

钠电池金属钠阳极的发展现状及其未来展望

冯思雨, 曹宇锋, 张莉芳*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月3日; 录用日期: 2023年11月21日; 发布日期: 2023年11月29日

摘要

钠离子电池在资源丰富度和价格方面具有明显的优点, 因此它比锂离子电池更能满足人类活动对能源的巨大需求。阳极作为电池的一个重要组成部分, 在过去的几十年的科研探索中, 钠金属阳极凭借其高理论容量和低氧化还原电位成功脱颖而出。然而, 由于循环过程中钠枝晶的不可控生长, 引起了电池性能的严重损失(即无限体积变化, 不稳定的固体电解质界面, 以及安全问题), 由此拉大了钠金属阳极的直接使用与其大规模应用之间的差距。虽然现阶段对高性能金属钠阳极的综述研究在不断深入, 但解决上述挑战的新研究仍在进行中。因此, 我们在此从四个方面(保护层、电解质添加剂、三维框架集流器、合金材料)对高能金属钠阳极的最新进展进行总结, 并从这个角度进行详细的讨论和分析。此外, 还对构建高性能金属钠阳极的潜在研究方向和前景进行了展望。

关键词

钠离子电池, 钠金属阳极, 钠枝晶

Development Status and Future Prospects of Metal Sodium Anodes for Sodium Batteries

Siyu Feng, Yufeng Cao, Lifang Zhang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 3rd, 2023; accepted: Nov. 21st, 2023; published: Nov. 29th, 2023

Abstract

Sodium-ion battery has obvious preponderance in resource abundance and price, thus it can fulfill the huge demand of human activities for energy, compared to the lithium ion battery. As a part of batteries, sodium metal anode plays a significant role in the battery, which stood out from various materials by virtue of its high theoretical capacity and low redox potential in the past decades of scientific research and exploration. Unfortunately, as the uncontrollable growth of sodium den-

*通讯作者。

drites keeps happening during the cycle test, it caused the serious losses in battery performance (i.e. infinite volume changes, unstable solid electrolyte interfaces, and safety issues), which further widened the gap between the direct use of sodium metal anodes and their large-scale applications. Although the current review of high-performance metal sodium anodes is constantly deepening, new research to address the aforementioned challenges is still ongoing. Therefore, we summarize the latest progress of high-energy metal sodium anodes from four aspects (protective layer, electrolyte additives, three-dimensional framework current collector, alloy materials), and conduct a detailed discussion and analysis from this perspective. In addition, potential research directions and prospects for constructing high-performance metal sodium anodes were also discussed.

Keywords

Sodium-Ion Battery, Sodium Metal Anode, Sodium Dendrite

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济加速增长和人口爆炸,化石燃料资源的稀缺和环境的不友好严重制约了全球能源需求的增长,这促使研究人员寻求具有可持续性和可再生的替代能源,以减轻对化石燃料的依赖。可再生能源(即风能、太阳能和地热能)的出现被认为是一种有希望的替代能源,但其内在的间歇性以及地理和气候限制的缺点阻碍了可再生能源的适用性[1] [2] [3] [4]。可充电电池(即锂离子电池和钠硫电池)作为储能系统的代表,因其响应速度快、能量转换效率高、装配尺寸可变等优点,成为主流储能解决方案,锂离子电池主导着电池市场份额(图 1(a)) [5] [6]。然而,鉴于锂资源不足和电池成本高,探索使用资源丰富元素(如钾、钠和锌)的其他替代可充电电池从未被夸大过[7]。

其中,在地球上惊人的储备量以及与锂相似的物理化学性质,使钠成为大规模应用的低成本高性能钠电池的可能性(图 1(b)) [8]同时,基于钠和锂相似的制造技术,可以利用从锂那里学到的知识,缩短开发钠电池的研究周期。因此,作为可充电电池中的后起之秀,钠电池的出版物数量在过去五年中不断增加,预计到 2022 年将超过 3500 篇(图 1(c)),作为锂电池的有前途的替代品显示出巨大的潜力。

与锂相比,离子半径较大的钠更难嵌入到商用石墨阳极上,导致电池容量较差。虽然近年来已经开发出多种适合 Na^+ 的载体材料,但库仑效率不理想、寿命周期短、毒性等问题仍然阻碍了 Na^+ 的实际应用 [9] [10] [11] [12]。因此,研究兴趣已经转移到金属钠阳极的构建上来了,该阳极具有低理论氧化还原电位(-2.71 V vs 标准氢电极),高比容量(1165 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)和成本低廉的优势[11] [13]-[19]。

然而,存在具有挑战性的问题是,金属钠阳极的第一手使用并不能保证高性能电池系统。首先,在电池组装过程中,金属钠阳极不可避免地会与空气接触,这使得钠与 O_2 和 H_2O 迅速反应并形成钝化层。这种新形成的低导电性层,在电池循环过程中容易增加传递阻力,随后使电池性能劣化。其次,钠具有相对较高的氧化还原电位,这使得大多数有机电解质可以在阳极表面附近进行还原反应。这一过程会随着电解质的消耗而产生易燃产物,最终带来安全问题,并损害电池系统的寿命。事实上,这两个挑战可以分别通过对金属钠进行简单的预抛光处理和和在电池组装前合理选择合适电解质来解决。第三,在反复的剥离/电镀循环过程中出现了不可控的钠枝晶。图 2(a)展示了在金属钠阳极上生长形成的示意图。

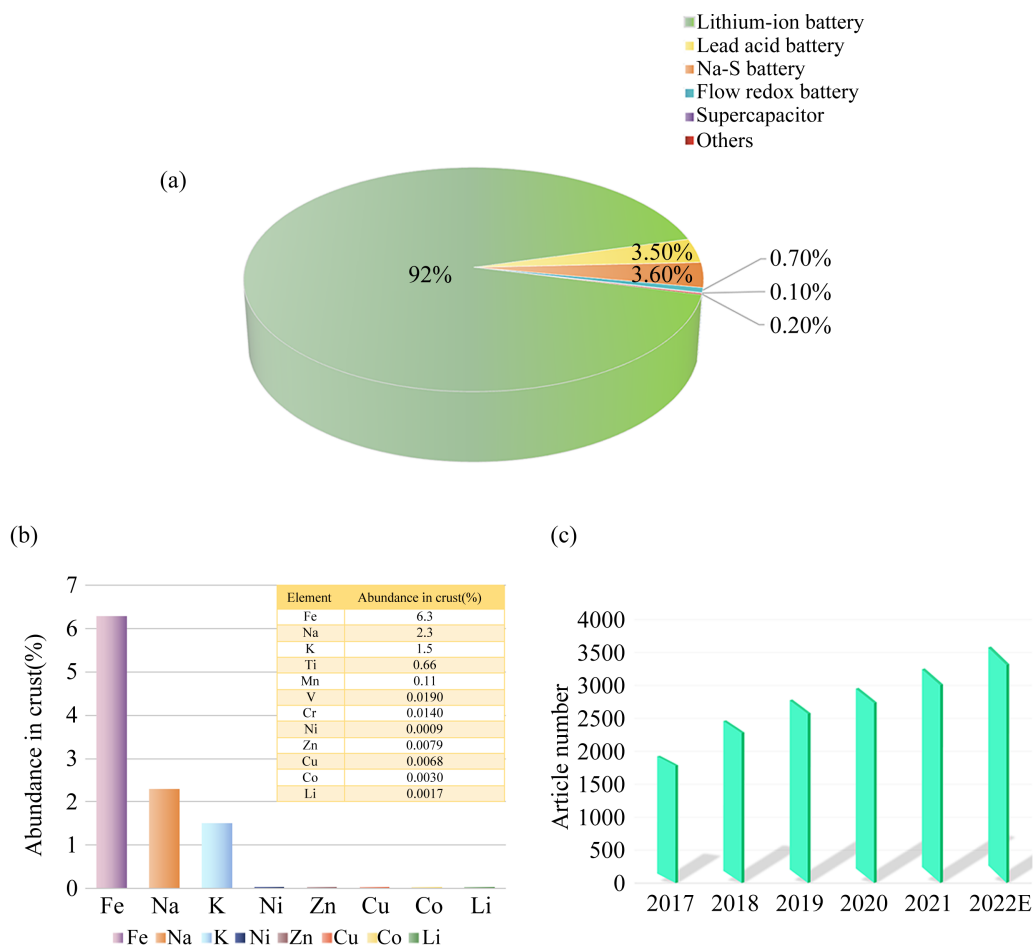


Figure 1. Reasons why sodium batteries can be used as a substitute for lithium batteries: (a) Market share chart of the energy storage system, the above data refer to the *Market Prospect and Investment Strategy Planning Analysis Report of China's Energy Storage Battery Industry* by *Qianzhan Industry Research Institute*; (b) Statistics on metal reserves in the Earth's crust; (c) Number of articles published on sodium batteries in the recent five years

图 1. 钠电池可以替代锂电池的原因：(a) 储能系统市场份额图，以上数据参考前瞻产业研究院《中国储能电池行业市场展望与投资战略规划分析报告》；(b) 地壳金属储量统计；(c) 近五年来发表的关于钠电池的文章数目

一开始，电镀过程会在 Na 表面不均匀的“固体电解质界面”(SEI)的上侧形成不均匀的 Na 沉积。然后，没有柔韧性的 SEI 无法约束 Na 沉积的体积变化，导致 SEI 出现裂纹。接下来，由于 SEI 缺乏缓冲作用，加速了 Na^+ 在裂纹中的传输，促进了 Na 的不均匀沉积，导致重复沉积后从裂纹中生长出丰富的 Na 枝晶。同时，Na 枝晶可以很容易地从阳极上分离，因为它们不稳定地连接在大块的枝晶上，其中没有电接触的分离的 Na 枝晶称为“死”Na。相反，剥离过程使体积收缩，这给 SEI 带来了更多的裂纹，在接下来的沉积过程中产生了更多的枝晶生长途径。显然，反复的剥离/沉积循环无疑会导致活性金属钠的减少，电解质的消耗和隔膜的潜在穿孔，综合导致电池系统的寿命周期短和库仑效率低。另一方面，不可控的枝晶生长加上体积膨胀，可能会刺穿隔膜，到达电池的阴极侧，从而导致电池短路、热失控、着火、爆炸等一系列安全隐患[20][21][22]。显然，与前两种挑战相比，寻找充放电过程中枝晶形成的途径，以及提高循环稳定性和安全性，将是实现高能量金属钠阳极电池的关键。

虽然关于钠阳极材料的综述文章不断发表，但对阳极高性能的研究从未停止。从这个角度来看，为解决钠枝晶不可控生长的问题，我们从材料制造、电化学性能和相应机理四个方面(保护层、电解质添加剂、三维(3D)框架集流器和合金材料)总结出高能钠基电池的金属钠阳极的最新进展(图 2(b))。在此基础上

上, 提出了可行的钠基电池电极材料的实际应用挑战, 并对未来的研究方向进行了展望。

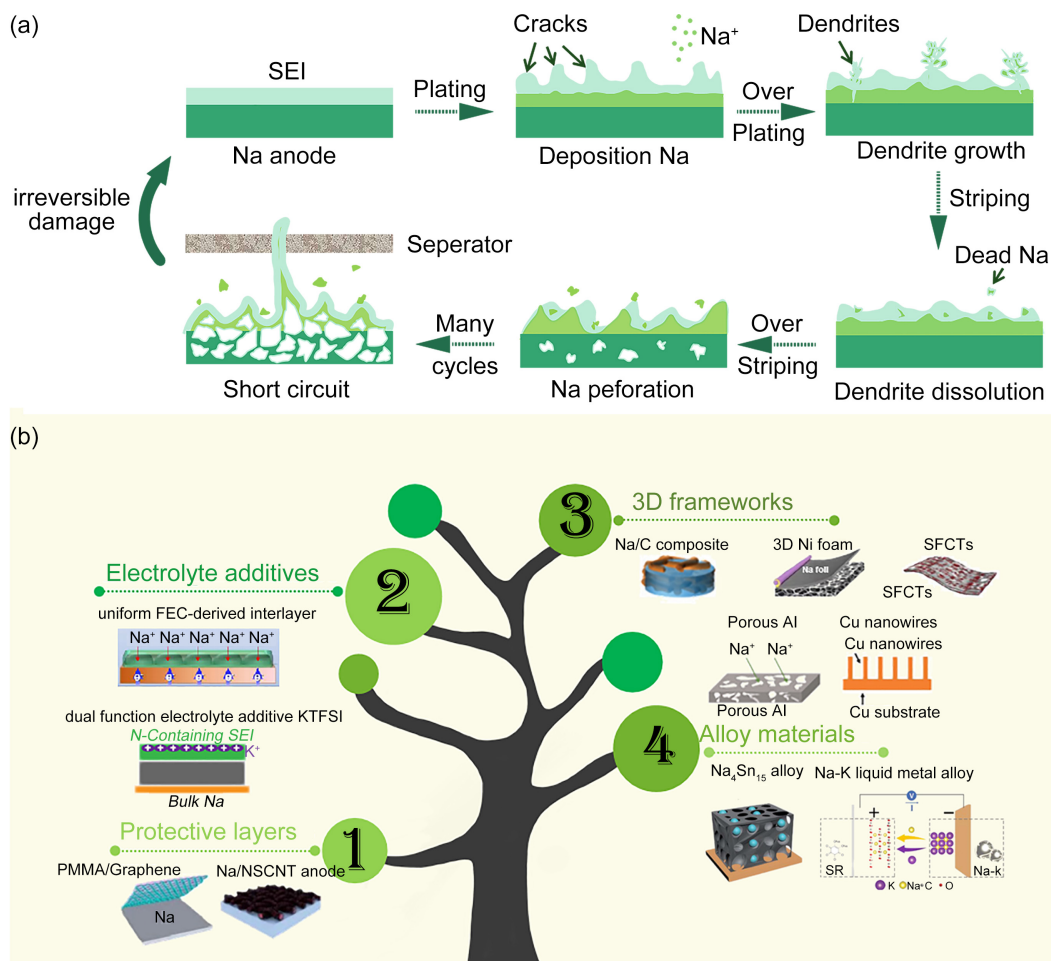


Figure 2. The overall framework of this paper and the problems to be solved: (a) Schematic diagram of the growth formation on the sodium metal anode; (b) Overview of the recent advances on sodium anode materials for high-energy sodium-based batteries (protective layer, electrolyte additive, three-dimensional (3D) frame collector, and alloy material)

图 2. 本文的总体框架和要解决的问题: (a) 钠枝晶体在金属钠阳极上生长形成示意图; (b) 高能钠基电池钠阳极材料的最新进展(保护层、电解质添加剂、三维(3D)框架集流器和合金材料)

2. 防护层

钠枝晶是钠阳极中最大最关键的障碍。在充放电循环过程中, 副反应产物随之在金属钠阳极表面形成不均匀的 SEI 层, 加剧了钠枝晶的积累。为了抑制潜在的副反应, 一种有效的策略是在金属钠阳极表面形成人工保护层, 这对防止枝晶随机生长起着相当大的作用, 并产生高循环。此外, 有效的隔离还可以在上钠诱导形成更均匀的镀层, 减少金属钠和电解质的过度消耗, 提高金属钠阳极的效率, 延长钠电池的使用寿命。因此, 在金属阳极上加载保护层的策略近年来受到越来越多的关注。

我们知道在阳极表面有一个优秀的保护层可以抑制枝晶的生长。然而, 保护层材料应该满足什么条件以及如何在金属钠阳极表面镀上保护层? 根据许多前人的研究贡献, 概括出保护层的四个基本设计原则: 1) 对钠电极的高化学活性, 良好的化学钝化能力, 可以抑制电解质与阳极之间的负反应; 2) 良好的机械稳定性, 避免 SEI 裂纹的出现; 3) 理想的离子电导率, 促进离子迁移; 4) 在电解质中的不溶性或低溶性。同时, 为了在阳极上牢固地生成保护层, 有选择地利用了一些可行的物理或化学/电化学技术, 包

括旋涂法镀膜、刮刀涂层镀膜、原位化学镀膜、电化学腐蚀镀膜、高温熔融镀膜, 和一些先进的镀膜技术, 如化学气相沉积(CVD)、磁控溅射、分子层沉积(MLD)、原子层沉积(ALD)、等离子体增强 ALD (PEALD) 等[23] [24] [25]。最近的研究尝试使用不同的涂层材料来保护钠电极免受枝晶生长的影响, 本文将简要讨论并将其分为四类, 即碳材料、有机涂层、无机涂层和有机-无机杂化膜[14] [23] [26] [27]。

2.1. 碳材料

人们普遍认为石墨是储能领域的“明星材料”。通常, 石墨的高理论容量($372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、低氧化还原电位(-0.1 V vs Li)和稳定的充放电曲线使其成为最常用的阳极锂离子电池材料。由于其独特的各种离子插入容纳的能力, 石墨也被认为是一种多功能电极[28]。然而, 石墨层间间距(石墨层间距离 $d_{002} = 0.334 \text{ nm}$)与 Na^+ 离子半径的不匹配导致 Na^+ 容量低和 Na/C 反应的不可逆性。因此, 利用碳层直接保护金属钠是提高钠电池性能的可行途径[12] [29]。

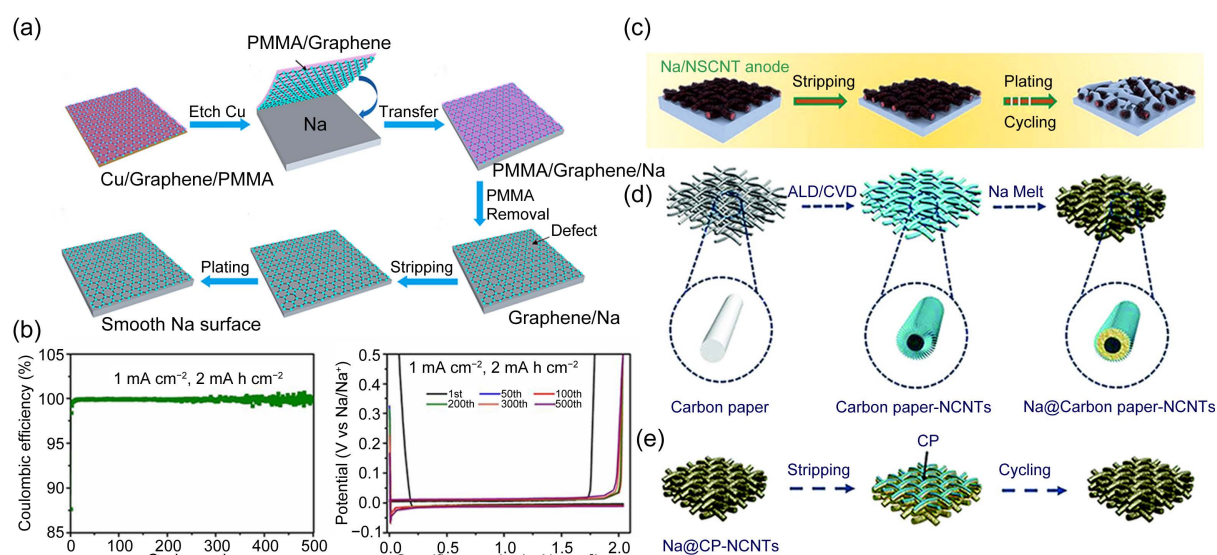


Figure 3. Application design of carbon material protective layers on sodium metal anodes and the practical application performance: (a) Schematic illustration of the preparation process of graphene as a sodium metal anode protective layer and the advantage of not generating sodium dendrites during plating/stripping [32]; (b) Coulombic efficiency and voltage-capacity of Na/NSCNT plating/stripping at a current density of 1 mA cm^{-2} and a capacity of $2 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$; (c) Schematic diagram of the evolution of the Na/NSCNT anode before and after circulation of Na stripping/plating [33]; (d) Schematic diagram of the preparation of Na@CP-NCNTs [34]; (e) Schematic diagram showing the state of Na@CP-NCNTs before and after circulation of Na stripping/plating [34]

图 3. 碳材料保护层在金属钠阳极上的应用设计及实际应用性能: (a) 石墨烯作为金属钠阳极保护层的制备工艺示意图及电镀/剥离过程中不产生钠枝晶的优点[32]; (b) 在电流密度为 1 mA cm^{-2} 、容量为 $2 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 时, Na/NSCNT 电镀/剥离的库仑效率和电压容量; (c) Na 剥离/镀循环前后 Na/NSCNT 阳极的变化示意图[33]; (d) Na@CP-NCNTs 制备示意图[34]; (e) Na 脱镀循环前后 Na@CP-NCNTs 状态变化示意图[34]

具有独特蜂窝状单层结构的石墨烯, 因其优越的表面积特性和杰出的离子电导率而具有优异的离子吸收和插层性能以及优越的光学、电学、机械和电化学性能, 因而是一种革命性的材料[12] [30]。同时, 石墨烯可与其他活性材料产生协同效应, 从而增强充放电平台, 加速工作界面处离子/电子的转移, 增强结构稳定性[31]。最近的研究表明, 利用石墨烯作为金属钠阳极表面的保护层来抑制 Na 枝晶是可行的。石墨烯的引入可以很好地容纳体积膨胀, 从而产生优异的电化学性能。令人大受鼓舞的是, Wang 等人通过巧妙的制造工艺, 成功地将厚度可调的石墨烯薄膜装配到阳极表面。如图 3(a)所示, 利用自调节 CVD 系统制备的石墨烯薄膜被精妙地转移到钠金属表面, 并充当钠电极的保护膜。与未修饰的钠相比, 独立

石墨烯提供的可调节保护,使钠阳极枝晶自由生长,具有较高的充放电稳定性。独立式石墨烯提供的可调节保护使钠阳极无枝晶,具有很高的充放电稳定性(独立式石墨烯提供的可调节保护使钠阳极无枝晶,具有很高的充放电稳定性)。更有趣的是,研究人员发现,金属钠电极的倍率性能和可逆性高度依赖于石墨烯片的厚度[32]。在工作中,由7层石墨烯层(厚度2.3 nm)组成的薄碳膜在低电流密度(1 mA cm^{-2})下对钠电极的保护效果最好,而在 2 mA cm^{-2} 的高电流密度下,具有15层石墨烯层(厚度5 nm)的厚碳膜是最合适的钠表面保护。

杂原子掺杂是一种简单但有效的提高碳质材料电化学特性的方法。由于在钠沉积过程中会产生大量的缺陷和活性点,因此通过杂原子掺杂在碳材料上来构建没有大枝晶生长的金属钠阳极一直是人们努力的方向。与未掺杂的材料相比,掺杂后的碳材料具有良好且高度可逆的钠离子存储活性[35] [36]。例如, Sun 等人令人惊讶地发现了改性的金属钠阳极在电流密度为 1 mA cm^{-2} 、容量限制为 $2 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 时的库仑效率和电压容量分布图,如图3(b)所示。在他们的工作中,一种功能化的氮和硫共掺杂碳纳米管(NSCNT)夹层被用作保护,以控制金属钠阳极无枝晶的成核行为。如图3(c)所示, Na/NSCNT 阳极由金属钠箔和一块物理 NSCNT 涂层组成。官能团(N 和 S 共掺杂)的应用使碳纳米管表现出高度“亲钠性”,这将控制初始成核,从而很好地指导金属钠均匀沉积在多孔碳基体中,而不会形成枝晶。

因此,构建了一种高性能阳极以稳定和可逆地实现钠电镀/剥离,其在500次循环中,平均库仑效率高达99.8%。此外, Na/NSCNT 对称电池具有出色的充放电循环稳定性。与未加保护的金属钠电极的 Na-O₂ 电池相比,应用 Na/NSCNT 阳极的 Na-O₂ 电池表现出完美的电化学性能,循环特性有相当大的改善[33]。此外,如图3(d)所示, Zhao 等人合理设计了 Na@CP-NCNTs 电极,该电极是一种 Na 沉积在碳纸上,结合掺杂 N 的碳纳米管(CP-NCNTs)的3D 骨架结构。垂直 N 掺杂的碳纳米管有效地降低了液体 Na 和碳纸(CP)之间的接触角,因此获得了“亲钠”设计,有趣的是,由 CP 和 N 掺杂碳纳米管(NCNTs)组成的交叉导电网络可以降低有效的局部电流密度,并使镀钠/剥离均匀化,以防止枝晶生长。如图3(e)所示,很明显,处理良好的 Na@CP-NCNTs 表现出了非常平衡的镀/剥离行为,其无枝晶的3D 骨架结构在电化学循环后以最小的体积变化保持了本质上的完整[34]。Xia 团队报道了一种由编织层状多孔碳纤维(PCFs)组成的独立碳布,经过硫渗透,获得了含38 wt% 硫的 APCF 电极[活化多孔碳纤维(APCF)-38S]。结果表明, APCF-38S 电极具有高比容量、低自放电和优异的循环稳定性,在0.1 C 下循环400次后仍保持 $997 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 并在各种测试表征中表现出良好的性能[37]。上述碳材料中石墨烯保护层需根据工作条件选定对应石墨烯层数量以确保有足够缺陷点使 Na⁺扩散,从而无枝晶生成。而 Na/NSCNT 和 Na@CP-NCNTs 电极均有亲钠性且可以在多孔碳基体中均匀地镀 Na 而不形成枝晶。

2.2. 有机涂层

有机聚合是在钠阳极上涂覆保护层的有效方法之一。作为人工保护层的有机成分可以提供优越的体积变化调节。例如, Lu 等人使用一种简单但有效且低成本的1,3-二恶烷(DOL)预处理方法在 Na 金属阳极上生成坚固的保护膜,如图4(a)所示。实验证明,这种有机保护膜具有低电荷转移电阻和低 SEI 电阻,以及快速的界面传输。更重要的是,这种策略在提高界面稳定性和抑制枝晶生长方面同时有效,因为受保护的钠阳极在对称电池系统中表现出出色的电化学性能。与未受保护的钠阳极相比,修饰过的钠阳极在具有 Na₃V₂(PO₄)₃ 和硫阴极的全电池中表现出较高的充放电循环稳定性[38]。此外,一种廉价且商业化的有机硫组分(四甲基秋兰姆二硫化物, TMTD),通常在橡胶工业中用作硫化促进剂,可以自分解以形成富含硫化钠的有机 SEI 层作为钠阳极的保护,作为钠阳极的保护,如图4(b)所示。这种保护膜稳定而坚固,因此构建了无枝晶的钠阳极。在这种方法中,对称电池在仅含2 wt% TMTD 的标准碳酸盐基电解质中,可以在 $0.25 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 下重复电镀/剥离长达1600 h,循环库仑效率高达94.25%。此外,在4 C (1 C =

170 mA g⁻¹的高倍率下进行 600 次循环后, 具有原位形成的有机硫化物盐 SEI 层的完整电池仍然可以保持 80% 的容量(图 4(c)) [39]。

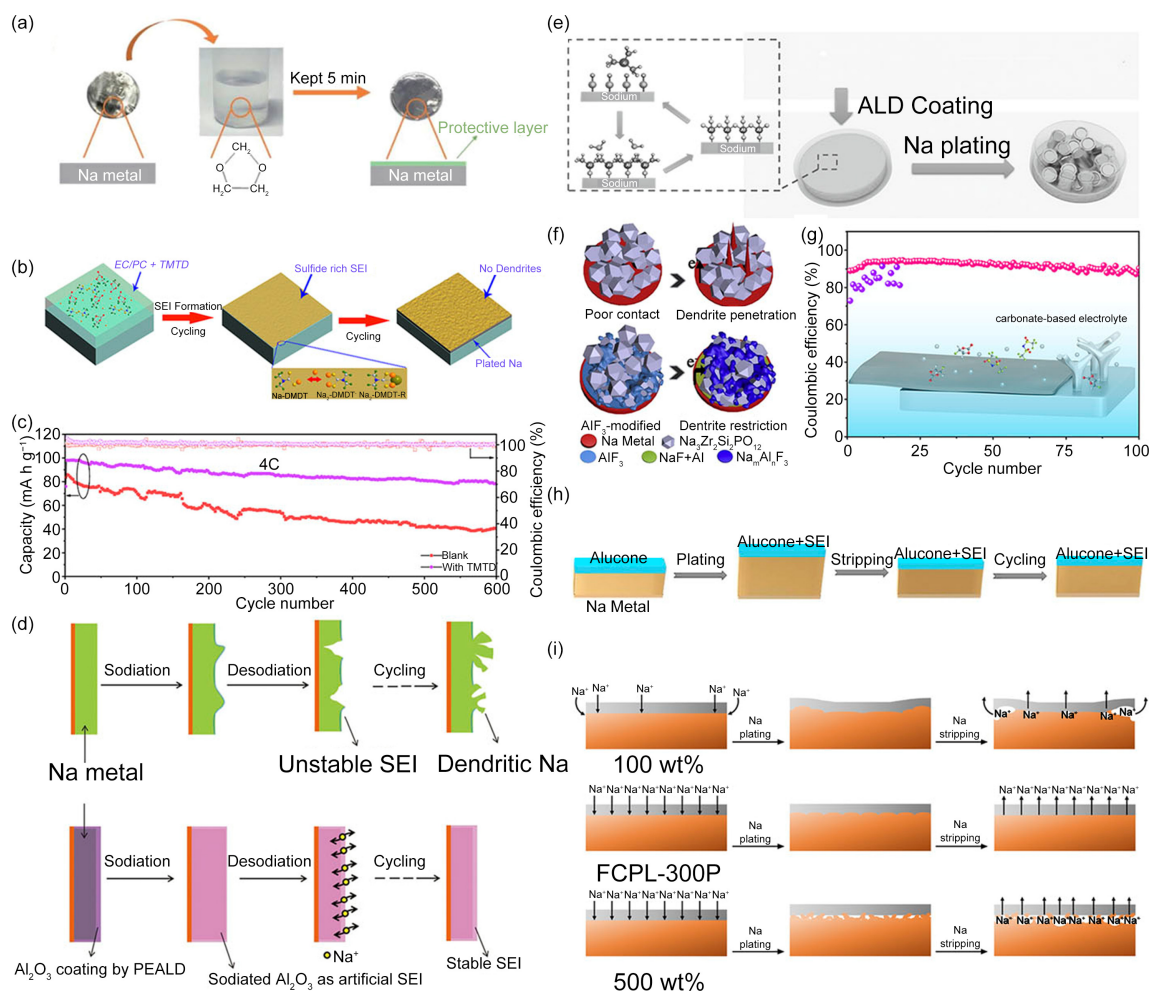


Figure 4. Application design of coatings on sodium metal anodes and the practical application performance: (a) Schematic diagram of the preparation of the anode protective layer with 1,3-dioxolane [38]; (b) Schematic diagram of anode protection with TMTD [39]; (c) Coulombic efficiency and capacity of the bare sodium anode and anode with TMTD added (Prussian blue cathode) at 4 C current rate [39]; (d) Difference between bare sodium and Al₂O₃-coated anodes prepared by PEALD technology during cycling [40]; (e) Schematic illustration of no dendrites formed on Al₂O₃-coated anodes prepared by ALD technology [41]; (f) Difference between NASICON and AlF₃-NASICON batteries [42]; (g) Schematic diagram of FIAPL and coulombic efficiencies of bare sodium and protected sodium anodes at a current density of 0.5 mA cm⁻² and a capacity of 0.5 mA·h cm⁻² [43]; (h) Schematic diagram of the deposition/stripping process of Al₂O₃-coated anodes prepared by MLD technology; (i) Schematic diagram of changes of FCPL-coated anodes with different ratios of PC and plasticizer added during the plating and stripping process [44]

图 4. 涂层在金属钠阳极上的应用设计及实际应用性能: (a) 1,3-二氧芴制备阳极保护层示意图[38]; (b) 使用 TMTD [39] 制备阳极保护示意图; (c) 在 4 C 电流[39]下裸钠阳极和添加 TMTD 的阳极(普鲁士蓝阴极)的库仑效率和容量; (d) PEALD 技术制备的裸钠阳极和 Al₂O₃ 涂层阳极在循环过程中的差异[40]; (e) ALD 技术制备的 Al₂O₃ 涂层阳极上无枝晶形成的示意图[41]; (f) NASICON 和 AlF₃-NASICON 电池的区别[42]; (g) 电流密度为 0.5 mA cm⁻²、容量为 0.5 mA·h cm⁻² 时裸钠和受保护钠阳极的 FIAPL 和库仑效率示意图[43]; (h) MLD 技术制备的 Al₂O₃ 包覆阳极的沉积/剥离过程示意图; (i) 在电镀和剥离过程中添加不同比例的 PC 和增塑剂后 FCPL 包覆阳极的变化示意图[44]

2.3. 无机涂层

ALD 作为一种独特的技术, 具有自限性, 可以在低温(98℃以下)下实现无机金属在金属钠阳极上均

匀大面积沉积,可以保证沉积过程中电极形状不变化,并且 ALD 形成的薄膜厚度可以精确控制在纳米级上[40] [41]。 Al_2O_3 具有致密和惰性特性,经常被用作无机保护层。Luo 等灵活地使用低温(75°C)下,在金属钠上涂覆 Al_2O_3 的 PEALD 技术。超薄的 Al_2O_3 涂层起到钝化作用以保护金属钠阳极。这也显著提高了电极在碳酸盐基电解质体系中的循环稳定性(图 4(d))。与对称裸钠电池相比,阳极使用这种超薄 Al_2O_3 涂层的电池具有更强的电化学性能[42]。Zhao 等人也使用了超薄 Al_2O_3 涂层来保护金属钠阳极(图 4(e))。在沉积/剥离测试的基础上,他们进一步优化了保护层的厚度。当 Al_2O_3 层的厚度达到 3.5 nm 时,它在各种厚度的样品之间表现出完美的循环性能,电池在循环 500 多次后仍能保持稳定的性能[43]。

近年来,其他无机涂层也被学者们研究。为了防止 NASICON 无机钠离子导电固态电解质(SSE)中 Na 枝晶的生长, Yin 小组将 AlF_3 用作固态钠金属电池的 Na/SSE 界面层。如图 4(f)所示,采用了一种相对简单可行的技术,该技术可以在第一次循环中与钠阳极发生相互作用,并在原位生成高离子电导率缓冲层,有效提高了电池的循环稳定性。 AlF_3 夹层大大改善了 Na 与 SSE 的界面接触,增加了枝晶形成的临界长度。此外,当电流增加时,认为原位产生的缓冲层在执行当前的电流再分配机制,它能通过迫使更多的 Na^+ 与 AlF_3 反应来释放局部收集的电子。因此,在 60°C 时,钠对称电池的临界电流密度达到 1.2 mA cm^{-2} ,表现出优异的循环稳定性(图 4(g)) [44]。

2.4. 无机 - 有机复合涂层

与前两种涂层相比,无机 - 有机杂化涂层有望进一步提高电极的性能,更好地防止阳极大的体积变化。Zhao 等人首次提出了 MLD 技术的应用,将铝基有机 - 无机复合膜(alucone)涂覆在金属钠阳极上,达到了理想的保护效果。与未修饰的 Na 和前面提到的 Al_2O_3 涂层相比,他们发现有铝基涂层的 Na 金属具有光滑的表面,可以有效减少 Na 枝晶的形成(图 4(h)) [25]。Kim 和他的同事们提出了一种由机械坚韧的 Al_2O_3 无机颗粒和 PVDF-HFP 有机聚合物组成的有机 - 无机复合保护层(CPL)。这种保护层可以有效减少钠枝晶的生成,从而提高金属钠阳极的循环稳定性。图 4(i)显示了独立复合保护层(FCPL)-金属钠界面处的镀钠和剥离行为[45],而其效果取决于碳酸丙烯酯(PC)增塑剂的比例,因为 PC 的含量可以改变电极的电导率和机械性能。

此外, Wang 等人报道了一种由 NaF 粉末和 PVDF 粉末(固定质量比为 2:1 和 4:1)或 N-甲基吡咯烷酮(NMP) (固定质量比为 6:1)制成的独立式植物基复合材料,作为植入式人工保护层(FIAPL) [46]。进一步表征表明,该方法可有效防止钠枝晶的形成,提高钠界面的稳定性。此外,植入的保护层使金属钠电池具有良好的循环性能,在高压下仅比金属钠阳极过量 300%,其库仑效率高达 96% (图 4(g))。

3. 电解液添加剂

电解液添加剂是保护金属钠阳极最简单、最有效的方法。高效的添加剂不仅表现出高离子电导率、良好的电化学和化学稳定性,而且还能提高库仑效率,有助于形成平坦稳定的 SEI [14] [24] [47] [48]。近年来,金属钠阳极的电解质添加剂大致可分为两类:成膜添加剂和离子镀添加剂。

众所周知,成膜电解质添加剂,如氟乙烯碳酸酯(FEC)、乙烯基碳酸酯(VC)和环硫乙烷(ES),可以帮助提高金属钠阳极与电解质之间的界面稳定性,特别是广泛使用的 FEC。最近, Mullins 的工作重点是 FEC 如何在金属钠阳极中发挥作用。在此研究基础上,发现 FEC 可以通过产生不溶性 SEI,还原有机物和盐阴离子的还原产物来增强循环性能。然而,即使这样, FEC 的电解液中仍然可以检测到气体和枝晶,这将对系统造成不可逆的损害[49]。因此,人们付出了巨大的努力来尝试提高和改进。如图 5(a)所示, Lee 等人展示了一种基于溶剂和含氟盐的新型电解质组合,即 FEC-NaFSI 电解质。基于非原位 x 射线光电子能谱(XPS),他们提出了 FEC 的分解机理与之前大多数报道一致。结果发现,在 NaFSI 基电解质中,钠

沉积物的性质发生了充分的变化。此外,研究表明,含有 1 M NaFSI 的 FEC 提高了 Na/Cu 电池中镀钠和钠剥离的可逆性,有效阻止了钠枝晶的形成,使得钠即使在高电流密度下也能均匀沉积,最终获得了具有更好循环稳定性的电池(图 5(b)) [50]。Fan 等人报道了添加剂琥珀酸酐(SA)形成的膜首次应用于钠电池,它与电解质中广泛使用的电解质添加剂 FEC 协同作用,增强了 Na/Na_{0.6}Li_{0.15}Mn_{0.55}Cu_{0.15}O₂(NLNMC)电池的循环稳定性。经过 400 圈的充放电循环后,含有 FEC-SA 双电解质添加剂的电池的容量保持率可达 87.2%,其循环性能明显优于不使用添加剂或仅使用其中一种添加剂的电池。结果表明,在电池充放电过程中,SA-FEC 双添加剂电解质可以在阳极材料表面形成稳定的 SEI 保护层,避免了电极与电解质之间持续的副反应,保证了循环过程中晶体结构的完整性[51]。

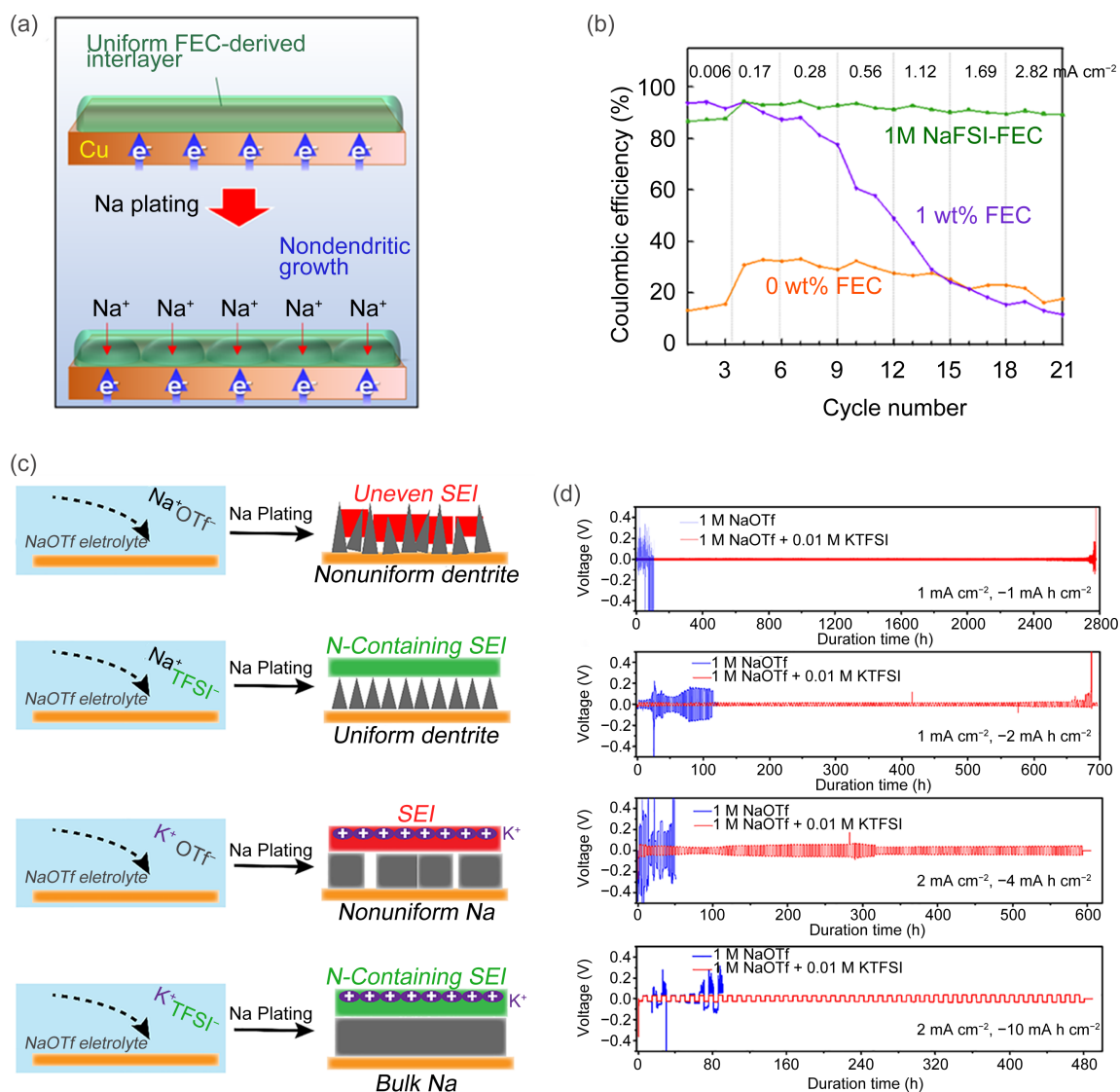


Figure 5. The role of electrolyte additives in stabilizing sodium metal anodes: (a) Schematic illustration of electrode without sodium dendrites in 1 M NaFSI-FEC [50]; (b) Coulombic efficiency of adding different concentrations of FEC in Na/Cu cells [50]; (c) The effect of K⁺ and TFSI on the sodium metal anode [52]; (d) Duration of sodium symmetric batteries with and without KTFSI added under different conditions [52]

图 5. 电解质添加剂在稳定金属钠阳极中的作用: (a) 1M NaFSI-FEC [50]中无钠枝晶电极示意图; (b) 加入不同浓度 FEC 的 Na/Cu 电池的库仑效率[50]; (c) K⁺和 TFSI 对金属钠阳极的影响示意图[52]; (d) 添加 KTFSI 和不添加 KTFSI 的钠对称电池在不同条件下的持续时间[52]

此外, 离子镀添加剂是金属钠阳极电解质添加剂中具有代表性的一类。与成膜添加剂不同, 离子液体单体聚集在流体电解质中, 并直接在金属钠表面形成离子 SEI 膜。离子镀添加剂可以影响离子的扩散和电镀行为, 大大提高了钠阳极的稳定性和可逆性。然而, 到目前为止关于这一主题的研究报道还比较少[14] [47] [53]。最近 Shi 等人报道了一种名为 KTFSI 的双功能电解质添加剂。如图 5(c)所示, K^+ 阳离子提供静电屏蔽以防止钠枝晶的形成, 而 TFSI 则有助于形成含有 NaN_3 和 NaN_xO_y 的理想 SEI。可以看出, K^+ 和 TFSI $^-$ 已经共同提高了金属钠阳极的效率、循环寿命和容量。例如, 对称 Na 电池可以在 1 mA cm^{-2} , $1\text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 下循环 2700 小时, 可以在 2 mA cm^{-2} , $10\text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 下循环 480 小时, (图 5(d)) [52]。Wei 等人介绍, 通过具有不饱和官能团的原位静电咪唑型离子液体在金属钠阳极上形成离子膜。他们证明, 即使在更高的电流密度下, 这种离子膜覆盖的阳极也能保护金属免受与电解质反应, 稳定了钠的沉积有效地抑制枝晶的生长, 并保持较高的库仑效率和出色的长期循环稳定性[53]。上述两例成膜添加剂的使用发现并强调了使用离子涂层保护钠阳极的协同效益。需要进一步的研究来充分了解不同的系留聚合物离子, (包括通过电聚合原位形成的混合物的共聚物)对稳定寄生化学反应和活性金属阳极电沉积过程的影响。

4. 3D 框架电流收集器

集流器作为电镀基板, 对钠的充放电行为过程有重要影响。通过改变集流器的结构增加其表面积来降低局部电流密度, 从而实现均匀的电镀钠。在各种策略中, 利用 3D 策略形成的 3D 框架集流器因其制备工艺简单、效果显著而显得尤为突出。因此设计 3D 导电框架的集电器受到越来越多的关注[54] [55]。除了上述优点外, 应用于金属钠阳极的 3D 集流器还有其他独特的特点。3D 策略由于其较大的比表面积, 可以专门为金属钠阳极在充放电过程中的体积变化提供足够的缓冲空间。此外, 3D 框架可以显著降低金属钠阳极表面的局部电流密度, 为钠离子的沉积提供足够的成核位点, 这可以改变传统的成核生长方式, 从原始的枝晶生长到均匀的层状生长[56]。结合上述优点, 3D 框架集流器在改善金属钠阳极方面显示出极大的研究价值和广阔的应用前景, 研究人员也为此做出了诸多努力。本节将从 3D 碳基框架、3D 金属基框架和 3D 复合框架三个方面详细总结 3D 框架策略的具体应用[57]。

4.1. 3D 碳基集流器

与 0D、1D 和 2D 碳基材料不同, 3D 碳基框架(CBFs)可以作为支架将钠固定在框架上, 从而用于优化钠的成核[58] [59]。根据制备方法的不同, 3D CBFs 可分为以下几种方法: 注射法, 将熔融的钠注入 CBFs 中; 引入法, 引入 CBFs 中的表面活性官能团; addition, 将掺杂剂添加到 CBFs 中等等……

第一种是向熔融钠中注入 CBFs 的方法。Luo 等人提出了一种注入方法是将钠快速熔化约 5 s, 然后通过毛细作用将其注入碳化木材中。采用该方法制备的 Na-wood 复合阳极可以有效抑制在充放电过程中金属钠的体积变化。同时, 该阳极还表现出过电位低, 该阳极在 1.0 mA cm^{-2} 下还表现出较低的过电位和循环 500 h 以上的稳定性能。此外, 由于高导电表面积, 降低了有效电流密度, 并确保了均匀的 Na 成核, 从而提高了速率性能。相比之下, 未经处理的金属钠阳极的循环寿命要短得多, 仅为 100 h [60]。类似地, Chi 等人通过注射制造了 Na/C 复合阳极, 如图 6(a)所示。研究发现, 将熔融金属钠注入到轻质、大规模、柔性、稳定的 3D 碳毡基体中时, 由于金属 Na 被限制在导电的碳毡基体中, 从而增加了 Na^+ 的沉积位点, 从而降低了有效电流密度, 使 Na 成核均匀, 从而限制了电化学循环过程中的尺寸变化, 因此获得了韧性良好、体积变化和枝晶生长可控的 3D 阳极。使用该阳极, 即使在 5 mA cm^{-2} 的高电流密度下, Na/C 复合对称电池也能在 120 次循环后保持高循环稳定性和无枝晶。此外, 该阳极与 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O_2$ 阴极配对, 表现出优异的钠离子扩散动力学, 在全电池中具有良好的适用性[22]。

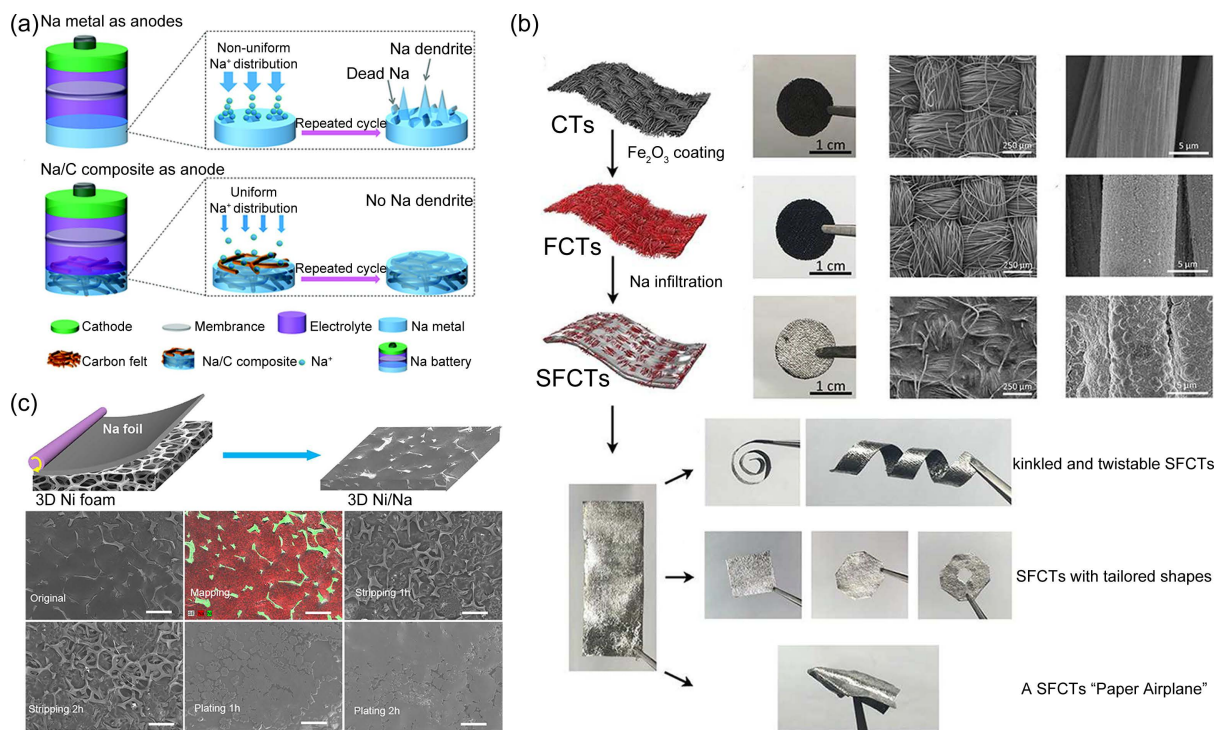


Figure 6. Improved sodium metal anodes by using 3D framework current collectors: (a) Schematic diagram of the performance of bare sodium and Na/C 3D structured anodes [22]; (b) Schematic diagram and SEM image of the fabricated 3D Ni/Na anode [54]; (c) Schematic illustration of the fabrication of the sodium infiltrated $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ textiles (SFCTs). The photographs and SEM images of CTs, FCTs, and SFCTs. The SFCTs are kinked and twistable and can be changed with tailored shapes, such as “paper airplane” [55]

图 6. 使用 3D 框架集流器改进的金属钠阳极: (a) 裸钠和 Na/C 3D 结构阳极[22]的性能示意图; (b) 制备的 3D Ni/Na 阳极[54]示意图和 SEM 图像; (c) 钠渗透 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ 纺织品(SFCTs)的制备示意图。CTs、FCTs 和 SFCTs 的照片和 SEM 图像。SFCTs 具有弯曲和扭曲的特性, 可以根据定制的形状进行更改, 例如“纸飞机”

第二种方法是在 3D CBFs 表面上引入功能化官能团。这也是一种非常实用和高效的方法。一方面, 它通过引入更多的“亲钠”官能团, 增加了钠与 3D CBFs 之间的亲和力, 降低了 Na 的成核能。另一方面, 三维管状结构可以调节电场的均匀分布, 使 Na^+ 在电极表面均匀扩散, 使钠沉积更加均匀。Li 等人首次将高度“亲钠”的氧官能团引入到生物质废椰衣中, 创造出高度稳定的含氧碳化椰骨架(O-CCF)。3D 管状结构和氧官能团的结合使金属钠阳极在 50 mA cm^{-2} 命令下 10,000 次循环和 5 mA cm^{-2} 下 1000 次循环后保持 99.6% 的库仑效率和 $10 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 的高容量。完全组装的 O-CCF/ $\text{Na-Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na-O-CCF}/\text{Fe}_7\text{S}_8$ 电池也表现出优异的电化学性能[61]。

第三种方法是使用掺杂剂。根据密度泛函理论(DFT)第一性原理计算, 钠与原子掺杂碳的结合能远高于单个碳。杂原子的引入可以降低成核能量障碍, 提高 SEI 的稳定性, 使金属钠阳极能够保持长期稳定。Liu 等人利用简单的静电纺丝工艺, 成功构建了三维氮掺杂碳纤维(NCF)网络。令人惊讶的是, 获得了钠氮掺杂的碳纤维(Na/NCF)作为钠金属阳极, 在电流密度为 2 mA cm^{-2} 和容量为 $2 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 的条件下, 经过 3500 h 的循环, 其库仑效率高达 99.9%, 实现了超长的循环寿命。此外, 以碳包覆磷酸钒钠为阴性的 $[\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}]/\text{Na/NCF}$ 全电池表现出良好的循环性能和倍率性能[62]。

4.2. 3D 金属基集流器

稳定耐用的 3D 金属基框架(3D MBF)是另一种通过设计微结构和组件来抑制钠枝晶生长的成功技术。采用简单的机械滚动策略, 如图 6(b)所示通过将钠混合到 3D Ni 泡沫中, 提出了的 3D Ni/Na 金属阳

极。与对称电池中的裸金属阳极相比，3D Ni/Na 金属阳极表现出更低的过电位和更高的循环稳定性。此外，在用 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 阴极组装的电池中，3D Ni/Na 金属阳极比裸金属 Na 阳极具有更高的倍率能力，在 1°C 下 200 次循环后可显示 $75 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 的高可逆容量[54]。

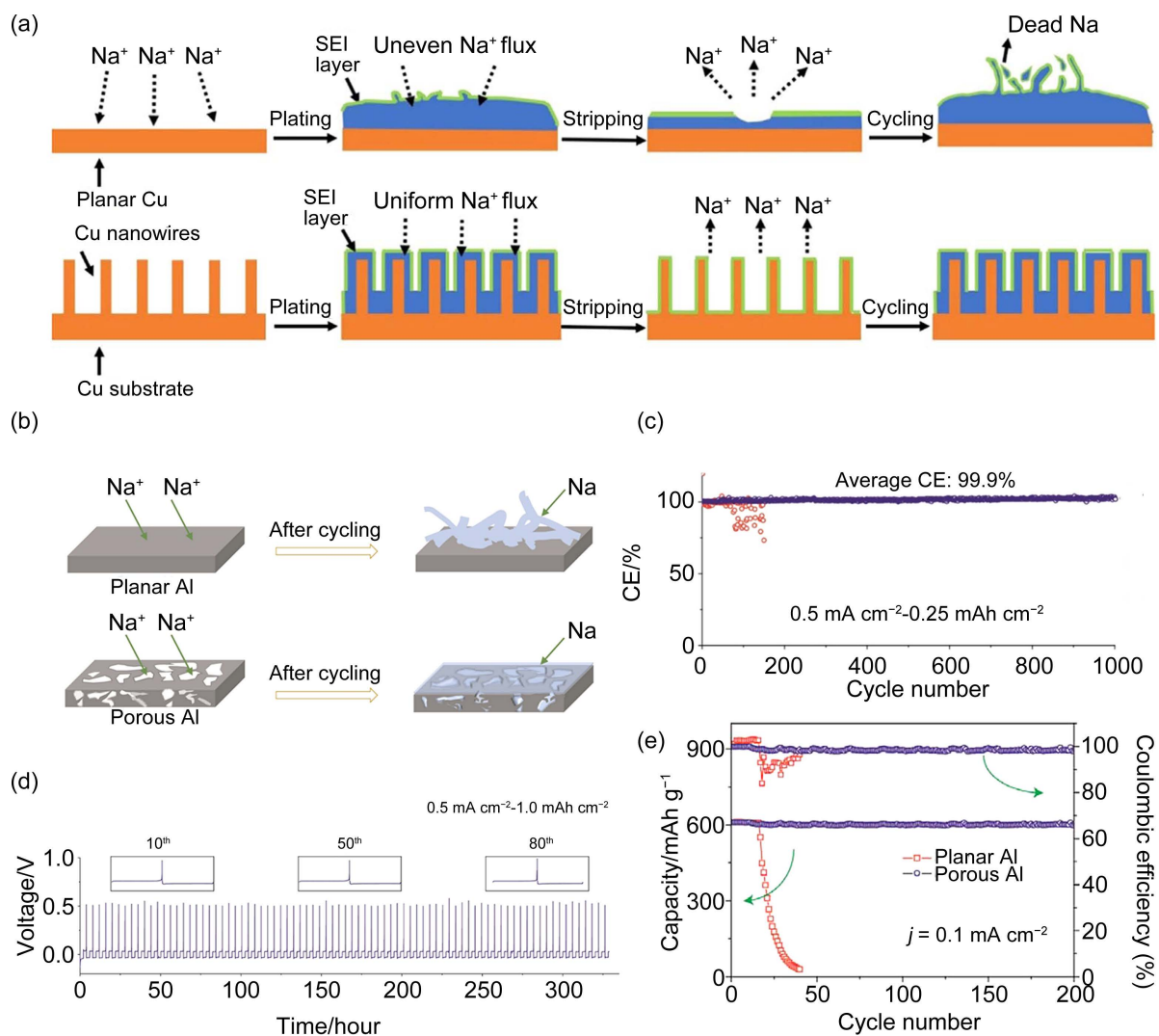


Figure 7. Applications of 3D metal-based current collectors: (a) Schematic diagram of the copper nanowires during the plating/stripping process [63]; (b)~(e) Comparison of sodium deposition on planar aluminum and porous aluminum and sodium plating/stripping on porous aluminum current collectors presented good performance [20]

图 7. 3D 金属集流器的应用: (a) 镀/剥离过程中的铜纳米线示意图[63]; (b)~(e) 平面铝和多孔铝上的钠沉积和多孔铝上的钠镀/剥离的电流集热器表现出良好的性能[20]

目前的候选集电极，如铜、铝和铁，都可以用作钠电池的阳极。Fan 和 Hu 的团队展示了一种优秀的具有纳米晶线表面的 3D 铜作为金属钠流体收集器，可以实现金属钠均匀可控的沉积和生长，并有效提高其电化学性能。作者在图 7(a)中说明，表面的纳米线可以将金属钠沉积产物限制在纳米结构中，稳定 SEI 膜并抑制枝晶的生长。纳米线的结构显著增加了流体积聚的沉积位点和活性区域，有利于钠离子在电极/电解质界面的扩散，降低了成核屏障和局部电流密度，从而促进了金属钠的均匀沉积。金属钠在纳米线 3D 铜收集器表面的沉积/剥离具有低极化电压(25 mV)和高库仑效率(99.7%)，并能在 $2 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 的表面容量下稳定工作 1400 h 以上。基于纳米线结构对微观和宏观三维多孔基质上的协同作用，金属钠可

逆循环可以达到 1000 h 以上, 表面容量高达 $12 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$, 库仑效率仍高于 97.5%, 体积膨胀率小于 12%, 也未形成明显的枝晶[63]。

铝是铜的极好替代品, 因为它具有成本效益。使用多孔铝箔来抑制钠枝晶如图 7(b)所示, Luo 教授团队大大提高了电池的循环寿命。在沉积容量为 $1 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-2}$ 、电压为 0.5 V 时, 使用扁平铝板作为电极板进行流体沉积 220 h, 生长的枝晶接触电极并出现短路, 证明循环性能极为不稳定。而用多孔铝作为电极进行钠溶液沉积时, 在相同条件下, 其形貌在钠溶液沉积 350 h 内保持不变。可以明显看出, 多孔铝作为集流剂的 Na-O₂ 电池的循环性能要优于扁平铝板(图 7(c))。在 0.5 mA cm^{-2} 的电流密度下, 库仑效率在 1000 次循环中仍然保持 99.9% (图 7(d))。这足以证明多孔铝为钠阳极的集电极可以使电力线的分布更加均匀。将多孔铝作为清除剂的电极组装成电池, 并对其电化学性能进行测试。在 Na-O₂ 电池中, 电池容量可以维持 200 次循环, 而以扁平铝板作为液体收集器的钠阳极只能维持 20 次循环(图 7(e)) [20]。值得注意的是, Lee 等人将铁纳米颗粒封装的碳壳(PC-CFe)作为高度可逆的 Na 金属团聚体。PC-CFe 具有由亚微米大小的碳颗粒组成的独特 3D 结构。每个碳颗粒内部都存在有序的开放通道, 碳包覆的铁纳米颗粒分布均匀。实验结果表明, Na/Cu 电解槽在 10 mA cm^{-2} 、 $10 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 下可循环 500 次以上, 库仑效率达 99.6%, 而在 60 mA cm^{-2} 下, Na/Na 对称电解槽可稳定循环 14,400 次以上。此外, 无阳极 PC-CFe/Na₃V₂(PO₄)₃ 电池(负载为 10 mg cm^{-2}) 在 1 mA cm^{-2} 下循环 100 次后仍保持 $103 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 的高容量, 证明了钠电池阳极循环的可行性[64]。此外, 由于纳米结构颗粒是由含有自组装 BCP 的乳液合成的, 因此 PC-CFe 可以大规模合成, 适合于生产大面积电极。

4.3. 3D 复合集流器

还有一种集碳基和金属基于一体的 3D 复合框架(3D CFs), 在无枝晶钠电池领域显示出巨大的研究潜力和广阔的应用前景。如图 6(c)所示, Xiong 等人报道了一种既坚固又超稳定的 Na 渗透 Fe₂O₃ 涂层碳纤维织物(SFCTs)阳极[55], 所制备的 SFCT 阳极克服了 Na 电极不易加工的缺点, 其优异的可加工性和可折叠性使该阳极可以形成各种定制形式或折叠成“纸飞机”。此外, 高导电性和耐用性的 3D FCTs 在剥离/电镀过程中也起到了最小化 SFCTs 表面电流密度的作用。研究发现, 与裸钠阳极相比, 使用 SFCT 阳极的对称电池具有更平坦的电压分布、更低的剥离/镀过电位和更好的循环稳定性。

综上所述, 3D 框架结构已被证明可以有效抑制钠枝晶的生长, 避免金属钠阳极的大体积变化。所以在 3D 框架结构表面引入“亲钠”层是非常必要的, 这不仅可以提高 3D 集流器的钠润湿性, 还可以使沉积的钠离子通量和局部电荷密度向更均匀的分布方向分散。同时, 这也可以改进传统的钠成核方法, 使钠的沉积行为从最初的成核到最终的生长都有明显的改善。

5. 合金材料

近年来, 各种相关研究表明, 某些金属对金属钠具有较强的亲核性, 可以通过合金化可以更好地吸引钠沉积。同时, 它们可以与钠合金形成不同的金属钠合金相, 从而产生比其他种类的金属钠阳极具有更高的容量。这些金属主要是 IVA 族和 VA 族的一些元素, 如 Sn 和 Sb, 这种钠金属合金材料因其大理论容量、导电性、抗拉强度、弹性和延展性优异而被证明是一种良好的钠金属阳极材料, 并受到了广泛的关注和应用, 在能源领域显示出非常广阔的前景。然而, 由于钠离子扩散缓慢、体积膨胀、容量损失等问题尚未解决, 人们为进一步提高钠金属合金基材料的循环性能做了许多努力[2] [11] [65]。已提出了几种有效的策略, 下面将详细介绍。

一种典型的策略是用碳材料的组合制备独特的纳米结构。以图 8(a)中的 Na_xSn 合金为例, 在完成钠处理后, Sn 的体积膨胀超过 420%, 这很容易造成材料的粉碎和脱落, 从而导致循环性能急剧下降[66]。

然而, 研究人员发现, 碳材料不仅可以起到很好的缓冲作用, 还可以提高电极的导电性。同时, 独特的纳米结构增加了接触面积, 为电池充放电过程中的钠沉积提供了足够大的空间。这很好地解决了整个钠处理过程中阳极体积膨胀的问题, 并在很大程度上解决了阳极电接触不良、粉化、阳极利用率低的关键问题, 从而提高了电池的各项性能。Wang 等人采用这种方法, 改善了阳极存在的问题。如图 8(b)所示, 合成的 Sn 纳米颗粒均匀嵌入导电多孔碳网络中, 命名为 Sn@C 复合材料, 其独特的结构使高容量金属钠阳极具有长期可逆性和稳定性。其优异的性能主要有两方面的原因: 一是 Na 与 Sn 之间的合金化作用——它提供了优先的成核位点, 降低了钠的成核势垒, 有利于钠的均匀沉积; 另一个是缓冲效应, 碳结构在长周期中起到缓冲作用, 减缓其剥离, 减少阳极的体积变化。应用结果表明, Sn@C 复合材料在电流密度为 2 mA cm^{-2} 、容量为 $5 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 的情况下, 可运行 1250 h 以上。值得注意的是, 整个过程不仅可逆而且无枝晶, 并且获得了 99.3% 的高平均库仑效率[67]。图 8(c)展示了一种独特的 Sb@C 同轴纳米管制备工艺。首先, 将均匀的 Sb_2S_3 纳米棒涂覆聚多巴胺(PDA), 得到 Sb_2S_3 @PDA。然后, 在氩气环境下 500°C 的反应条件下, 对 Sb_2S_3 @PDA 核壳纳米棒进行不同时间的退火。在这一步中, PDA 被碳化作为还原剂使 Sb_2S_3 变成 Sb, 从而得到 Sb@C。Liu 等人发现 Sb@C 退火时间与 Sb 含量密切相关[68]。几组实验表明, 退火 5 min 制备的 Sb@C 具有最大比容量、超正常倍率容量、超长循环性能。这种 Sb@C 同轴纳米管在电流密度为 20 A g^{-1} 的情况下, 可以提供 $310 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 的高容量。

第二种策略是设计基于金属间合金的阳极。这种方法通常将常见的合金元素(Sb、Sn、Ge 等)与活性元素(Sb、Sn 等)或非活性元素(Cu、Se 等)混合。这种方法可以减少体积变化, 使电触点在循环过程中保持完整。此外, 使用以这种方式修饰的电极的电池的循环性能也可以得到提高。对于添加活性成分的合金基化合物, 由两种具有互补性质的金属制成的合金, 其电化学性能优于单一金属又有更广阔的应用前景。秦团队使用了由理论容量高但循环性能差的 Sn 和理论容量较低但循环性能更好的 Sb 合成的 SnSb 合金、嵌入到 N 掺杂的多孔石墨烯网络中。由此产生的复合材料, 命名为 3D SnSb@N PG, 可作为钠电池的优秀阳极。结果表明, 3D SnSb@N PG 电极在高速率下显著提高了钠的存储容量和稳定性[69]。添加非活性成分是另一个绝妙的想法。一般来说, 使用纯元素电极是一个不错的选择, 但考虑到较小的体积变化和非活性元素的存在, 可以提供更稳定的结构和更高效的电子传导[11]。图 8(d)合成了一种分层结构, 是由涂覆了 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{rGO}$ 的纳米片的组成杂化材料。研究人员利用便捷的一步溶剂热法并结合各种表征方法证明了 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{rGO}$ 的高可逆性源于钠离子的嵌入、转化反应以及 Na 与 Se 之间的合金化反应。由于 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{rGO}$ 能够促进电子快速运输, 调节体积膨胀, 扩大电子接触面, 因此在再充电测试中观察到较高的稳定性[70]。Ren 及其同事首先利用键合铆接方法实现了 Sn-C 和 SnSe 纳米片, 生成氮掺杂碳(SnSe/NC)纳米带, 用于提高钠电池的性能。如图 8(e)所示, SnSe/NC 纳米片是由碳化的 ZnSe-胺杂化纳米带(ZnSe/NC)通过阳离子交换制备的。结果表明, SnSe/NC 纳米带在电流密度为 $25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时具有 $723 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 的高可逆容量, 在电流密度为 20 A g^{-1} 时具有 $88 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ 的高倍率容量, 在电流密度为 2 A g^{-1} 和超过 200 次循环时具有良好的循环稳定性, 容量保持率为 82% [71]。

此外, 在液态合金阳极上也进行了一些相关的研究。Ding 等人提出的一种有机基 Na-K 电池, 以有机基电活性材料铯钠(SR)为阴极部分, 以真空渗透制备的稳定的钠-钾液体合金为阳极(图 8(f)) [72]。研究人员对这种电池的控制机理进行了详细的研究, 发现由于分子的多样性, 阴极材料可以任意替换为各种类型的有机分子。这是因为有机阴极对不同的载体几乎没有偏好, 而阳极内部的溶解-沉积反应是由不同电解质中产生的 SEI 决定的。这种柔性电池提供了更大的循环稳定性, 并且通过结合液体阳极和有机阴极的灵活性, 电池具有相当高的面积容量, 最高可达 $2.1 \text{ mA}\cdot\text{h cm}^{-2}$ 。

综上所述, 具有良好工作电位、多电子反应性和强导电性的合金基材料是钠电池很有前途的研究目标。与其他材料相比, 合金基阳极具有比容量大、工作电位大、安全性能优越等优点。合金基材料的主

要困难在于其体积的大幅增长，这将导致使用这些电极材料的电池的电化学性能急剧下降[73]。近年来，人们提出了各种解决方案来减少体积变化的问题，从而提高电池性能，这为合金材料在储能领域的应用带来了更加光明的未来。

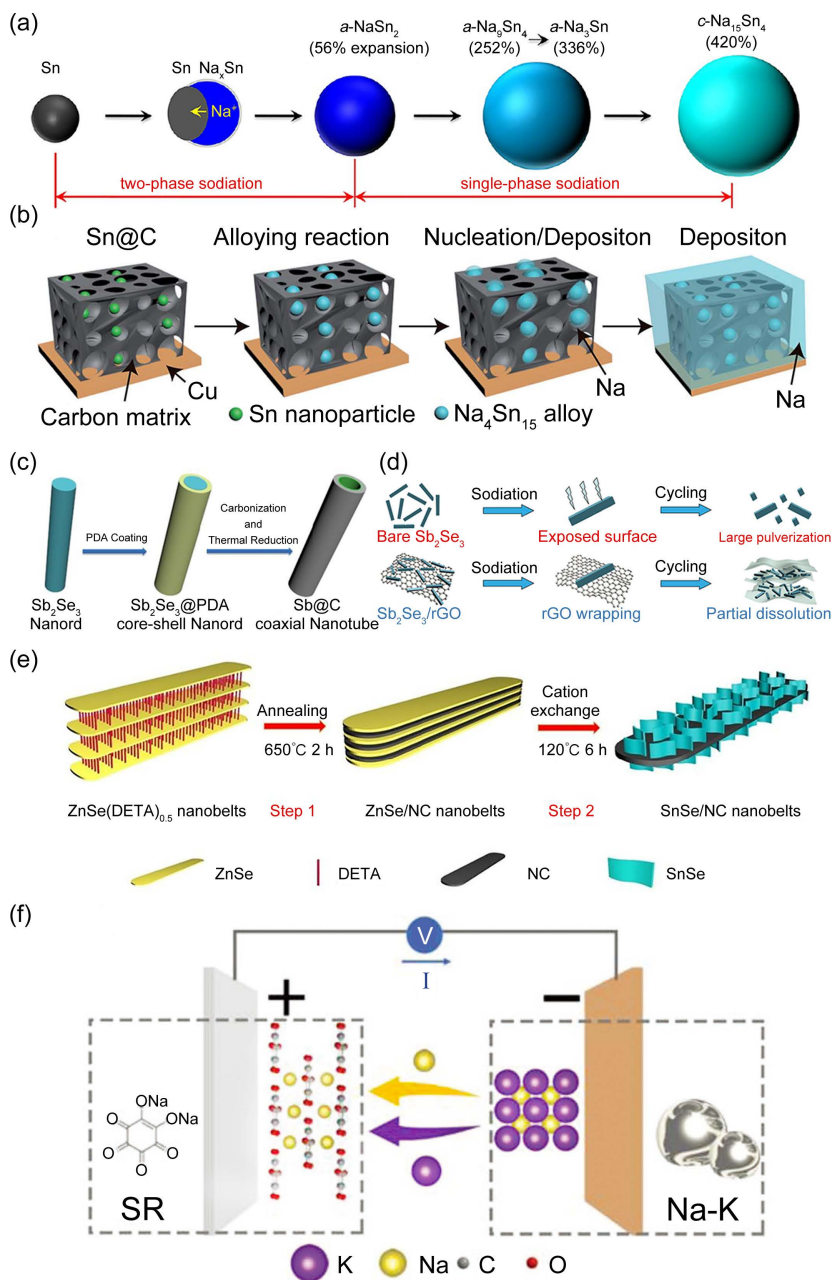


Figure 8. The alloy material has been used as the negative electrode to better attract sodium deposition by alloying: (a) Schematic illustration of the structural evolution of Sn nanoparticles during sodiation [66]; (b) Schematic diagrams of the nucleation and growth of sodium on the Sn@C composite substrate [67]; (c) Schematic illustration of the formation of Sb@C coaxial nanotubes [68]; (d) Schematic diagram of the stabilization effect of rGO on the Sb₂Se₃ electrode [70]; (e) Schematic diagram of fabrication of SnSe/NC composite nanoribbons [71]; (f) Schematic of the SR insertion mechanism of Na and K ions [72]

图 8. 合金材料作阳极更好地吸引钠沉积: (a) Sn 纳米粒子在钠化过程中的结构演变示意图[66]; (b) 钠在 Sn@C 复合基质上的成核和生长示意图[67]; (c) Sb@C 同轴纳米管[68]的形成示意图; (d) rGO 对 Sb₂Se₃ 电极[70]的稳定作用示意图[71]; (e) SnSe/NC 复合纳米带的制备示意图; (f) Na 和 K 离子的 SR 插入机理示意图[72]

6. 总结与展望

综上所述,使用金属钠作为钠离子电池的阳极材料,目前已成为实现具有高库仑效率、长寿命周期和低成本储能应用潜力的电池系统的主要解决方案。然而,在进一步商业化之前,来自固有的高反应性、钠枝晶生长和意想不到的体积膨胀的金属钠阳极的挑战仍然存在。为了解决这些问题并实现高性能的钠离子电池,人们对金属钠阳极进行了大量的努力和投入。本文从五个方面综述了近年来金属钠阳极的研究进展,并提出了该领域的研究方向和前景。

首先,在钠阳极上引入保护层是解决上述高性能电池挑战的一种简便方法,因为它不仅可以通过稳定整体 SEI 层来阻止钠枝晶的形成,还阻碍了钠阳极与有机电解质之间的副反应。

其次,电解质添加剂可以调节 SEI 层的化学成分,促进稳定 SEI 层的形成,提高电导率,优化传输电阻,提高电池系统的库仑效率。

第三,通过集成 3D 框架集电器构建钠金属阳极,可以抑制钠枝晶生长,减少剥离/沉积过程中阳极体积变化,保证电池系统的长寿命周期和高库仑效率。用氧官能团或掺杂剂对 3D 框架进行进一步修饰,可以与 Na^+ 形成较强的亲和力,有利于形成均匀的 Na 沉积和稳定的 SEI,最终提高电池系统的圆度。

最后,合金阳极体积膨胀的发生会诱发电池重复性差,可以借助外来成分的引入、碳质材料涂层以及微/纳米结构的设计来缓解和调节。

要实现金属钠阳极的实际应用,需要认真考虑三个主要问题:1) 探索和表征 SEI 层的形成机制和物理化学性质(即稳定性和成分);2) 在电池系统大电流密度、高容量的情况下,应认真考虑所提出的金属钠阳极优化策略;3) 阴极与保护策略之间的配合应该是确定的,因为阴极的选择可以对阳极保护产生截然不同的影响。

总体而言,对用于高性能钠基电池的金属钠阳极的探索被视为长期研究,其中仍存在许多未解决的问题。锂离子电池和钠离子电池在物理化学性质和制造工程上的相似性确实缩短了后者的研究周期,同时期望在短时间内取得突破是不合理的[74]。在一定程度上,该观点中提到的解决方案可以有效提高钠基电池的库仑效率并抑制钠枝晶的生长。但在实际应用中,由于钠基电池的工作电流密度和面积比容量较低,暂时无法达到市场预期的性能。 Na-NiCl_2 和 Na-S 电池被美国能源部太平洋西北国家实验室描述为未来应用于纯电动汽车和大规模稳定储能的有前景的储能系统[75]。因此,在接下来的时间里,先进的表征技术以及合理的材料设计策略应该继续和追求。我们有充分的理由相信,在未来的某一天,钠金属阳极中这些尚未解决的挑战将在我们的共同作用和奉献下得到解决,成功地使钠离子电池成为锂电池的替代品,满足人们的个人能源需求。

基金项目

国家自然科学基金(12204253),江苏省自然科学基金(BK20210847),江苏省高校面上项目(22KJB430039)。

参考文献

- [1] Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C.W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P. and Liu, J. (2011) Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chemical Reviews*, **111**, 3577-3613. <https://doi.org/10.1021/cr100290v>
- [2] Kang, H., Liu, Y., Cao, K., Zhao, Y., Jiao, L., Wang, Y. and Yuan, H. (2015) Update on Anode Materials for Na-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 17899-17913. <https://doi.org/10.1039/C5TA03181H>
- [3] Larcher, D. and Tarascon, J.M. (2015) Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. *Nature Chemistry*, **7**, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
- [4] Zhu, Z., Zhong, W., Zhang, Y., Dong, P., Sun, S., Zhang, Y. and Li, X. (2021) Elucidating Electrochemical Intercala-

- tion Mechanisms of Biomass-Derived Hard Carbon in Sodium-/Potassium-Ion Batteries. *Carbon Energy*, **3**, 541-553. <https://doi.org/10.1002/cey2.111>
- [5] Zhao, Q., Chen, X., Hou, W., Ye, B., Zhang, Y., Xia, X. and Wang, J. (2022) A Facile, Scalable, High Stability Lithium Metal Anode. *SusMat*, **2**, 104-112. <https://doi.org/10.1002/sus2.43>
- [6] Zhang, L.L., Wei, C., Fu, X.Y., Chen, Z.Y., Yan, B., Sun, P.P., Chang, K.J. and Yang, X.L. (2021) Ternary Ni-Based Prussian Blue Analogue with Superior Sodium Storage Performance Induced by Synergistic Effect of Co and Fe. *Carbon Energy*, **3**, 827-839. <https://doi.org/10.1002/cey2.142>
- [7] Shen, S., Zhou, R., Li, Y., Liu, B., Pan, G., Liu, Q., Xiong, Q., Wang, X., Xia, X. and Tu, J. (2019) Bacterium, Fungus, and Virus Microorganisms for Energy Storage and Conversion. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1900596. <https://doi.org/10.1002/smt.201900596>
- [8] Yao, H., Yuan, T., Zhang, L., Soule, L., Zhang, P., Pang, Y., Yang, J., Ma, Z.F. and Zheng, S. (2020) Spherical Sodium Metal Deposition and Growth Mechanism Study in Three-Electrode Sodium-Ion Full-Cell System. *Journal of Power Sources*, **455**, Article ID: 227919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227919>
- [9] Lee, J.M., Singh, G., Cha, W., Kim, S., Yi, J., Hwang, S.J. and Vinu, A. (2020) Recent Advances in Developing Hybrid Materials for Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Energy Letters*, **5**, 1939-1966. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00973>
- [10] Wang, T., Hua, Y., Xu, Z. and Yu, J.S. (2021) Recent Advanced Development of Artificial Interphase Engineering for Stable Sodium Metal Anodes. *Small*, **18**, Article ID: 2102250. <https://doi.org/10.1002/sml.202102250>
- [11] Li, L., Zheng, Y., Zhang, S., Yang, J., Shao, Z. and Guo, Z. (2018) Recent Progress on Sodium Ion Batteries: Potential High-Performance Anodes. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2310-2340. <https://doi.org/10.1039/C8EE01023D>
- [12] Hwang, J.Y., Myung, S.T. and Sun, Y.K. (2017) Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3529-3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>
- [13] Qi, Y., Lu, Y., Ding, F., Zhang, Q., Li, H., Huang, X., Chen, L. and Hu, Y.S. (2019) Slope-Dominated Carbon Anode with High Specific Capacity and Superior Rate Capability for High Safety Na-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 4361-4365. <https://doi.org/10.1002/anie.201900005>
- [14] Fang, H., Gao, S., Zhu, Z., Ren, M., Wu, Q., Li, H. and Li, F. (2021) Recent Progress and Perspectives of Sodium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Chemical Research in Chinese Universities*, **37**, 189-199. <https://doi.org/10.1007/s40242-021-0449-3>
- [15] Bauer, A., Song, J., Vail, S., Pan, W., Barker, J. and Lu, Y. (2018) The Scale-Up and Commercialization of Non-aqueous Na-Ion Battery Technologies. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1702869.
- [16] Palomares, V., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., Han, M.H. and Rojo, T. (2013) Update on Na-Based Battery Materials. A Growing Research Path. *Energy & Environmental Science*, **6**, 2312-2337. <https://doi.org/10.1039/c3ee41031e>
- [17] Matios, E., Wang, H., Wang, C. and Li, W. (2019) Enabling Safe Sodium Metal Batteries by Solid Electrolyte Interphase Engineering: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 9758-9780. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02029>
- [18] Hasa, I., Mariyappan, S., Saurel, D., Adelhelm, P., Kopolov, A.Y., Masquelier, C., Croguennec, L. and Casas-Cabanas, M. (2021) Challenges of Today for Na-Based Batteries of the Future: From Materials to Cell Metrics. *Journal of Power Sources*, **482**, Article ID: 228872. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228872>
- [19] Zhao, Y., Adair, K.R. and Sun, X. (2018) Recent Developments and Insights into the Understanding of Na Metal Anodes for Na-Metal Batteries. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2673-2695. <https://doi.org/10.1039/C8EE01373J>
- [20] Liu, S., Tang, S., Zhang, X., Wang, A., Yang, Q.H. and Luo, J. (2017) Porous Al Current Collector for Dendrite-Free Na Metal Anodes. *Nano Letters*, **17**, 5862-5868. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03185>
- [21] Zhao, Y., Wang, L.P., Sougrati, M.T., Feng, Z., Leconte, Y., Fisher, A., Srinivasan, M. and Xu, Z. (2017) A Review on Design Strategies for Carbon Based Metal Oxides and Sulfides Nanocomposites for High Performance Li and Na Ion Battery Anodes. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601424.
- [22] Chi, S.S., Qi, X.G., Hu, Y.S. and Fan, L.Z. (2018) D Flexible Carbon Felt Host for Highly Stable Sodium Metal Anodes. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1702764.
- [23] Ma, L., Cui, J., Yao, S., Liu, X., Luo, Y., Shen, X. and Kim, J.K. (2020) Dendrite-Free Lithium Metal and Sodium Metal Batteries. *Energy Storage Materials*, **27**, 522-554. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.014>
- [24] Yao, W., Zou, P., Wang, M., Zhan, H., Kang, F. and Yang, C. (2021) Design Principle, Optimization Strategies, and Future Perspectives of Anode-Free Configurations for High-Energy Rechargeable Metal Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, **4**, 601-631. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00106-6>
- [25] Zhao, Y., Goncharova, L.V., Zhang, Q., Kaghazchi, P., Sun, Q., Lushington, A., Wang, B., Li, R. and Sun, X. (2017)

- Inorganic—Organic Coating via Molecular Layer Deposition Enables Long Life Sodium Metal Anode. *Nano Letters*, **17**, 5653-5659. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02464>
- [26] Wu, W., Hou, S., Zhang, C. and Zhang, L. (2020) A Dendrite-free Na—Na₂S—Carbon Hybrid toward a Highly Stable and Superior Sodium Metal Anode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 27300-27306. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07407>
- [27] Tang, S., Qiu, Z., Wang, X.Y., Gu, Y., Zhang, X.G., Wang, W.W., Yan, J.W., Zheng, M.S., Dong, Q.F. and Mao, B.W. (2018) A Room-Temperature Sodium Metal Anode Enabled by a Sodiophilic Layer. *Nano Energy*, **48**, 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.039>
- [28] Li, Y., Lu, Y., Adelhelm, P., Titirici, M.M. and Hu, Y.S. (2019) Intercalation Chemistry of Graphite: Alkali Metal Ions and beyond. *Chemical Society Reviews*, **48**, 4655-4687. <https://doi.org/10.1039/C9CS00162J>
- [29] Perveen, T., Siddiq, M., Shahzad, N., Ihsan, R., Ahmad, A. and Shahzad, M.I. (2020) Prospects in Anode Materials for Sodium ion Batteries—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, Article ID: 109549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109549>
- [30] Balogun, M.S., Luo, Y., Qiu, W., Liu, P. and Tong, Y. (2016) A Review of Carbon Materials and Their Composites with Alloy Metals for Sodium Ion Battery Anodes. *Carbon*, **98**, 162-178. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.091>
- [31] Zhang, Y., Xia, X., Liu, B., Deng, S., Xie, D., Liu, Q., Wang, Y., Wu, J., Wang, X. and Tu, J. (2019) Multiscale Graphene-Based Materials for Applications in Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1803342. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803342>
- [32] Wang, H., Wang, C., Matios, E. and Li, W. (2017) Critical Role of Ultrathin Graphene Films with Tunable Thickness in Enabling Highly Stable Sodium Metal Anodes. *Nano Letters*, **17**, 6808-6815. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03071>
- [33] Sun, B., Li, P., Zhang, J., Wang, D., Munroe, P., Wang, C., Notten, P.H.L. and Wang, G. (2018) Dendrite-Free Sodium-Metal Anodes for High-Energy Sodium-Metal Batteries. *Advanced Materials*, **30**, e1801334.
- [34] Zhao, Y., Yang, X., Kuo, L.Y., Kaghazchi, P., Sun, Q., Liang, J., Wang, B., Lushington, A., Li, R., Zhang, H. and Sun, X. (2018) High Capacity, Dendrite-Free Growth, and Minimum Volume Change Na Metal Anode. *Small*, **14**, Article ID: 1703717. <https://doi.org/10.1002/smll.201703717>
- [35] Li, Y., Chen, M., Liu, B., Zhang, Y., Liang, X. and Xia, X. (2020) Heteroatom Doping: An Effective Way to Boost Sodium Ion Storage. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 2000927.
- [36] Yuan, X., Chen, S., Li, J., Xie, J., Yan, G., Liu, B., Li, X., Li, R., Pan, L. and Mai, W. (2021) Understanding the Improved Performance of Sulfur-Doped Interconnected Carbon Microspheres for Na-Ion Storage. *Carbon Energy*, **3**, 615-626. <https://doi.org/10.1002/cey2.98>
- [37] Guo, Q., Sun, S., Kim, K.I., Zhang, H., Liu, X., Yan, C. and Xia, H. (2020) A Novel One-Step Reaction Sodium-Sulfur Battery with High Areal Sulfur Loading on Hierarchical Porous Carbon Fiber. *Carbon Energy*, **3**, 440-448. <https://doi.org/10.1002/cey2.86>
- [38] Lu, Q., Omar, A., Ding, L., Oswald, S., Hantusch, M., Giebeler, L., Nielsch, K. and Mikhailova, D. (2021) A Facile Method to Stabilize Sodium Metal Anodes towards High-Performance Sodium Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 9038-9047. <https://doi.org/10.1039/D1TA00066G>
- [39] Zhu, M., Zhang, Y., Yu, F., Huang, Z., Zhang, Y., Li, L., Wang, G., Wen, L., Liu, H.K. and Dou, S.X. (2020) Stable Sodium Metal Anode Enabled by an Interface Protection Layer Rich in Organic Sulfide Salt. *Nano Letters*, **21**, 619-627. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04158>
- [40] Meng, X., Yang, X.Q. and Sun, X. (2012) Emerging Applications of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Battery Studies. *Advanced Materials*, **24**, 3589-3615. <https://doi.org/10.1002/adma.201200397>
- [41] Liu, J. and Sun, X. (2014) Elegant Design of Electrode and Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries by Atomic Layer Deposition. *Nanotechnology*, **26**, Article ID: 024001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/2/024001>
- [42] Luo, W., Lin, C.F., Zhao, O., Noked, M., Zhang, Y., Rubloff, G.W. and Hu, L. (2017) Ultrathin Surface Coating Enables the Stable Sodium Metal Anode. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1601526.
- [43] Zhao, Y., Goncharova, L.V., Lushington, A., Sun, Q., Yadegari, H., Wang, B., Xiao, W., Li, R. and Sun, X. (2017) Superior Stable and Long Life Sodium Metal Anodes Achieved by Atomic Layer Deposition. *Advanced Material*, **29**, Article ID: 1606663.
- [44] Miao, X., Di, H., Ge, X., Zhao, D., Wang, P., Wang, R., Wang, C. and Yin, L. (2020) AlF₃-Modified Anode-Electrolyte Interface for Effective Na Dendrites Restriction in NASICON-Based Solid-State Electrolyte. *Energy Storage Materials*, **30**, 170-178. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.011>
- [45] Kim, Y.J., Lee, H., Noh, H., Lee, J., Kim, S., Ryou, M.H., Lee, Y.M. and Kim, H.T. (2017) Enhancing the Cycling Stability of Sodium Metal Electrodes by Building an Inorganic—Organic Composite Protective Layer. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces*, **9**, 6000-6006. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14437>
- [46] Wang, S., Jie, Y., Sun, Z., Cai, W., Chen, Y., Huang, F., Liu, Y., Li, X., Du, R. and Cao, R. (2020) An Implantable Artificial Protective Layer Enables Stable Sodium Metal Anodes. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 8688-8694. <https://doi.org/10.1021/acsaeam.0c01260>
- [47] Lee, B., Paek, E., Mitlin, D. and Lee, S.W. (2019) Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions to Dendrite Growth. *Chemical Reviews*, **119**, 5416-5460. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00642>
- [48] Sun, B., Xiong, P., Maitra, U., Langsdorf, D., Yan, K., Wang, C., Janek, J., Schroder, D. and Wang, G. (2020) Design Strategies to Enable the Efficient Use of Sodium Metal Anodes in High-Energy Batteries. *Advanced Materials*, **32**, e1903891.
- [49] Rodriguez, R., Loeffler, K.E., Nathan, S.S., Sheavly, J.K., Dolocan, A., Heller, A. and Mullins, C.B. (2017) *In situ* Optical Imaging of Sodium Electrodeposition: Effects of Fluoroethylene Carbonate. *ACS Energy Letters*, **2**, 2051-2057. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00500>
- [50] Lee, Y., Lee, J., Lee, J., Kim, K., Cha, A., Kang, S., Wi, T., Kang, S.J., Lee, H.W. and Choi, N.S. (2018) Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte with 1 M Sodium Bis(Fluorosulfonyl)Imide Enables High-Performance Sodium Metal Electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 15270-15280. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02446>
- [51] Fan, J.J., Dai, P., Shi, C.G., Wen, Y., Luo, C.X., Yang, J., Song, C., Huang, L. and Sun, S.G. (2021) Synergistic Dual-Additive Electrolyte for Interphase Modification to Boost Cyclability of Layered Cathode for Sodium Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2010500.
- [52] Shi, Q., Zhong, Y., Wu, M., Wang, H. and Wang, H. (2018) High-Performance Sodium Metal Anodes Enabled by a Bifunctional Potassium Salt. *Angewandte Chemie*, **130**, 9207-9210. <https://doi.org/10.1002/ange.201803049>
- [53] Wei, S., Choudhury, S., Xu, J., Nath, P., Tu, Z. and Archer, L.A. (2017) Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605512.
- [54] Lu, Q., Wang, X., Omar, A. and Mikhailova, D. (2020) 3D Ni/Na Metal Anode for Improved Sodium Metal Batteries. *Materials Letters*, **275**, Article ID: 128206. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128206>
- [55] Xiong, W.S., Jiang, Y., Xia, Y., Qi, Y., Sun, W., He, D., Liu, Y. and Zhao, X.Z. (2018) A Robust 3D Host for Sodium Metal Anodes with Excellent Machinability and Cycling Stability. *Chemical Communications*, **54**, 9406-9409. <https://doi.org/10.1039/C8CC03996H>
- [56] Wang, J., Kang, Q., Yuan, J., Fu, Q., Chen, C., Zhai, Z., Liu, Y., Yan, W., Li, A. and Zhang, J. (2021) Dendrite-Free Lithium and Sodium Metal Anodes with Deep Plating/Stripping Properties for Lithium and Sodium Batteries. *Carbon Energy*, **3**, 153-166. <https://doi.org/10.1002/cey2.94>
- [57] Li, Z., Zhu, K., Liu, P. and Jiao, L. (2021) 3D Confinement Strategy for Dendrite-Free Sodium Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2100359.
- [58] Stelmachowski, P., Duch, J., Sebastián, D., Lázaro, M.J. and Kotarba, A. (2021) Carbon-Based Composites as Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Materials*, **14**, Article 4984. <https://doi.org/10.3390/ma14174984>
- [59] Sinha, S., Kim, H. and Robertson, A.W. (2021) Preparation and Application of 0D-2D Nanomaterial Hybrid Heterostructures for Energy Applications. *Materials Today Advances*, **12**, Article ID: 100169. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100169>
- [60] Luo, W., Zhang, Y., Xu, S., Dai, J., Hitz, E., Li, Y., Yang, C., Chen, C., Liu, B. and Hu, L. (2017) Encapsulation of Metallic Na in an Electrically Conductive Host with Porous Channels as a Highly Stable Na Metal Anode. *Nano Letters*, **17**, 3792-3797. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01138>
- [61] Li, T., Sun, J., Gao, S., Xiao, B., Cheng, J., Zhou, Y., Sun, X., Jiang, F., Yan, Z. and Xiong, S. (2021) Superior Sodium Metal Anodes Enabled by Sodiophilic Carbonized Coconut Framework with 3D Tubular Structure. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2003699.
- [62] Liu, B., Lei, D., Wang, J., Zhang, Q., Zhang, Y., He, W., Zheng, H., Sa, B., Xie, Q., Peng, D.L. and Qu, B. (2020) 3D Uniform Nitrogen-Doped Carbon Skeleton for Ultra-Stable Sodium Metal Anode. *Nano Research*, **13**, 2136-2142. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2820-y>
- [63] Wang, T.S., Liu, Y., Lu, Y.X., Hu, Y.S. and Fan, L.Z. (2018) Dendrite-Free Na Metal Plating/Stripping onto 3D Porous Cu Hosts. *Energy Storage Materials*, **15**, 274-281.
- [64] Lee, K., Lee, Y.J., Lee, M.J., Han, J., Lim, J., Ryu, K., Yoon, H., Kim, B.H., Kim, B.J. and Lee, S.W. (2022) A 3D Hierarchical Host with Enhanced Sodiophilicity Enabling Anode-Free Sodium-Metal Batteries. *Advanced Materials*, **34**, Article ID: 2109767.
- [65] Dai, S., Wang, L., Cao, M., Zhong, Z., Shen, Y. and Wang, M. (2019) Design Strategies in Metal Chalcogenides Anode Materials for High-Performance Sodium-Ion Battery. *Materials Today Energy*, **12**, 114-128.

- <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.12.011>
- [66] Wang, J.W., Liu, X.H., Mao, S.X. and Huang, J.Y. (2012) Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during *in situ* Sodium Insertion and Extraction. *Nano Letters*, **12**, 5897-5902. <https://doi.org/10.1021/nl303305c>
- [67] Wang, H., Matios, E., Wang, C., Luo, J., Lu, X., Hu, X., Zhang, Y. and Li, W. (2019) Tin Nanoparticles Embedded in a Carbon Buffer Layer as Preferential Nucleation Sites for Stable Sodium Metal Anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 23747-23755. <https://doi.org/10.1039/C9TA05176G>
- [68] Liu, Z., Yu, X.Y., Lou, X.W. and Paik, U. (2016) Sb@C Coaxial Nanotubes as a Superior Long-Life and High-Rate Anode for Sodium Ion Batteries. *Energy & Environmental Science*, **9**, 2314-2318. <https://doi.org/10.1039/C6EE01501H>
- [69] Farbod, B., Cui, K., Kalisvaart, W.P., Kupsta, M., Zahiri, B., Kohandehghan, A., Lotfabad, E.M., Li, Z., Luber, E.J. and Mitlin, D. (2014) Anodes for Sodium Ion Batteries Based on Tin-Germanium-Antimony Alloys. *ACS Nano*, **8**, 4415-4429. <https://doi.org/10.1021/nn4063598>
- [70] Ou, X., Yang, C., Xiong, X., Zheng, F., Pan, Q., Jin, C., Liu, M. and Huang, K. (2017) A New rGO-Overcoated Sb₂Se₃ Nanorods Anode for Na⁺ Battery: *In situ* X-Ray Diffraction Study on a Live Sodiation/Desodiation Process. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1606242.
- [71] Ren, X., Wang, J., Zhu, D., Li, Q., Tian, W., Wang, L., Zhang, J., Miao, L., Chu, P.K. and Huo, K. (2018) Sn-C Bonding Riveted SnSe Nanoplates Vertically Grown on Nitrogen-Doped Carbon Nanobelts for High-Performance Sodium-Ion Battery Anodes. *Nano Energy*, **54**, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.019>
- [72] Ding, Y., Guo, X., Qian, Y., Zhang, L., Xue, L., Goodenough, J.B. and Yu, G. (2019) A Liquid-Metal-Enabled Versatile Organic Alkali-Ion Battery. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1806956.
- [73] Wang, L., Swiatowska, J., Dai, S., Cao, M., Zhong, Z., Shen, Y. and Wang, M. (2019) Promises and Challenges of Alloy-Type and Conversion-Type Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Materials Today Energy*, **11**, 46-60. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.017>
- [74] Shan, X., Zhong, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Xia, X., Wang, X. and Tu, J. (2021) A Brief Review on Solid Electrolyte Interphase Composition Characterization Technology for Lithium Metal Batteries: Challenges and Perspectives. *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 19060-19080. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06277>
- [75] Fan, L. and Li, X. (2018) Recent Advances in Effective Protection of Sodium Metal Anode. *Nano Energy*, **53**, 630-642. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.017>