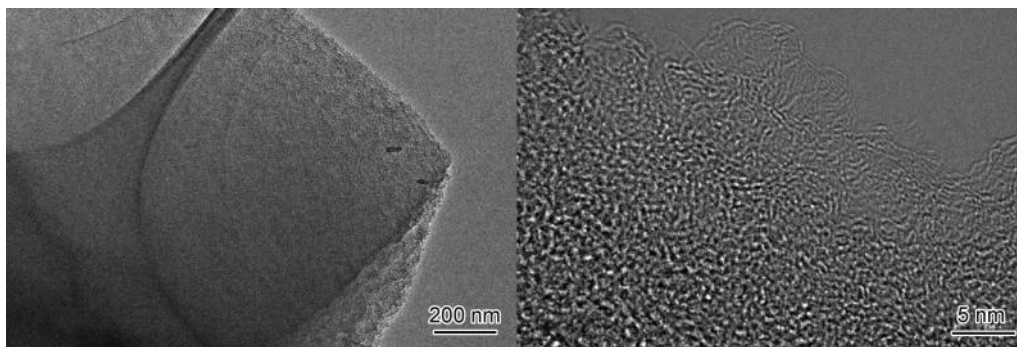


图2 煤基多孔炭DSMCAK的TEM图

Fig. 2 TEM images of DSMCAK derived from coal

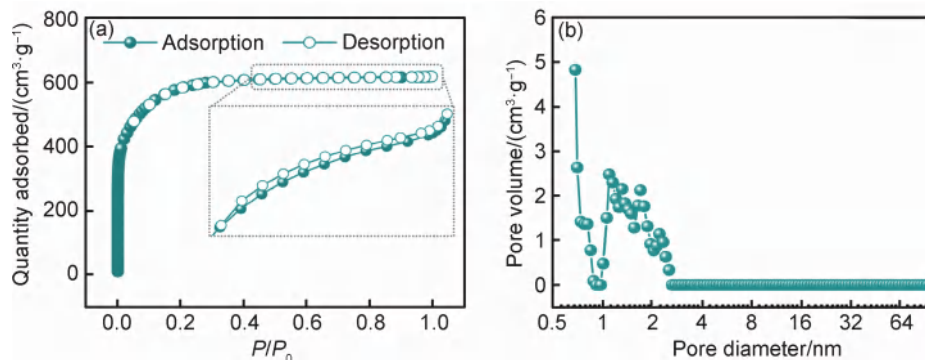
表1 煤基多孔炭的孔隙结构参数

Table 1 The structure properties of the porous carbons derived from coal

Material	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
DSMCA	222.4	0.05
DSMCAK	2094.5	0.96

结果一致。由图3(a)可知,DSMCAK的 N_2 吸附-脱附等温线呈现出 I / IV 型混合特征(在相对压力 $P/P_0 <$

0.05时, N_2 吸附量迅速增加;在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 范围内出现明显的滞回环;在 $P/P_0 > 0.9$ 时, N_2 吸附量缓慢增加),表明 DSMCAK 具有分级孔道结构,即同时存在微孔、介孔及大孔^[9-10],与图3(b)孔径分布曲线和 SEM、TEM 分析结果一致。据此,DSMCAK 具有发达的分级孔道结构及巨大的比表面积,可有效缩短离子传输路径,加快电化动力学,同时提供更多的活性位点,加大电荷存储容量。

图3 煤基多孔炭DSMCAK的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)Fig. 3 N_2 absorption/desorption isotherms(a) and pore size distribution curves(b) of coal-derived DSMCAK

借助X射线衍射仪和拉曼光谱仪深入分析了煤基多孔炭的晶格结构特征(图4)。从图4(a)XRD谱图可以在 24.3° 和 43.7° 观察到2个衍射峰,分别归属于无序状石墨碳的(002)和(100)晶面^[11]。与DSMCA相比,DSMCAK衍射峰强度明显减弱,这是由KOH刻蚀作用降低了碳材料厚度引起的。此外,DSMCAK的XRD峰强度在 $2\theta < 20^\circ$ 区域迅速增加,进一步说明DSMCAK存在大量的微孔结构^[11],与TEM及 N_2 等温吸附-脱附分析结果一致。图4(b)给出了煤基多孔炭的Raman光谱图,在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近出现了明显D峰和G峰,分属于无定形结构 sp^3 碳和石墨化结构 sp^2 碳^[12-13]。D峰与G峰强度比(I_D/I_G)常用于评价碳材料的石墨化程度,经计算DSMCA和

DSMCAK的 I_D/I_G 值分别为 1.17 和 1.03,说明DSMCAK具有更高的石墨化程度。这是因为KOH更容易与能量更高无定形结构 sp^3 碳反应,降低了其含量进而提高了石墨化程度^[14]。

利用X射线光电子能谱仪探究了煤基多孔炭DSMCAK的表面元素组成及存在形态(图5)。图5(a)中XPS全谱显示了C、N、O元素的信号,进一步表明了DSMCAK含有N、O杂原子,其原子含量分别为2.04%和7.63%。图5(b)高分辨C1s谱可拟合为 sp^2C (284.7 eV)、 sp^3C (285.4 eV)、C—N/C=O (286.9 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (290.1 eV) 4个峰^[13-14]。由图5(c)可知,高分辨N1s拟合谱包含4种含氮物种,分别归属于N-6(吡啶氮, 397.9 eV)、N-5(吡咯氮, 400.1 eV)、N-Q(石墨氮,

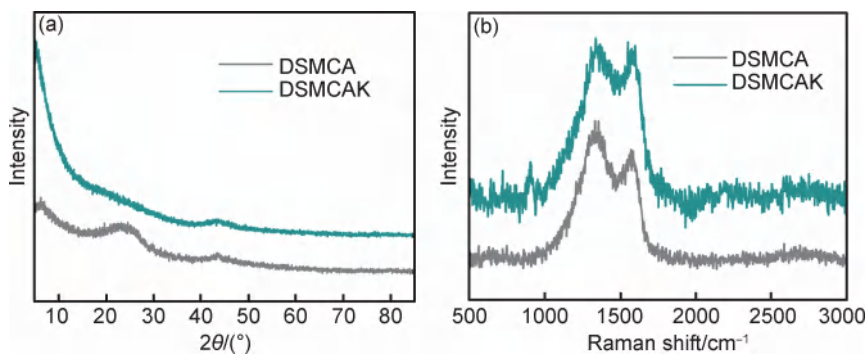


图4 煤基多孔炭的XRD谱图(a)和Raman谱图(b)

Fig. 4 XRD(a) and Raman(b) spectra of coal-derived porous carbons

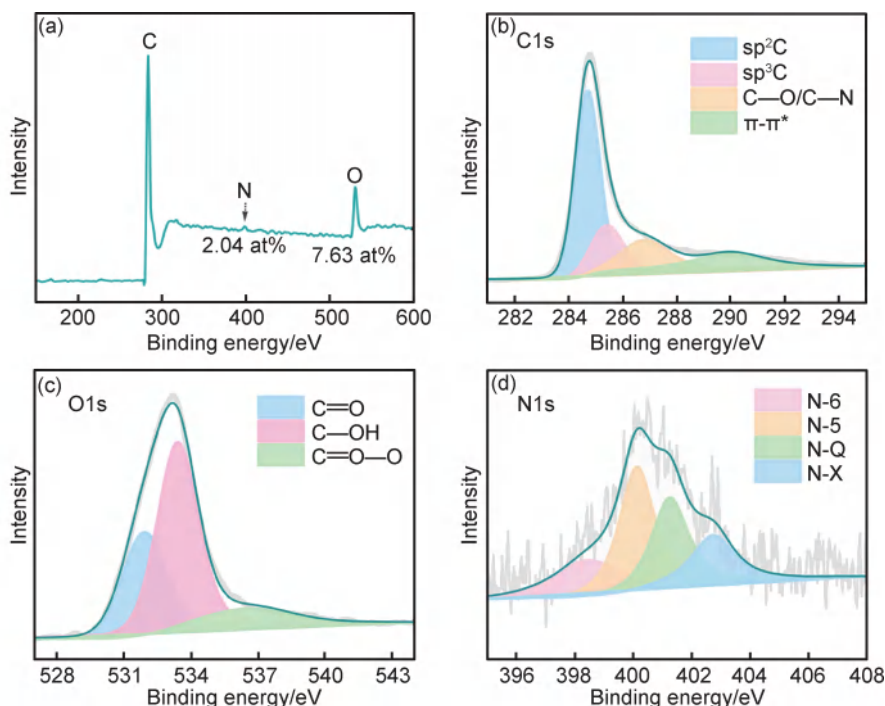


图5 DSMCAK的XPS谱图 (a)全谱;(b)C1s;(c)O1s;(d)N1s

Fig. 5 XPS spectra of DSMCAK (a)survey spectrum;(b)C1s;(c)O1s;(d)N1s

401.0 eV)和N-X(氮氧化物,403.2 eV),其中N-6低能带和N-5缺陷特征可以提供额外的赝电容进而提高电荷存储容量,而N-Q中 sp^2 杂化结构可增强了电子导电性进而改善电动力学^[15-16]。图5(c)高分辨O1s拟合谱表明存在C=O(531.9 eV)、C—OH(533.5 eV)和C=O—O(536.7 eV)含氧官能团^[11,13]。N、O杂原子具有较强的电负性,可显著改善DSMCAK表面极性,进而显著增强表面浸润性,即亲水性。

从图6可以看出,水滴在对照样品DSMCA表面的接触角约为146.8°,而在DSMCAK表面的接触角大幅减小至约83.9°,证明了DSMCAK具有优良的亲水性,有利于水系 $ZnSO_4$ 电解液的扩散与吸附,增加有效比表面积,进而提升电荷存储密度。综上所述,以烟煤为前驱体,通过一步活化法合成煤基多孔炭

DSMCAK不仅具有发达的分级多孔结构及大量的石墨化微晶,同时达成了N、O共掺杂并改善了亲水性,有利于电荷的存储及输运,有望赋予其优异的电化学性能。

2.2 扣式ZIHSCs电化学性能分析

通过循环伏安法在0.2~1.8 V电压窗口测试了所制备煤基多孔炭的电化学性能。由图7(a)可知, $Zn|DSMCAK$ 在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下CV曲线所围成的面积远远大于 $Zn|DSMCA$ 及 $Zn|YP-50$,说明 $Zn|DSMCAK$ 存储容量不仅优于 $Zn|DSMCA$,而且超过了商业活性炭ZIHSCs存储容量,这归属于发达的分级多孔结构及巨大的比表面积、丰富的石墨化微晶和杂原子掺杂等优异物化性质的协同作用。此外, $Zn|DSMCAK$ 的CV曲线呈类矩形且带有清晰的驼

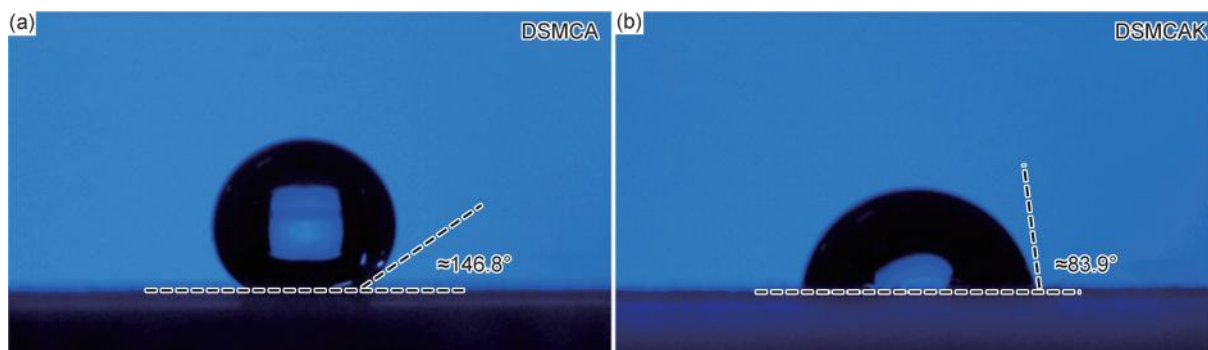


图6 DSMCA(a)和DSMCAK(b)与水接触角

Fig. 6 The contact angles determined by water drops on the surface of DSMCA(a) and DSMCAK(b)

峰,表明所组装的ZIHSCs储能行为由碳正极上电荷快速吸/脱附形成的双电层电容和锌负极上 Zn^{2+} 电化学可逆沉积/剥离产生的赝电容共同控制。图7(b)为Zn|DSMCAK在 $3\sim 500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率范围内CV曲线,随着扫描速率的逐步攀升,CV始终维持着对称性良好的类矩形,即使扫描速率放大至 $500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,CV曲线仍未发生显著的扭曲,说明DSMCAK具有良好的电化学可逆性及极快的反应动力学,证实了发达的分级孔道结构和优异的亲水性有效促进电解液离子运输。

由图7(c) Zn|DSMCAK和Zn|YP-50F的倍率性能可以观察到不同电流密度下均呈现出充放电过程容量稳定且库仑效率高,但Zn|DSMCAK存储容量显著优于Zn|YP-50F,与CV结果一致。此外,结合不同

电流密度下Zn|DSMCAK具有良好对称性的GCD曲线(图7(d)),进一步佐证了DSMCAK电极材料具有出色的电化学稳定性及可逆性。Zn|DSMCAK在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量高达 $178.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,即使电流密度扩大200倍至 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,比容量仍然维持在 $89.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达到49.9%,显著优于Zn|YP-50F(在电流密度 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,比容量为 $99.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;当电流密度放大200倍时,比容量为 $44.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达44.3%),充分印证DSMCAK电极材料在电化学反应过程中拥有极快的动力学和优越的倍率性能。当电流密度骤然相继降至 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,Zn|DSMCAK比容量依然维持在 $121.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $144.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,基本与其初始值 $124.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $157.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 相近,说明DSMCAK电极

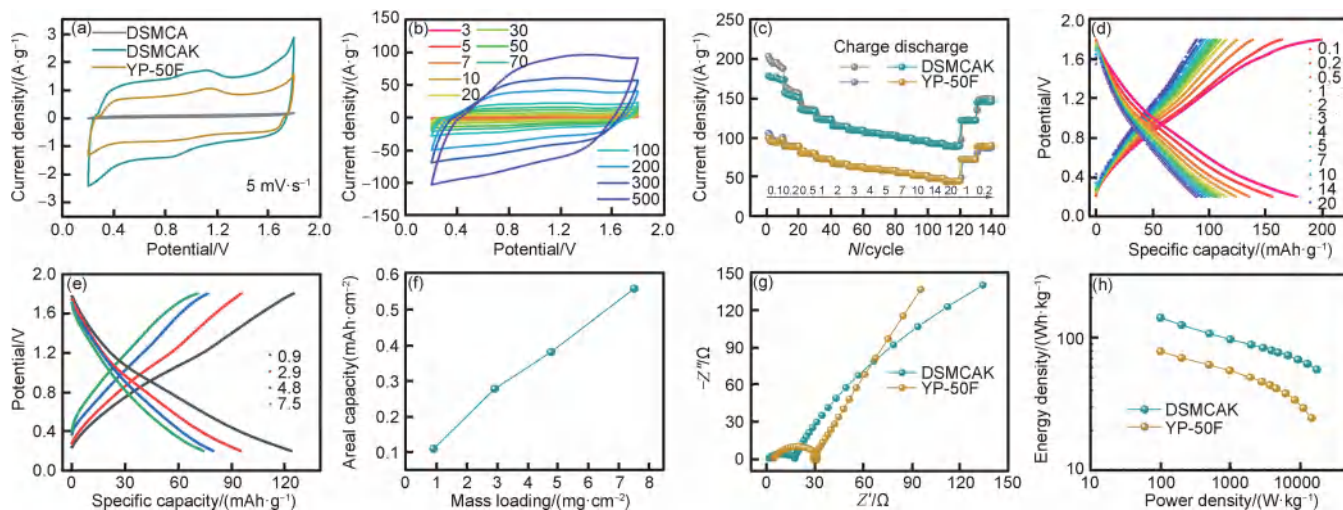


图7 Zn|DSMCA, Zn|DSMCAK和Zn|YP-50F在 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下循环伏安曲线(a), Zn|DSMCAK在不同扫描速率下循环伏安曲线(b), Zn|DSMCAK和Zn|YP-50F在 $0.1\sim 20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下倍率性能(c), Zn|DSMCAK在 $0.1\sim 20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下恒电流充放电曲线(d),不同负载量下 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度Zn|DSMCAK恒电流充放电曲线(e),不同负载量下Zn|DSMCAK面积比容量(f), Zn|DSMCAK的Nyquist图(g), Zn|DSMCAK和Zn|YP-50F的Ragone图(h)

Fig. 7 CV curves of Zn|DSMCA, Zn|DSMCAK, and Zn|YP-50F at $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a), CV curves of Zn|DSMCAK at a scan rate range from 3 to $500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b), the rate performance of Zn|DSMCAK and Zn|YP-50F at current density $0.1\sim 20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (c), GCD curves of Zn|DSMCAK at current density $0.1\sim 20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (d), GCD curves of Zn|DSMCAK with different mass loading at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (e), areal capacities of Zn|DSMCAK with different mass loading at $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ (f), Nyquist plots (g) and Ragone plots of Zn|DSMCAK and Zn|YP-50F (h)

材料具有极佳的电化学稳定性及可逆性。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下考察活性物质负载量的影响(图 7(e))。当 DSMCAK 负载量从 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加至 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 比容量从 $124.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $74.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但对应的面积比容量从 $0.11 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加至 $0.56 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 7(f)), 展现了 DSMCAK 良好的实用价值。

采用了交流阻抗谱对 DSMCAK 在电化学反应中电荷转移和离子扩散行为进行了深入研究, 结果如图 7(g) 所示。Nyquist 曲线由高频区半圆弧和低频区斜线组成, 其中圆弧在实轴上左侧的截距和直径分别表示电极的内部阻抗 (R_s) 和电极材料与电解液在接触界面的电荷转移电阻 (R_{ct}), 其值分别为 1.48Ω 和 15.85Ω , 均明显小于 YP-50F, 说明 DSMCAK 具有卓越电子导电性和电荷转移能力。此外, 低频区陡峭斜线表明电解液离子在 DSMCAK 电极中扩散速度快。从上述结果可以看出在电化学反应过程中电荷及离子输运在 DSMCAK 表面和内部均能够快速完成。

得益于 ZIHSCs 较宽的工作电压窗口、出色的比容量及倍率性能, $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 能量密度高达 $142 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (由于直接采用质量较大的商业 Zn 箔为负极, 基于正负极总质量计算的能量密度仅为 $4.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 并具有 $99.6 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的功率输出, 当电流密度猛增至 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 能量密度依然具有 $57.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (基于正负极总质量计算的能量密度仅为 $1.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 同时功率输出可达 $16854.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (如图 7(h) 所示), 显著优于商业活性炭 YP-50F 和大

多数已报道的 ZIHSCs 电化学性能^[7-10, 13, 17-22], 如 $\text{Zn}|\text{PZC-A750}$ ^[13]、 $\text{Zn}|\text{BN-ZIC-3}$ ^[17]、 $\text{Zn}|\text{HHPC-6}$ ^[18]、 $\text{Zn}|\text{CSGC-700}$ ^[19]、 $\text{Zn}|\text{WC-6ZnN-12U}$ ^[20]、 $\text{Zn}|\text{PCNs-2}$ ^[21]、 $\text{Zn}|\text{BFCA}$ ^[22]。

2.3 准固态 ZIHSCs 电化学性能分析

基于扣式 $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 器件优异的电化学性能, 进一步研究其在可穿戴储能设备上应用, 按图 8(a) 构建了准固态 $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 器件并对其电化学性能进行了全面测试。由图 8(b) 可以看出准固态 $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 的 CV 曲线特征与扣式器件相似, 但其形状发生了明显的形变, 说明凝胶电解质的使用未改变充放电过程电化学反应的机理, 但其较低的导电性减缓了电荷转移, 进而造成 CV 曲线扭曲及面积减小。因而, 从图 8(c) 倍率性能和图 8(d) GCD 曲线可以发现准固态 ZIHSCs 存储容量整体上存在较大的衰减。尽管如此, 准固态 $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 在充放电过程中仍保持较高的库仑效率, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量仍具有 $182.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 即使电流密度扩大 100 倍至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, 比容量仍具有 $51.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电流密度相继重回 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 比容量分别为 $95.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $133.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 基本接近其初始值 $94.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 及 $139.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 再次证明 DSMCAK 具有突出的电化学稳定性及可逆性。由图 8(e) 的 Ragone 图可知, 准固态 ZIHSCs 在 $99.2 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率输出下, 最大能量密度为 $141.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ (活性物质负载量为 2.5 mg)。即使在 $7894.6 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 功率输出下, 能量密度仍具有 $32.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。柔韧性作为可穿戴器件的重

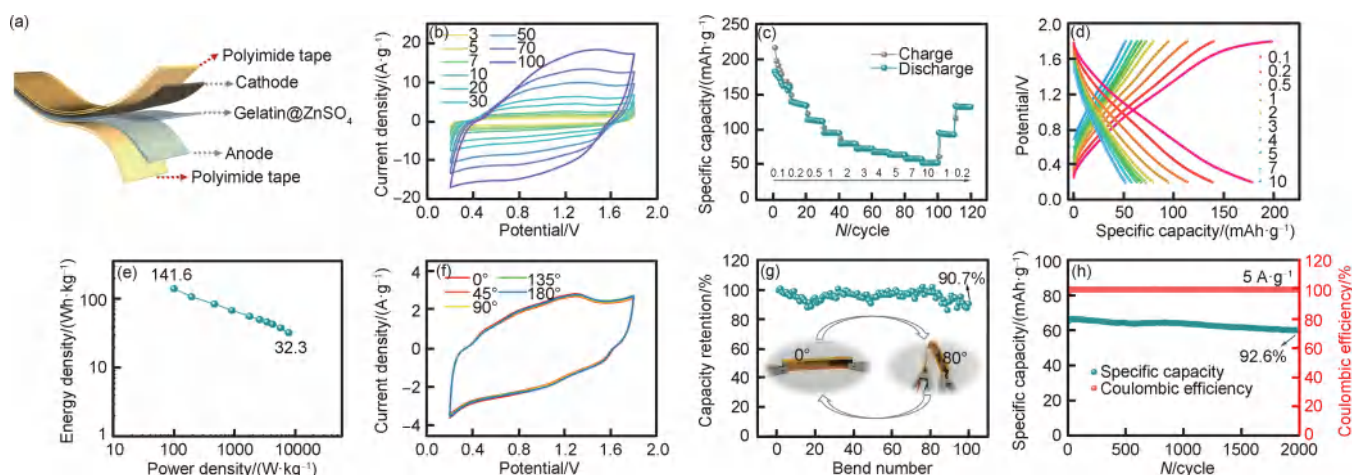


图 8 准固态 $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$ 的电化学性能

(a) 结构示意图; (b) 循环伏安曲线; (c) $0.1 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 倍率性能; (d) 恒电流充放电曲线; (e) Ragone 图; (f) 不同弯曲角度下 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 循环伏安曲线; (g) $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 $0^\circ \sim 180^\circ$ 反复弯曲后容量保持率; (h) 在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环稳定性

Fig. 8 Electrochemical properties of the quasi-solid $\text{Zn}|\text{DSMCAK}$

(a) schematic configuration; (b) CV curves; (c) rate performance at $0.1 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) GCD curves; (e) Ragone plot; (f) CV curves under different bending angles at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (g) capacity retention after repeated bending $0^\circ \sim 180^\circ$ at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (h) cycling stability at $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

要指标,为此利用循环伏安法在 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下比较了不同弯曲角度下 CV 曲线。由图 8(f) 可以看出,不同弯曲角度下 CV 曲线基本保持一致。不仅如此,通过恒电流充放电法在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下测试了反复从 0° 弯曲到 180° 的折叠稳定性,结果见图 8(g)。经过 100 次连续弯折,容量保持率依旧有 90.7%。这些结果均说明准固态 Zn|DSMCAK 具有良好的电化学稳定性及机械柔韧性。更重要的是,如图 8(f) 所示,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下经过 2000 次充放电循环后,容量保持率仍具有 92.6% 且库仑效率接近 100%,展现了出色的循环稳定性。在实际应用中,一个准固态 Zn|DSMCAK 可驱动电子表正常工作超过 24 h,如图 9 所示。



图9 准固态 Zn|DSMCAK 驱动电子表照片

Fig. 9 The photos of electronic timer powered by quasi-solid Zn|DSMCAK device

3 结论

(1) 以神木烟煤为前驱体,采用一步 KOH 活化策略,制备了分级孔道结构发达、石墨化微晶丰富的 N、O 共掺杂多孔炭材料(DSMCAK),其比表面积和孔容分别高达 $2094.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,同时具有出色的亲水性。

(2) 以 DSMCAK 制备锌离子混合电容器用正极, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液为电解质, Zn 箔为负极,组装了扣式 ZIHSCs,在电流密度 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比容量高达 $178.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;当电流密度放大 200 倍时,比容量仍具有 $89.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率达 49.9%,显示出卓越的倍率性能。Zn|DSMCAK 最大能量密度和功率密度分别达到了 $142 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $16854.9 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 使用明胶@ Zn_2SO_4 为凝胶电解质构建了可穿戴准固态 ZIHSCs,在电流密度 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比容量可高达 $182.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;当电流密度增至 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$,比容量仍保持 $51.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,最大能量密度和功率密度分

别为 $141.6 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $7894.6 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在电流密度 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下,经过 2000 次充放电循环,容量保持率可达 92.6%。此外,准固态 ZIHSCs 还具有优异的机械柔韧性。该研究为煤炭高值化清洁利用制备电极材料提供了一定的技术支持。

参考文献

- [1] JAVED M S, NAJAM Z, HUSSAIN I, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13: 2202303.
- [2] DONG L, MA X, LI Y, et al. Extremely safe, high-rate and ultralong-life zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 96-102.
- [3] HUAN G J, XIE Y, YOU Y, et al. Rational design of electrode materials for advanced supercapacitors: from lab research to commercialization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2213095.
- [4] LI Y, PENG X, LI X, et al. Functional ultrathin separators proactively stabilizing zinc anodes for zinc-based energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2300019.
- [5] JIN J, GENG X, CHEN Q, et al. A better Zn-ion storage device: recent progress for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 4: 158-206.
- [6] POMERANTSEVA E, BONACCORSO F, FEN G X, et al. Energy storage: the future enabled by nanomaterials [J]. *Science*, 2019, 366: 8285.
- [7] LIU H, HUANG X, CHEN W, et al. From wasted polymers to N/O co-doped partially graphitic carbon with hierarchical porous architecture as a promising cathode for high performance Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 1012-1025.
- [8] XU Z, SUN Z, SHAN J, et al. O, N-codoped, self-activated, holey carbon sheets for low-cost and high-loading zinc-ion supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34 (14): 2302818.
- [9] WANG Y, YANG J, LIU S, et al. 3D graphene-like oxygen and sulfur-doped porous carbon nanosheets with multilevel ion channels for high-performance aqueous Zn-ion storage [J]. *Carbon*, 2023, 201: 624-632.
- [10] LI X, CAI C, HU P, et al. Gradient pores enhance charge storage density of carbonaceous cathodes for Zn-ion capacitor [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): 2400184.
- [11] ZHAO G, CHEN C, YU D, et al. One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.
- [12] CHEN K, LI C, CHEN Z, et al. Bioinspired synthesis of CVD graphene flakes and graphene-supported molybdenum sulfide catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Research*, 2016, 9: 249-259.
- [13] ZHU X, GUO F, YANG Q, et al. Boosting zinc-ion storage ca-

- pability by engineering hierarchically porous nitrogen-doped carbon nanocage framework[J]. Journal of Power Sources, 2021, 506: 230224.
- [14] HAO P, ZHAO Z, LEN G Y, et al. Graphene-based nitrogen self-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from chitosan for high performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2015, 15: 9-23.
- [15] LI J, HAN K, WAN G D, et al. Fabrication of high performance structural N-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors [J]. Carbon, 2020, 164: 42-50.
- [16] WU X, SHI Z, TJANDRA R, et al. Nitrogen-enriched porous carbon nanorods templated by cellulose nanocrystals as high performance supercapacitor electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 23768-23777.
- [17] HAN L, ZHAN G X, LI J, et al. Enhanced energy storage of aqueous zinc-carbon hybrid supercapacitors *via* employing alkaline medium and B, N dual doped carbon cathode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 556-565.
- [18] CHEN G, HU Z, PAN Z, et al. Design of honeycomblke hierarchically porous carbons with engineered mesoporosity for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors applications[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 38: 102534.
- [19] LIU H, CHEN W, PEN G H, et al. Bioinspired design of graphene-based N/O self-doped nanoporous carbon from carp scales for advanced Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2022, 434: 141312.
- [20] LOU G, PEI G, WU Y, et al. Combustion conversion of wood to N, O co-doped 2D carbon nanosheets for zinc ion hybrid supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127502.
- [21] WAN G D, PAN Z, LU Z, et al. From starch to porous carbon nanosheets: promising cathodes for high-performance aqueous Zn-ion hybrid supercapacitors[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 306: 110445.
- [22] HUAN G X, CHEN W, LIU H, et al. Overall upgrading Zn-ion storage capability by engineering N/O co-doped hydrophilic hierarchical porous carbon[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108794.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金项目(22072001);芜湖市科技计划项目(2023jc12);中青年教师培养行动项目(JNFX2024018)
- 收稿日期:**2024-12-31;**录用日期:**2025-03-10
- 通讯作者:**刘欢(1990—),男,副教授,博士,研究方向为碳基储能材料设计,联系地址:安徽省芜湖市北京中路安徽工程大学化学与环境工程学院(241000),E-mail:huanhuan_l@126.com
- (本文责编:齐 新)

引用格式:张鑫鹏,朱凯,曹殿学,等.不同晶型纳米二氧化锰的制备及其电化学性能[J].材料工程,2025,53(7):221-227.
ZHANG Xinpeng, ZHU Kai, CAO Dianxue, et al. Synthesis and electrochemical properties of polycrystalline nano manganese dioxide[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(7): 221-227.

不同晶型纳米二氧化锰的制备及其电化学性能

Synthesis and electrochemical properties of polycrystalline nano manganese dioxide

张鑫鹏,朱 凯*,曹殿学,高胤羲*

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院,哈尔滨 150000)

ZHANG Xinpeng, ZHU Kai*, CAO Dianxue, GAO Yinyi*

(College of Materials Science and Chemical Engineering,

Harbin Engineering University, Harbin 150000, China)

摘要:以 KMnO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和盐酸为原料,通过控制水热反应的温度和时间合成不同晶型的二氧化锰 (MnO_2)。通过 XRD、SEM、TEM 技术对材料的结构和形貌进行表征。结果表明,所合成的 MnO_2 均为纳米颗粒,但不同晶型的 MnO_2 呈现出不同的微观形貌。对比其电化学性能发现: δ - MnO_2 由于其独特的花球结构提供大量的反应位点,性能明显优于其他晶型的 MnO_2 ,在 2 A/g 的电流密度下循环 1400 周次可以达到 623.48 mAh/g 的比容量。采用循环伏安法、电化学阻抗和恒电流间歇滴定技术探究 MnO_2 电极的动力学特性, δ - MnO_2 拥有更高的 Li^+ 扩散速率。

关键词:锂离子电池;负极;二氧化锰;晶型;纳米材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000134

中图分类号: TQ152 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)07-0221-07

Abstract: Different crystal forms of manganese dioxide (MnO_2) are synthesized using KMnO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, and hydrochloric acid as raw materials by precisely controlling the temperature and duration of a hydrothermal reaction. The structure and morphology of the materials are characterized using XRD, SEM, and TEM. The results show that the synthesized MnO_2 nanoparticles display different microscopic morphologies depending on their crystal forms. A comparison of their electrochemical performances indicates that δ - MnO_2 , due to its unique flower-like structure, provides many reaction sites, leading to superior performance compared to other crystal forms of manganese dioxide. At a current density of 2 A/g, δ - MnO_2 achieves a capacity of 623.48 mAh/g after 1400 cycles. The kinetic properties of the MnO_2 electrode are investigated using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and constant current intermittent titration techniques. It reveals that δ - MnO_2 exhibits a higher Li^+ diffusion rate.

Key words: lithium ion battery; anode; manganese dioxide; crystalline type; nano material

能源的利用贯穿了人类社会的发展轨迹,目前电化学储能技术已成为我们利用能源必不可少的手段^[1]。其中,锂离子电池(lithium ion batteries, LIBs)无疑是最成功的,自第一代“摇椅式”LIBs 被提出后,LIBs 便得到快速发展并应用于生活的各个角落。随着社会的高速发展,LIBs 的应用场景逐渐从便携式电子设备扩展到交通运输系统和大型储能电站,亟须开发更高能量密度和功率密度的储能系统。负极是 LIBs 的核心之一,其性能直接影响着电池的能量密

度、功率密度、循环寿命和安全性^[2]。然而,目前商用 LIBs 的石墨负极难以满足能量密度的要求,因此,开发具有高能量、高功率、高安全和长寿命的负极材料是下一代新型 LIBs 负极材料的关键。

MnO_2 具有理论比容量高(1232 mAh/g)、无毒、易获取等优点,成为热门的 LIBs 负极材料之一^[3]。然而,目前常用的电解二氧化锰(EMD)粒径较大,且不规则的块状形貌导致其表面的活性位点有限,阻碍电子和离子在其中的扩散,从而限制 LIBs 的倍率性

能^[4]。而纳米 MnO_2 可以提供更多的活性位点,大幅提高电子和离子的扩散速率^[5]。通常 MnO_2 以多种晶型存在(α -型、 β -型、 γ -型和 δ -型等),其中, α -型、 β -型和 γ -型具有一维隧道结构,而 δ -型则是二维层状化合物。每个 Mn^{4+} 被6个相邻的氧包围而形成一个基本的 MnO_6 八面体单元,由于 MnO_6 八面体单元相互连接的方式不同,导致 MnO_2 呈现出大小不同的隧道或夹层^[6]。不同的结构使不同晶型的 MnO_2 具有不相同的电化学性能。

本工作采用不同的原料,使用水热法成功合成四种晶型的纳米 MnO_2 (α -型、 β -型、 γ -型和 δ -型)并对其表征,通过分析形貌、电化学测试等手段对不同晶型 MnO_2 的电化学性能进行评估。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

高锰酸钾(KMnO_4),阿拉丁试剂有限公司;氯化锰(MnCl_2),上海麦克林生化科技有限公司;一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),天津市东丽区天大化学试剂厂;过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$),天津福晨化学试剂有限公司。以上药品均为分析纯。盐酸(HCl , 12 mol/L),天津科密欧化学试剂有限公司,使用去离子水稀释至1 mol/L待用。实验过程中所用去离子水由上海市泰和仪器有限公司生产的Basic-S15型自动双重纯水蒸馏器制备。

1.2 不同晶型 MnO_2 的制备

采用水热法制备不同晶型 MnO_2 。制备 α - MnO_2 的详细步骤:将0.316 g KMnO_4 溶于50 mL蒸馏水中,磁力搅拌5 min后,加入20 mL盐酸(1 mol/L)继续搅拌30 min,然后超声15 min至溶液均匀。将混合溶液转移至内衬为聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜(100 mL)中,在150 °C的鼓风烘箱中反应6 h,随后自然冷却至室温。先后使用去离子水和无水乙醇对所得产物进行离心收集,在60 °C真空干燥机中干燥过夜,得到 α - MnO_2 。

β - MnO_2 、 γ - MnO_2 和 δ - MnO_2 的制备工艺与 α - MnO_2 相似,不同的步骤:对于 β - MnO_2 ,将0.6 g MnCl_2 和0.3 g KMnO_4 混合,160 °C水热20 h;对于 γ - MnO_2 ,将3.375 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和4.575 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合,90 °C水热24 h;对于 δ - MnO_2 ,将0.275 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和1.5 g KMnO_4 混合,160 °C水热24 h。

1.3 材料表征与电极测试

使用以 $\text{CuK}\alpha$ 为射线源的TTR III型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析 MnO_2 的晶体结构,测

试范围为5°~80°,扫描速度为5(°)/min。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察 MnO_2 的微观形貌。使用JEM-2100型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)来进一步观察样品的微观形貌和晶格条纹。

在充满氩气的手套箱中组装CR2032型纽扣电池进行电化学测试,锂片为对电极。工作电极由 MnO_2 、导电剂(Super P)和黏结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)按7:2:1的质量比组成,电解液为1.0 mol/L LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯中(EC:DMC:EMC=1:1:1/体积比)。使用CT-4008型新威电池测试系统进行恒电流充放电测试、倍率性能测试和恒电流间歇滴定(galvanostatic intermittent titration technique, GITT)测试,使用VMP3型电化学工作站测量材料的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS),并进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试。

2 结果与分析

2.1 材料表征

图1为通过水热法所得四种 MnO_2 样品的XRD图谱,通过XRD图谱确定不同晶型 MnO_2 的特征晶面。其中, α - MnO_2 衍射图谱中位于12.8°、18.1°、28.8°、37.5°、49.8°和60.3°的峰分别对应于钽硬锰矿型 MnO_2 的(110)、(200)、(310)、(211)、(411)和(521)晶面(PDF No.44-0141),表明高锰酸钾和盐酸经过水热反应后,形成了钽硬锰矿型 MnO_2 ,其完好的晶型说明材料的结晶性良好。 β - MnO_2 衍射图谱位于28.7°、37.3°和56.7°的峰分别对应于软锰矿型 MnO_2 的(110)、(101)和(211)晶面(PDF No.24-0735),高强度的尖峰表明 β - MnO_2 同样具有较高的结晶性。 γ - MnO_2 和 δ - MnO_2 的XRD图谱分别与六方锰矿型 MnO_2 (PDF No.14-0644)和水钠锰矿型 MnO_2 (PDF No.80-1098)

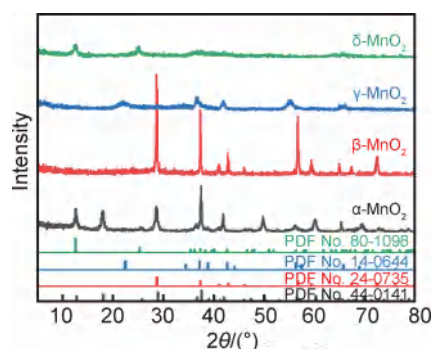


图1 不同晶型 MnO_2 的XRD图谱

Fig. 1 XRD spectra of different crystal phases of MnO_2

的标准 PDF 卡片对应良好,未观察到与杂质有关的特征峰,表明合成产物纯度较高。但是,两种 MnO_2 的衍射峰峰强较弱且严重宽化,表明其结晶程度较差,晶粒细小。为了进一步研究其晶粒形貌,采用 SEM 对四种晶型 MnO_2 样品进行表征,如图 2 所示。 α - MnO_2 显示出均匀的纳米棒结构(图 2(a)),纳米棒的长度大于 $1\ \mu\text{m}$,直径为 $100\ \text{nm}$ 左右。与 α - MnO_2 相比, β - MnO_2 显示出直径更大($200\sim 400\ \text{nm}$)、长度更短的棱柱结构

(图 2(b))。 γ - MnO_2 呈现为直径约 $5\ \mu\text{m}$ 的海胆状结构,由纳米线组成,其上面还附着了少量的纳米片(图 2(c))。在图 2(d)中, δ - MnO_2 分散均匀,形貌完整,表现出由纳米片组成的花球结构,花球的平均直径为 $600\ \text{nm}$ 左右。基于 MnO_2 的储能机制, δ - MnO_2 的花球结构会提供大量的反应位点,利于 Li^+ 的嵌入和脱出,同时较小的纳米尺寸有利于降低 Li^+ 在电极材料中的扩散能垒。

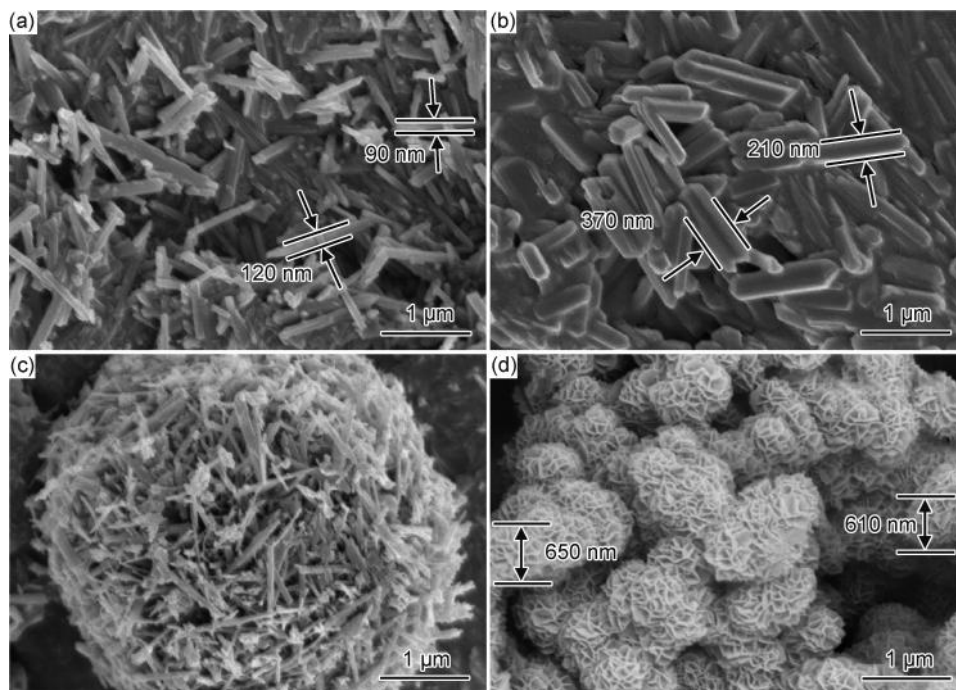


图 2 不同晶型 MnO_2 的 SEM 图

(a) α - MnO_2 ; (b) β - MnO_2 ; (c) γ - MnO_2 ; (d) δ - MnO_2

Fig. 2 SEM images of different crystal phases of MnO_2

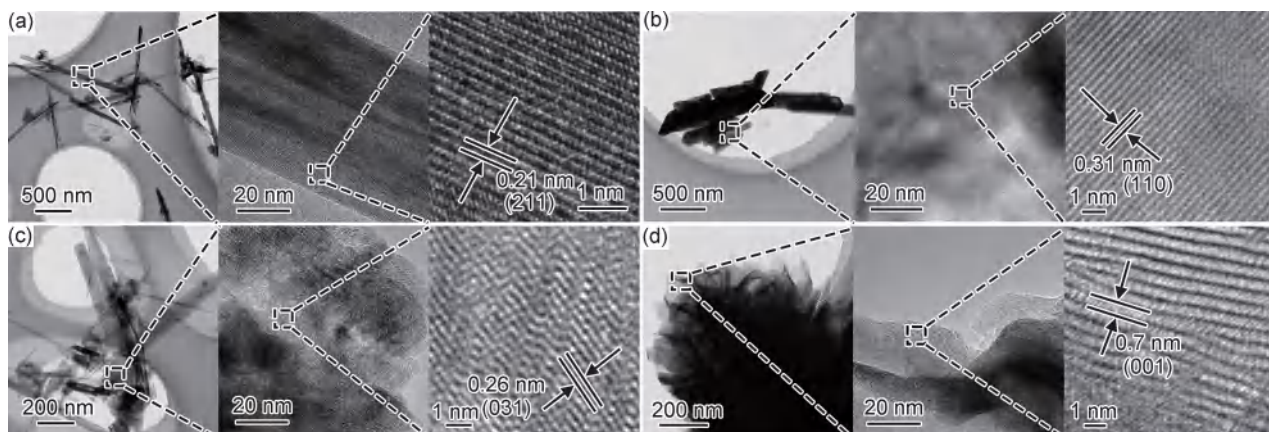
(a) α - MnO_2 ; (b) β - MnO_2 ; (c) γ - MnO_2 ; (d) δ - MnO_2

为了进一步揭示四种晶型 MnO_2 的形貌和微观结构,使用 TEM 对 MnO_2 样品进行表征,如图 3 所示,四种 MnO_2 的 TEM 图和 SEM 图相对应。在 HRTEM 图中,可以观察到清晰的 α - MnO_2 (211) 晶面条纹,晶格间距为 $0.21\ \text{nm}$ (图 3(a)); β - MnO_2 的晶格间距为 $0.31\ \text{nm}$ (图 3(b)),对应软锰矿的 (110) 晶面; γ - MnO_2 的晶格间距为 $0.26\ \text{nm}$ (图 3(c)),对应六方锰矿的 (031) 晶面; δ - MnO_2 的晶格间距为 $0.7\ \text{nm}$ (图 3(d)),对应于水钠锰矿的 (001) 晶面,相较于其他晶型的 MnO_2 , δ - MnO_2 更宽的晶格间距更有利于 Li^+ 在材料中的嵌入脱出。综合上述表征结果,说明水热法成功地合成了四种晶型的 MnO_2 ,且样品轮廓清晰,纯度较高。

2.2 电化学性能分析

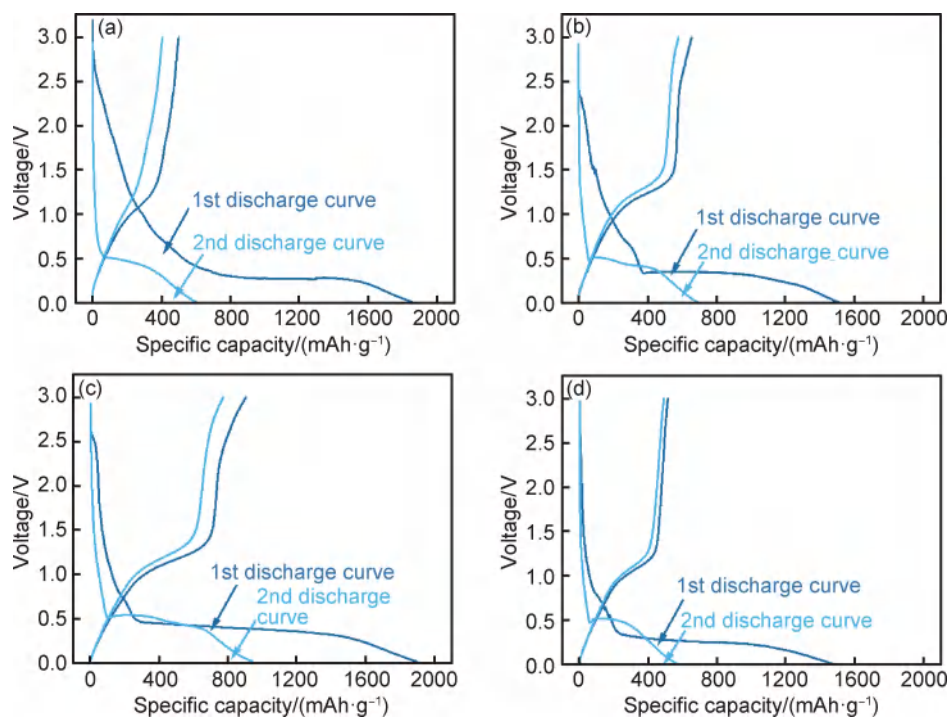
为了对比不同晶型 MnO_2 的电化学性能,组装 $\text{Li}/$

MnO_2 半电池并进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 $0.01\sim 3.0\ \text{V}$,恒定电流密度为 $0.1\ \text{A/g}$ (图(4))。由图中不同晶型 MnO_2 的初始充放电曲线可知,四种晶型的 MnO_2 的初始放电曲线形状相似,其大致可以分为两个部分: $0.4\ \text{V}$ 以上的斜坡区和 $0.4\ \text{V}$ 以下的长平台区。以 α - MnO_2 (图 4(a))为例:在第一次放电过程中, $0.4\ \text{V}$ 以上的斜坡区为中间产物 LiMnO_2 的形成过程: $\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMnO}_2$,随后在 $0.4\ \text{V}$ 处出现了一个较宽的平台,在此处, Li^+ 继续向 LiMnO_2 的晶格中嵌入, LiMnO_2 被还原成 Li_2MnO_2 : $\text{LiMnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{MnO}_2$,随后在 $0.4\ \text{V}$ 平台结束后,锰离子被还原成金属锰,具体反应为: $\text{Li}_2\text{MnO}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ 。首圈循环完成后,最终充电产物为 MnO 而非 MnO_2 ,第二圈代表形成 LiMnO_2 的斜坡消失,开始放电后,电池电压迅速降到长平台区,且长平台区

图3 不同晶型MnO₂的TEM图和HRTEM图(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂Fig. 3 TEM images and HRTEM images of different crystal phases of MnO₂(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂

电压相对第一次放电时有所升高,但长度变短,这导致第二次放电比容量大幅减少,该过程反应方程式为: $\text{MnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + \text{Li}_2\text{O}$ [7]。较低的初始库仑效率是过渡金属氧化物作为LIBs负极材料的一个致命缺陷,阻碍其实际应用[8]。通过比较首圈充放电比容量,计算四种晶型MnO₂的充放电效率:α-MnO₂、β-MnO₂、γ-MnO₂和δ-MnO₂的初始放电比容量分别为1857、1506、1891、1476 mAh/g,首次充电比容量分别为502、658、899、514 mAh/g,经计算,其库仑效率分别

仅为27.03%、43.69%、47.54%和34.82%,造成这种现象的主要原因是电解液的不可逆分解、Li和MnO₂之间的不可逆转化反应和SEI膜的形成[9]。其中,电解液的不可逆分解是因为电解液中的Li⁺参与了Li_xMnO₂的形成,在初始放电曲线中具体反映在0.75 V以上的斜率较大的斜坡区域;SEI膜的形成主要发生在放电曲线斜坡部分中斜率较小的区域,即在放电至0.6 V附近,Li与MnO₂不可逆的转化反应则主要发生在0.1 V附近。在图4(d)中可以看到,在经过第1圈

图4 0.1 A/g电流密度下不同晶型MnO₂的充放电曲线(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂Fig. 4 Charge-discharge curves of different crystal phases of MnO₂ under 0.1 A/g current density(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂

充放电后, δ - MnO_2 的充电曲线相比于其他三种 MnO_2 具有更好的重合性,在一定程度上反映其后续相对更好的可逆性,推测可能与其较小的晶粒尺寸和花球形貌提供更多的反应位点有关。

图 5(a) 为不同晶型 MnO_2 的倍率性能测试结果。在 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 A/g 的电流密度下,除 α - MnO_2 的比容量较低外,其他三种晶型的 MnO_2 拥有相近的比容量,这表明 α - MnO_2 的倍率性能最差。当电流密度再次回到 0.1 A/g,可以发现 δ - MnO_2 的比容量最高,为 430 mAh/g,容量保持率为 91.93%,表明其电化学可逆性更好,推测与其较好的结构稳定性有关,其较大的表面积提供更多的反应位点,并且其较

小的晶体结构利于 Li^+ 的快速扩散。为了进一步研究循环性能,在 2.0 A/g 的电流下对 δ - MnO_2 进行恒电流循环性能测试,测试前电池在 0.1 A/g 下活化 5 圈确保材料被完全激活。图 5(b) 表明,在循环 1400 圈后,其比容量达到了 623 mAh/g,平均库仑效率为 99.47%。此外,虽然电池的容量在循环开始时逐渐衰减,但在循环大约 100 圈后,电池的容量开始逐渐增加,这种现象在其他有关过渡金属氧化物的工作中也有报导^[10]。这可能归因于 δ - MnO_2 独特的花球结构增强了 MnO_2 的转化反应,在经过一定圈数的循环后, δ - MnO_2 花球的体积变化会增加 Li^+ 反应可用的活性位点,进而导致容量的升高。

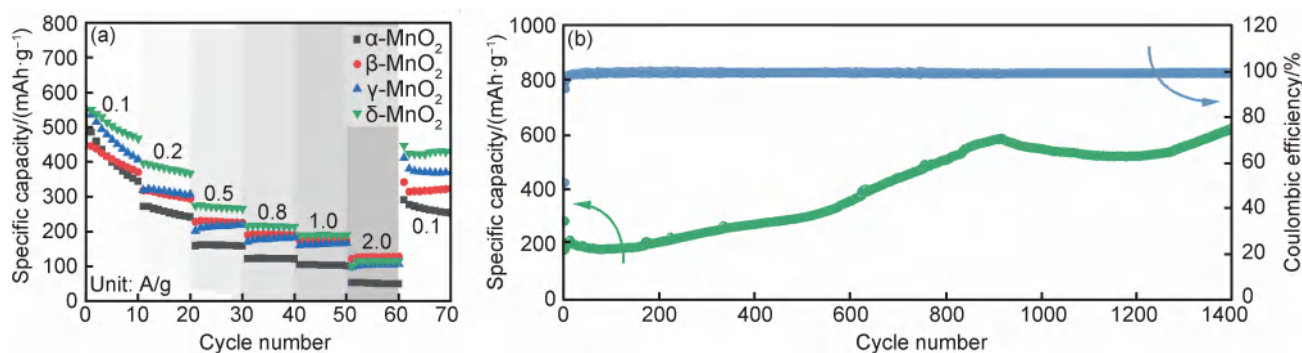


图 5 不同晶型 MnO_2 的充放电测试

(a) 不同晶型 MnO_2 的倍率性能; (b) δ - MnO_2 在 2 A/g 下的长循环性能

Fig. 5 Constant current charge discharge testing of different crystal phases of MnO_2

(a) rate performance of MnO_2 with different crystal types; (b) long-term cycling performance of δ - MnO_2 at 2 A/g

进一步,采用 EIS 技术对四种晶型 MnO_2 电极的电化学反应动力学进行分析(图 6(a))。图中高频区的半圆部分代表电荷转移阻抗(R_{ct}),相较于其他三种晶型的 MnO_2 、 δ - MnO_2 的 R_{ct} 更小,说明其具有更快的电荷转移过程^[11-12]。此外,该晶型独特的花球结构赋予其充放电过程中更好的离子传输能力,利于 Li^+ 的快速扩散。低频区的直线部分可以反应 Li^+ 在材料中的扩散行为, α - MnO_2 和 δ - MnO_2 的直线部分斜率约为 45° ,说明其为典型的半扩散反应过程,而 β - MnO_2 和 γ - MnO_2 的直线部分斜率明显大于 45° ,说明此两种材料中具有更多的电容行为^[13]。

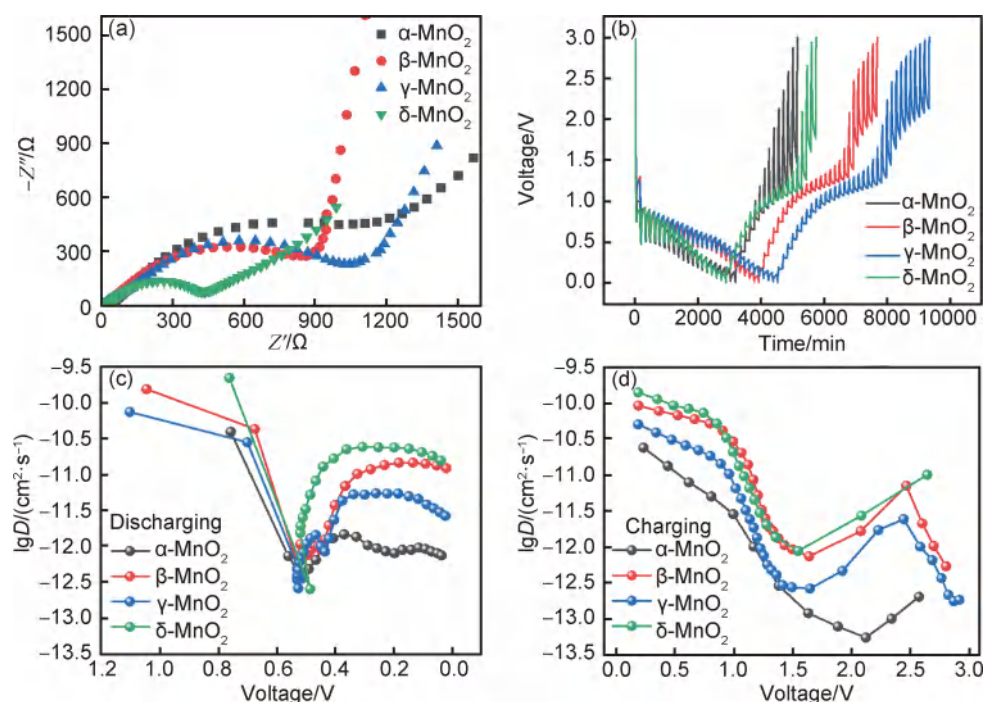
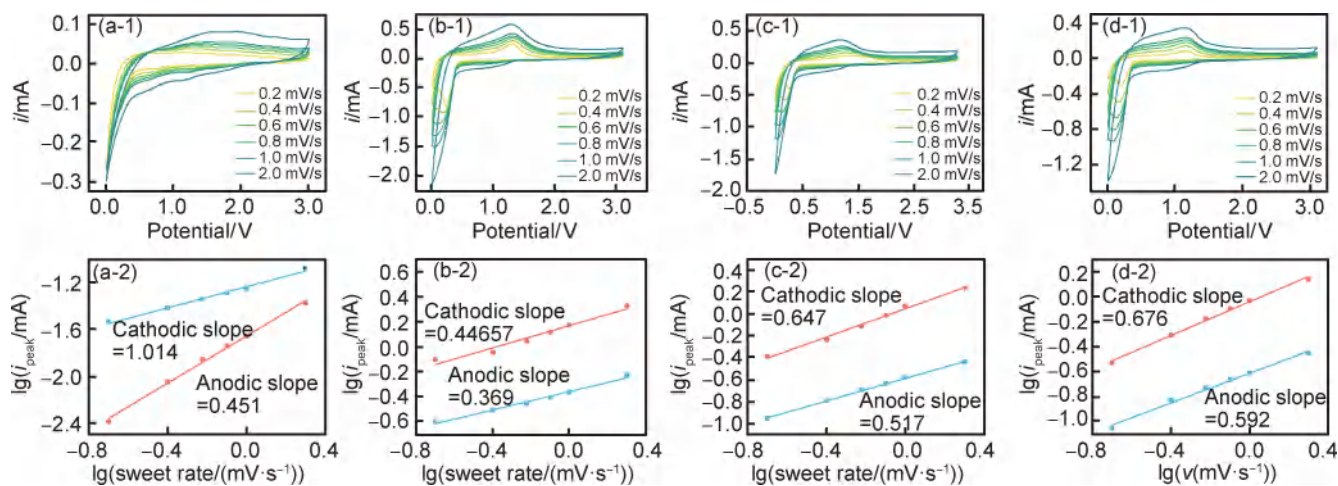
为了进一步研究 Li^+ 在四种晶型 MnO_2 中的扩散行为,采用 GITT 对 Li/MnO_2 半电池进行了测试, Li^+ 扩散系数 D_{Li}^+ 可由式(1)计算可得^[14]:

$$D_{\text{Li}}^+ = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (1)$$

式中: τ 为恒流脉冲持续时间; m_B 为电极活性物质的质量; V_M 为摩尔体积; M_B 为摩尔质量; S 为电极与电解液

的接触面积; ΔE_s 为脉冲引起的电压变化; ΔE_r 为恒电流充放电的电压变化。测试前先将电池在 10 mA/g 的电流下活化 5 周,并将其充到 3.0 V;随后,用 50 mA/g 的电流对其进行放电,时间为 30 min,待放电结束后,静置 2 h;最后,再用相同程序不断对其进行放电,直至电压达到 0.01 V 为止;充电过程与之相反。由图 6(b) 可见, MnO_2 在放电开始和充电结束阶段的电压波动较大,这也对应了充放电曲线中的斜坡部分。而对应于平台区的电压波动则较小,说明该区域的电极动力学过程更快。通过 GITT 曲线计算得到的 Li^+ 扩散系数如图 6(c) 和图 6(d) 所示,分别显示在放电和充电期间 Li^+ 扩散系数随电压的改变趋势。可以明显地观察到, δ - MnO_2 拥有相较于其他三种晶型 MnO_2 更大的 Li^+ 扩散系数,因此纳米花球状 δ - MnO_2 具有相对更好的倍率性能。

为进一步了解 MnO_2 的储能机制,对 Li/MnO_2 半电池进行变扫速 CV 测试。图 7 为不同晶型 MnO_2 的变扫速 CV 曲线,扫速为 0.2~2.0 mV/s。通过峰电流和扫速的关系: $i = av^b$,可计算 b 值并分析其储能机制,

图6 不同晶型MnO₂的动力学性能分析(a)EIS曲线;(b)在GITT测试中的充放电曲线;(c)放电过程中Li⁺扩散系数曲线图;(d)充电过程中Li⁺扩散系数曲线图Fig. 6 Dynamic performance analysis of different crystal phases of MnO₂(a)EIS curves;(b)charge-discharge curves in GITT test;(c)Li⁺ diffusion coefficient curves during discharge process;(d)Li⁺ diffusion coefficient curves during charge process图7 不同晶型MnO₂的CV曲线(1)和相应的B值分析(2)(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂Fig. 7 CV curves of with different crystal types of MnO₂(1) and B-value analysis(2)(a)α-MnO₂; (b)β-MnO₂; (c)γ-MnO₂; (d)δ-MnO₂

当 $b=1$ 时,表示电流完全由表面储能机制所控制(即电容行为);当 $b=0.5$ 时,表示电流完全由半扩散机制所控制(即电池行为)^[15]。其对应 b 值计算结果如图7(a-2)~(d-2)所示,对于 δ -MnO₂而言(图7(d-2)),负极峰 b 值为0.592,正极峰 b 值为0.676,该 b 值表明 δ -MnO₂在循环过程中,具有较多的电池行为,与EIS结果一致。

3 结论

(1)使用水热法成功合成四种不同晶型的MnO₂,以此为负极材料的活性物质组装LIBs。不同晶型的MnO₂呈现出不同的微观形貌,其中 δ -MnO₂拥有更小的晶粒尺寸,更宽的晶格间距,并表现出独特的纳米花球结构,为Li⁺的嵌入脱出提供了大量的反应位点。

(2) δ - MnO_2 在循环过程中,具有较多的电池行为,相比之下,其 Li^+ 扩散系数更大,在经过倍率性能测试后容量保持率更高,在 2 A/g 的电流密度下循环1400周后,其比容量为 623 mAh/g ,拥有更好的电化学性能,在四种晶型的 MnO_2 中更适合作为LIBs负极材料。

参考文献

- [1] KUNDU D, TALAIE E, DUFFORT V, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(11), 3431-3448.
- [2] WANG R, WANG L, LIU R, et al. "Fast-charging" anode materials for lithium-ion batteries from perspective of ion diffusion in crystal structure[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(4): 2611-2648.
- [3] TANG Y J, ZHENG S S, XU Y X, et al. Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 12: 284-309.
- [4] LIU Y, SU M Y, GU Z Y, et al. Advanced lithium primary batteries: key materials, research progresses and challenges [J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(10):162-185.
- [5] CHEN J B, WANG Y W, HE X M, et al. Electrochemical properties of MnO_2 nanorods as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 142:152-156.
- [6] XU Y H, ZHANG G N, LIU J Q, et al. Recent advances on challenges and strategies of manganese dioxide cathodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(6):12575-12599
- [7] FANG X P, LU X, GUO X W, et al. Electrode reactions of manganese oxides for secondary lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11):1520-1523.
- [8] MELCHIOR S A, PALANIYANDY N, SIGALAS I, et al. Probing the electrochemistry of MXene (Ti_2CT_x)/electrolytic manganese dioxide (EMD) composites as anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 961-973.
- [9] YUE J, GU X, CHEN L, et al. General synthesis of hollow MnO_2 , Mn_3O_4 and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2014, 2(41): 17421-17426.
- [10] ZHU K, ZHANG Y, QIU H L, et al. Hierarchical Fe_3O_4 micro-sphere/reduced graphene oxide composites as a capable anode for lithium-ion batteries with remarkable cycling performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 675:399-406.
- [11] 王帅,唐梦,蔡振飞,等. 原位合成 $\text{Si}/(\text{SiO}+\text{Ag})$ 复合负极材料及其电化学性能[J]. *精细化工*, 2024, 41(1): 107-113.
- WANG S, TANG M, CAI Z F, et al. *In-situ* synthesis and electrochemical properties of $\text{Si}/(\text{SiO}+\text{Ag})$ composite anode [J]. *Fine Chemicals*, 2024, 41(1): 107-113.
- [12] WANG R Q, LIU Z L, ZHAO D Q, et al. *In situ* micro-current collector of amorphous manganese dioxide as cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2022, 28(3):1211-1217.
- [13] 方永正. 基于MXene的储存碱金属离子材料的构筑及其电化学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2021.
- FANG Y Z. Construction and electrochemical performances of alkali metal ion storage materials based on MXene [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.
- [14] ZHANG X L, LI S, WANG S H, et al. Surface oxygen vacancies boosted high rate performance of porous MnO_2 anode for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2021, 28(1):139-149.
- [15] ZHANG Y N, LIU Y P, LIU Z H, et al. MnO_2 cathode materials with the improved stability *via* nitrogen doping for aqueous zinc-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64(3): 23-32.

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(LC2018004)

收稿日期:2024-02-26;录用日期:2024-05-14

通讯作者:高胤羲(1974—),男,副教授,博士,研究方向为有机体系低温快充石墨烯动力电池关键技术、氟化石墨烯及富锂石墨材料制备的关键技术研究、水体系钠(镁)离子电池正负极关键技术的研究,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学材化学院(150000),E-mail:gaoyinyi@hotmail.com;朱凯(1988—),男,教授,博士,研究方向为锂离子电池、钠离子电池、锂硫电池、超级电容器的研究,主要从事新型高性能电极材料、富锂正极材料、石墨烯储能应用等研究,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街145号哈尔滨工程大学材化学院(150000),E-mail:KZhu@hrbeu.edu.cn

(本文责编:张宝玲)

《材料工程》投稿须知

一、征稿范围

本刊主要刊登新材料、新工艺、新技术在工程化过程中的最新研究成果。

二、投稿约定

(1) 本刊只接收网上在线投稿, 不再接收纸质投稿或邮箱投稿。网址 <http://jme.biam.ac.cn>, 作者通过本网站“作者中心”系统进行网上投稿、查稿。

(2) 本刊接受科研论文、综述性文章及研究简报和快报等方式的论文。

(3) 本刊暂不收取审稿费, 对刊登的稿件收取发表费, 在邮寄录用通知时, 通知作者交付发表费。论文发表后, 支付相应稿酬(包括提供给各检索机构的稿酬), 并赠送当期杂志。

三、论文书写及相关要求

(1) 摘要为论文精华, 它独立于正文而存在, 能否准确、具体、完整地概括原文的创新之处, 将直接决定论文是否被收录、阅读和引用。中文摘要不少于 300 字, 英文摘要内容应较中文摘要翔实。摘要编写应注意以下问题:

——摘要应由研究的问题、过程和方法、结果或结论三部分组成, 直接写出研究问题, 尽量避免介绍背景信息, 过程和方法应尽量详细陈述, 结果或结论应明确列出。

——摘要叙述要完整, 清楚, 简洁明了。英文摘要尽量用短句且句型不单调, 用过去时态叙述作者工作, 现在时态叙述作者结论。

——摘要中不要出现类似“本研究是对过去工作改进”等词语。同时作者谈及的未来计划不纳入摘要。

(2) 参考文献应是文中直接引用的公开出版物, 且在文中引用处应按“[文献序号(右上角标)]”顺序标注。文中参考文献数量应不少于 15 篇, 同时参考文献应以近几年出版的文献为主, 同时有一定数量的外文文献。参考文献著录格式见本网站服务中心。

(3) 引言(前言)部分以 1000 字为宜, 这部分应详细论述国内外研究情况, 本研究工作的基础及要解决的问题。本部分一定要有国外研究情况, 引用国外参考文献不应少于 5 篇, 国内文献不应少于 3 篇。

四、其他约定

(1) 稿件审查结果在 3 个月内通知作者, 在此期间, 作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间较长, 如果作者决定改投他刊或撤回, 请通知编辑部后, 再自行处理。

(2) 来稿请勿一稿多投。若发现一稿多投的情况, 本刊将在两年内不再接收此作者的稿件, 并追究所造成的相关损失。

(3) 作者署名及署名顺序在签署《保密审查单及作者声明》后, 不得擅自改动。如需改动, 需经编辑部同意才可更改。

(4) 来稿文责自负(包括政治、学术、保密等)。

(5) 本刊刊登的稿件均视为同意本刊提供给国内外数据库, 检索机构(包括印刷版、光盘版、网络版)。稿酬在论文发表后一并支付。

一代材料 一代装备

北京航空材料研究院股份有限公司

BAIMTEC MATERIAL CO.,LTD.

A 公司简介 bout us



北京航空材料研究院股份有限公司（简称：航材股份；股票代码：688563）由中国航发北京航空材料研究院控股，是中国航空发动机集团有限公司下属航空新材料综合性上市公司。公司位于中关村高新技术园区，是一家主要从事航空、航天用部件及材料研发、生产和销售的高新技术企业，公司首批入选国资委“科改示范行动”，通过AS9100宇航质量体系认证。

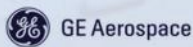
公司业务面向钛合金精密铸造、橡胶与密封材料、飞机座舱透明件和高温合金母合金等领域。掌握钛合金薄壁复杂结构件精密铸造技术，承担国际知名民用航空发动机钛合金机匣以及国内大部分航空发动机用钛合金机匣等构件的研制生产；掌握橡胶密封型材、弹性元件核心技术，并进行氟醚橡胶、全氟橡胶、改性聚硫低密度密封剂、防火密封剂、导电密封剂、高强度高硬度密封剂的批生产；掌握大曲率复杂外形有机玻璃透明件的结构、外形、电磁屏蔽等功能的设计制造技术和超轻薄型无机风挡玻璃成型技术，并可批量生产。拥有完整的铸造、粉末高温合金母合金制备技术体系，生产的高温合金母合金产品批量用于在役、在研的航空发动机高/低压工作叶片、导向叶片、结构件、涡轮盘等多种关键件、重要件。

公司始终面向航空航天新材料市场需求，持续推进自主创新，逐年加大研发投入，多年来形成一批高质量成果，在多个领域完成从无到有、从有到优的跨越，有力支撑航空、航天新材料研制。“一代材料、一代装备”，公司紧密聚焦国内飞机、直升机、航空发动机领域，深度融入国际宇航产业链，成为中国航发、航空工业和赛峰、GE航空、罗罗、空客等国际知名民用航空制造企业的重要供应商。

航空飞机领域



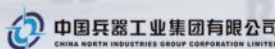
航空发动机领域



航天领域



其他领域



《材料工程》编辑委员会

名 誉 主 任	陈祥宝					
主 任	杨 晖					
副 主 任	李园春	陈 刚	吴文生			
顾 问 委 员	(以姓氏笔画为序)					
委 员	才鸿年	王玉忠	尹泽勇	邢丽英	向 巧	刘大响
	刘正东	刘忠范	孙晋良	杜善义	李 卫	冷劲松
	张平祥	张立同	张联盟	陈 光	周 廉	单忠德
	赵振业	黄伯云	韩杰才	潘复生	薛其坤	魏炳波
	(以姓氏笔画为序)					
	马朝利	卢一平	朱怡超	刘兴江	刘雪峰	李 红
	李 垚	李海涛	张少平	张代军	张国庆	张宝艳
	张政军	张新全	陈张伟	郑玉峰	赵志国	祝世哲
	姚俊臣	骆宇时	徐友良	徐樑华	郭广平	黄 旭
	黄清江	曹文斌	梁秀兵	董世运	熊华平	
主 编	戴圣龙					
副 主 编	李兴无	陆 峰				
执 行 副 主 编	赵 森	王俊丽				
编 辑 部 成 员	解 宏	寇凤梅	王 晶	齐书涵	高 磊	辛玉婷
	张宝玲	齐 新	张 琴	陈 卉		

材料工程

(月刊) (1956 年创刊)

2025 年7月 第53卷 第7期

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

(Monthly) (Since 1956)

Vol. 53 No. 7 July 2025

主 管	中国航空发动机集团有限公司	Competent Authority:	Aero Engine Corporation of
主 办	中国航发北京航空材料研究院		China
编辑出版	《材料工程》编辑部	Sponsor:	AECC Beijing Institute of Aeronautical
主 编	戴圣龙		Materials
发 行	《材料工程》编辑部	Editor & Publisher:	Journal of Materials Engineering
地 址	北京 81 信箱 44 分箱(100095)	Editor-in-Chief:	DAI Shenglong
电 话	010 - 62496276	Address:	P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
传 真	010 - 62496289	Tel:	+8610 - 62496276
电子信箱	matereng@biam. ac. cn	Fax:	+8610 - 62496289
网 址	http://jme. biam. ac. cn	E-mail:	matereng@biam. ac. cn
印 刷	北京科信印刷有限公司	Website:	http://jme. biam. ac. cn
		Printery:	Beijing Kexin Printing Co., Ltd.