

2013-12-28

Electrochemical Na-Storage Materials and Their Applications for Na-ion Batteries

Jiang-feng QIAN

Xue-ping GAO

Han-xi YANG

1. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072, Hubei, China; ;, hxyang@whu.edu.cn

Recommended Citation

Jiang-feng QIAN, Xue-ping GAO, Han-xi YANG. Electrochemical Na-Storage Materials and Their Applications for Na-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19(6): 523-529.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130351

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss6/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130351

文章编号:1006-3471(2013)06-0523-07

电化学储钠材料的研究进展

钱江锋¹, 高学平², 杨汉西^{1*}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 大规模储能的二次电池不仅需要具有适宜的电化学性能, 更需考虑资源、成本和环境效益等应用要求。锂离子电池储能的大规模应用也将受到制约。从资源与环境方面考虑, 钠离子电池作为储能电池更具应用优势。然而, 从目前的技术现状来看, 几类不同的嵌钠正极材料虽显现出可观的嵌钠容量与较好的循环性, 但能量密度与功率密度尚待提高。硬碳材料和合金负极最有希望用于钠离子电池, 这类材料的初始充放电效率和循环稳定性仍有待改善。本文简要分析了锂离子电池与钠离子电池在材料要求方面的差异, 回顾了近年来钠离子电池材料探索中的突破性进展, 并主要结合本课题组的研究工作讨论了钠离子电池及其关键材料的发展方向。

关键词: 钠离子电池; 电化学储钠反应; 电极材料

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

能源与环境问题是当今人类社会可持续发展面临的两大难题。传统化石能源的消耗逐年攀升, 而其燃烧引起的环境污染与日俱增, 由此产生的资源与环境压力迫使人们加快清洁、可再生能源利用与开发。在近年来一系列重大新能源技术发展中, 如储能电站、电动汽车等, 二次电池作为简单高效的储能系统受到特殊的重视, 甚至可以被视作左右上述应用发展的关键技术^[1-2]。从大规模储能的应用需求来看, 理想的二次电池除了具有适宜的电化学性能外, 还必须兼顾资源丰富、价格低廉及环境友好等社会经济效益指标。

在过去几十年发展的先进二次电池体系中, 锂离子电池几乎是独辟蹊径, 以优越的电化学性能和性价比, 主导便携式电子产品电池, 并向交通动力电池、大规模储能领域拓展。然而, 锂资源能否支持未来大规模储能应用, 对此学术界仍存在较大争议。可否借鉴锂离子电池的成功经验, 开发更具资源与环境优势的钠离子电池, 目前尚无定论。针对这些问题, 本文简要分析了锂离子电池与钠离子电池在材料需求的差异, 回顾了近年来钠离子电池材料探索中的典型进展^[3-4], 主要结合本课题组的研究工作讨论了钠离子电池及其关键材料的发展方向。

1 储锂与储钠材料

锂与钠同属 IA 族碱金属元素, 两者的自然丰

度相差巨大。锂在地壳中的丰度仅为 0.0065%, 而钠则高达 2.64%。据估算^[5], 锂资源的基础储量以碳酸锂总计约为 58 兆吨, 其中具有经济价值的可开采储量约为 25 兆吨。目前, 全球碳酸锂年消耗量约为 7 至 8 万吨, 若按 6% 开采增长率计算, 预计可开采时间不过 50 多年。这一估算仅依据目前便携式电子锂离子电池的市场发展需求, 若再考虑动力电池, 锂资源则是一个不得不考虑的问题。以装配 5 kWh 电池的插电式 PHEV20s 汽车为例, 每 kWh 电池锂用量折合为碳酸锂约为 1.3 ~ 1.5 kg。以目前年产 6000 万辆汽车、每辆车装备 5 kW 电池计, 则每年至少需要 42 万吨碳酸锂。仅此一项, 碳酸锂的需求量将倍增, 再考虑到大容量纯电动汽车、储能电站应用, 锂的资源尤显稀缺^[6]。

钠储量丰富, 成本低廉, 且钠与锂的化学性质十分相似, 电极电势也比较接近 ($E_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71 \text{ V}$, $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.02 \text{ V}$, vs. SHE), 若能构建性能良好的钠离子二次电池, 将比锂离子电池具有更大的应用潜力。然而, 常温可充钠电池或钠离子电池的研究工作长期以来并没有受到应有的关注, 究其原因在于金属钠的化学活性远高于金属锂, 实验环境对于水分和氧气的限制十分苛刻, 且能够实现钠离子可逆嵌脱的材料非常罕见, 相关储钠材料的结构设计与

合成制备缺乏理论指导。

与体积较小的锂离子($r = 0.076$ nm)相比,钠离子的离子半径($r = 0.113$ nm)约大 30%以上,在固体晶格中通常较锂离子更加稳定,因此难于实现可逆的电化学嵌脱反应。较大的钠离子半径,在嵌入-脱出过程将引起主体晶格的应力有较大变化,易造成晶格结构瓦解,导致材料的循环稳定性变差。再则较大体积的钠离子在晶格间隙中的扩散更难,使其嵌钠材料的电化学利用率和倍率性能较差,故电化学性能良好的嵌锂材料用于嵌钠反应时大多不尽人意。

2 钠离子嵌入正极

借鉴嵌锂正极的发展经验,钠离子电池正极材料的开发首先应考虑 α - NaFeO_2 型层状过渡金属氧化物 Na_xCoO_2 、 Na_xNiO_2 与 Na_xMnO_2 , 以及其衍生物。早在 1980 年代,人们就合成了不同钠含量的 Na_xCoO_2 化合物,并研究了其结构与电化学性质^[7-8]。不同温度和钠含量,其合成的 Na_xCoO_2 出现了 P2 与 P3 两种晶相结构。在充放电过程中, P3 相 $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ 材料的结构在 P3、O'3 和 O3 相之间发生三段可逆转化,平均放电电位 2.71 V,比容量约 110 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这相当于 0.47 个钠的可逆脱嵌。而 P2 相的 $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ 嵌脱钠时,没有发生相转变,充电至 3.5 V 释放出 100 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量,300 周循环其容量保持率仍高达 80%^[9]。因不涉及多相转化,故 $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ 的 P2 结构循环稳定性明显优于 P3 结构。此类材料含价格不菲的元素钴,且容量与能量密度均不高,后续研究不多。

从资源的角度考虑,金属氧化物储钠材料的研究大多集中于 Na_xMnO_2 体系, x 值不同也存在着两种不同的晶体结构^[10-11]: $x < 0.5$ 形成三维隧道结构,而 $x > 0.5$ 则构成二维层状结构。最具代表性的是具有三维隧道结构的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 和层状结构的 $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ 。两者的主要差别在于,三维隧道的 P3- Na_xMnO_2 骨架结构稳定,并存在较大的 S 型隧道确保钠离子通畅迁移,但这类材料中可供钠离子嵌入的位点较少($x < 0.5$),材料比容量的提升空间有限;层状 P2- Na_xMnO_2 ($x > 0.5$) 能提供较多的嵌钠位点,有潜在高比容量的优势,但充放电过程产生较大的结构扭曲,晶格形变与应力变化易引发结构瓦解,难以获得稳定的循环性能^[12]。为得到稳定的 P2- Na_xMnO_2 , Dahn 等采用掺 Li 方式稳定 P2 结构^[13]。最近 Kim 等也制备了掺 Li 稳定的钠镍锰氧

材料($\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$)^[14],可逆容量可达 100 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,50 周循环后仍然可保持初始容量的 98%,显示出良好的嵌钠性能。为缓解钠离子嵌脱引起的结构应力,Cao 等合成了单晶 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 纳米线($\phi = 50$ nm),减小材料的粒径,其可逆容量可达 128 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,2C 放电输出容量 80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,1000 周循环其容量保持率达 80%^[10]。

钠离子的含量不同,钒氧化物也可形成不同晶型的 Na_xVO_2 层状结构。Tarascon 小组最近报道了两种层状氧化物: O3- NaVO_2 和 P2- $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ ^[15]。此材料在 1.2~2.5 V 充放电区间分别得到 120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 100 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量,然而其中近 50%容量低于 1.7 V,使材料能量密度损失极大。现场 XRD 的分析结果证实,这类材料结构在嵌脱钠过程均可实现完全可逆的相变。最近 Liu 等采用水热法合成了一种单斜层状 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ 纳米棒^[16]。与 O3- NaVO_2 和 P2- $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ 材料相比,其平均放电电位达到 2.5 V,可逆容量达 140 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (20 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。然而,这种材料的循环性能较差,小电流 30 周循环后容量即衰减至 30 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

受磷酸亚铁锂 (LiFePO_4) 稳定嵌锂行为的启发, Bridson 等尝试了用 NaFePO_4 作嵌钠材料,然而常规高温固相法合成的 NaFePO_4 材料是一种 Maricite 型结构,而不是类似于 LiFePO_4 的橄榄石型(Olivine)结构。由于没有适合钠离子迁移的隧道结构,Maricite 类聚阴离子材料无电化学活性^[17]。近来, Nazar 研究组采用低温固相反应合成了介稳态的橄榄石型 $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ^[18]。这种材料在 1/40C 下能可逆脱嵌 0.6 个 Na(相应比容量约 90 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),平均放电电位 2.5 V,显示出初步嵌钠可能性。Tarascon 研究组采用异相热反应合成了纳米 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) 材料化合物,此材料的可逆嵌钠容量约 120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均放电电位达到 3 V^[19]。上述 4 类典型嵌钠正极材料的充放电曲线如图 1 所示。总的来说,即使不考虑制备条件的苛刻要求,这些材料的可逆储钠容量较之同类化合物的储锂容量降低约 1/3,且其大功率充放电容量更低。且上述几类嵌钠正极在充放电曲线上均呈现出多级电位台阶^[20],给应用带来困难。

为了摆脱氧化物晶格对钠离子嵌脱反应的限制,作者课题组探索了过渡金属氰基络合物、有机配合物的钠离子嵌脱反应,试图利用这类化合物中钠离子“束缚较弱、相对自由”的特点构建高性能储

钠正极. 图 2 给出了 4 种过渡金属氰基络合物钠盐的充放电曲线. 从图中可以看出, 即便普通的亚铁氰化钠(a), 其充放电容量也接近理论值($\sim 90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[21]; 而常用的普鲁士蓝染料, 如 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (c) 与 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (d) 其比容量分别达到 $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且呈现出较好的可循环性^[22]. 重要的是, 得益于钠离子的较大自由度, 这类化合物钠

离子嵌脱反应的可逆性与动力学速度都显著优于已知的储锂氧化物. 8C 高倍率下, 亚铁氰化钠的充放电容量可达理论值的 60%, 500 周循环容量仍能保持初始容量的 88%^[21]. 无疑, 对大规模储电来说, 这类低成本、高功率材料储钠材料有良好的应用潜力.

3 储钠负极材料

锂离子电池的商品化首先得益于嵌锂碳负极的成功开发. 钠离子电池负极首选自然也考虑碳材料. 然而, 广泛用作储锂负极的石墨类材料几乎不能用于可逆嵌钠反应, 或者说没有可用的实际储钠容量^[23-24]. 这一差异主要在于 Na^+ 离子的半径比 Li^+ 的大很多, 石墨层间距 (0.335 nm) 不允许体积较大的钠离子嵌入, 而能量上适合于钠离子嵌脱的石墨层间距应与 $0.37 \sim 0.38 \text{ nm}$ 左右. 因此, 嵌钠碳材料研究主要应集中于石墨化程度低、碳层间距较大以及结构无序性高的各种碳材料.

图 3 给出了文献报道的几类典型嵌钠碳材料的充放电曲线. 一般来说, 规整石墨结构几乎没有嵌钠容量, 球磨后其嵌钠容量最高可达 $\sim 180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明通过球磨增大石墨的乱层结构, 产生更多的表面和边缘缺陷, 可为钠离子的嵌入(或吸附) 构筑活性位点. 高温石墨化的碳中间相微球(MCMB) 基本不能可逆嵌钠, 但 750°C 碳化处理的 MCMB 前驱体则可以嵌入 0.4 个 Na, 释放出

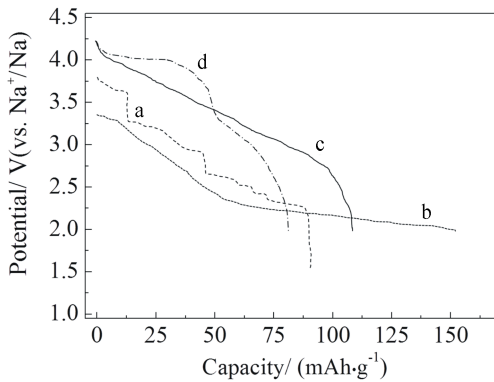


图 1 几类典型嵌钠正极材料的充放电曲线

- a. $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ^[9]; b. $\text{P2-Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ ^[12];
- c. $\text{Na}_{0.86}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ ^[14]; d. NaVPO_4F ^[20]

Fig. 1 Charge-discharge profiles of typical Na-storage cathode materials

- a. $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ ^[9]; b. $\text{P2-Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ ^[12];
- c. $\text{Na}_{0.86}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ ^[14]; d. NaVPO_4F ^[20]

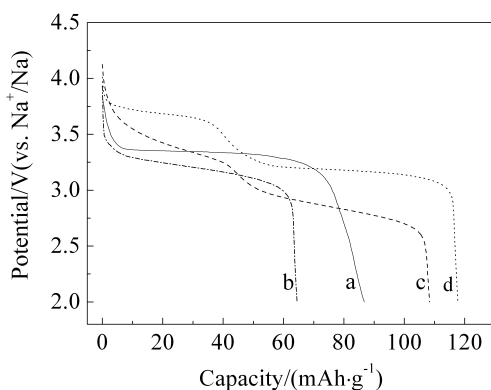


图 2 亚铁氰化钠与几种普鲁士蓝钠盐的充放电曲线

- a. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^[21]; b. $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$; c. $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$;
- d. $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ^[22]

Fig. 2 Charge-discharge profiles of sodium hexacyanoferrate and Prussian blue $\text{Na}_x\text{M}_i\text{Fe}(\text{CN})_6$

- a. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^[21]; b. $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$; c. $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$;
- d. $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ^[22]

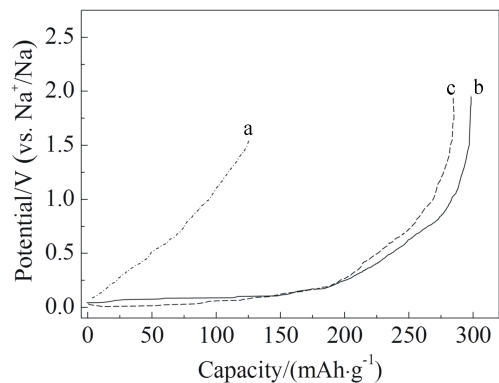


图 3 几类典型碳材料储钠负极的放电曲线

- a. 大孔结构硬碳^[25]; b. 葡萄糖热解硬碳^[27]; c. 酚醛树脂热解硬碳^[26]

Fig. 3 Charge-discharge profiles of typical carbon materials as Na-storage anodes

- a. macroporous hard carbon^[25]; b. pyrolyzed glucose hard carbon^[27]; c. RF hard carbon^[26]

150 mAh·g⁻¹ 的可逆容量^[23]. 实用化的嵌钠碳材料的大多数研究工作集中于硬碳的开发上, 通过优化碳原料与碳化条件可获得适宜的嵌钠结构^[24-26]. Thomas 等研究了蔗糖、聚丙烯腈(PAN)和纤维素热解的硬碳嵌钠材料^[24], PAN 经 800 °C 热解得到的硬碳, 其可逆容量为 180 mAh·g⁻¹, 蔗糖在 1650 °C 热解的碳可逆容量达 210 mAh·g⁻¹, 纤维素在 1000 °C 热解的产物可得到近 280 mAh·g⁻¹ 的可逆嵌钠容量, 这三种材料均表现出较好的初始循环性. Dahn 等用热解葡萄糖方法制备得硬碳材料, 该材料的可逆嵌钠容量达到了 300 mAh·g⁻¹, 不过部分容量来自于 0 V 以下析钠反应^[27]. 尤其硬碳结构有较多的点缺陷、面缺陷和不饱和边缘原子, 首周嵌钠过程中形成 SEI 膜易造成大量的电解液分解, 导致初始充放电库仑效率较低. 因此, 如何制备既适合钠离子脱嵌的微层结构又具有较小比表面的硬碳, 是今后嵌钠碳材料发展的重要课题.

总之, 碳虽能可逆地嵌钠, 但其性能远不如嵌锂负极. 为摆脱这一困境, 借鉴合金化储锂的思路, 尝试探索了储钠合金负极的材料体系. 与储锂合金负极类似, 钠也能与一些金属(如 Sn, Sb, Ge 和 Pb 等)形成合金^[28]. 但钠比锂的离子半径更大, 钠嵌脱过程势必引起主体晶格更严重的膨胀收缩, 从而导致材料的循环稳定性更差. 为解决这一问题, 作者课题组采用纳米夹心结构的设计使活性储钠合金粒子纳米化、固定化, 以缓冲嵌钠反应引起的应力变化. 图 4 给出了几种储钠负极的充放电曲线. 与文献报道相近, 优化制备的热解聚氯乙炔碳材料嵌钠容量也不过 200 mAh·g⁻¹, 首周充放电效率仅有 60%. 与碳材料相比, 合金负极有更优越的电化学储钠性能. 如图 4 所示, Sn 合金负极的可逆储钠容量达到 420 mAh·g⁻¹, 尤其是这一合金电极的充放电电位平台在 0.4~0.6 V(vs. Na)左右, 既没有造成重大的电压损失又避免了单质钠的析出, 更有利于提高电池的安全性. 与 Sn 类似, Sb 电极也表现出良好的储钠反应性质. 0.5C 倍率下, 可逆充放电容量高达 620 mAh·g⁻¹, 工作电位平台在 0.4~0.6 V 之间, 循环性能相当稳定^[29]. 最近, 将储钠负极反应拓展到非金属元素 P, 发现非晶态磷碳复合物可以实现接近 3 个 Na⁺ 离子的可逆储钠反应, 比容量高达 1900 mAh·g⁻¹ 以上, 充放电电位平台在 0.2~0.6 V 之间^[30]. 这些初步结果说明, 采用储钠合金可能是解决钠离子电

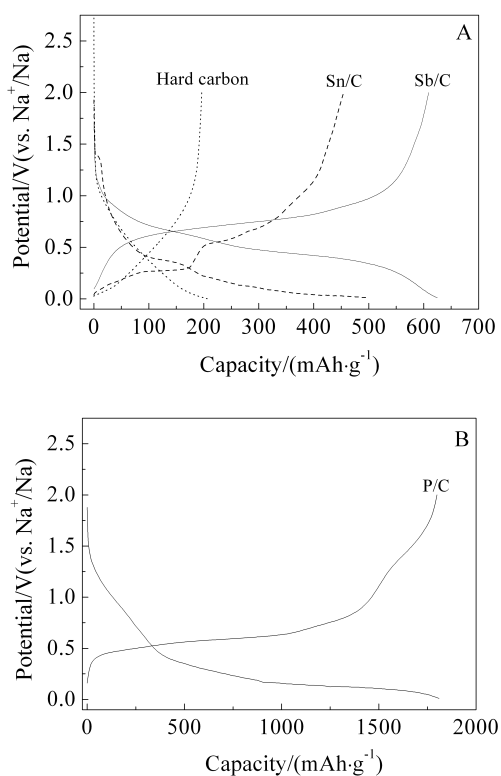


图 4 几类储钠负极的典型充放电曲线

A. 硬碳、锡/炭与锑/炭电极^[29]; B. 磷/炭复合电极^[30]

Fig. 4 Charge-discharge profiles of Na-storage alloy anodes

A. pyrolytic carbon, Sn/C and Sb/C composites^[29]; B. P/C nanocomposite^[30]

池负极的更佳选择.

4 水溶液钠离子电池

对大规模固定式储能应用, 电池的制造、维护成本和运行的安全可靠通常是首先考虑的因素, 而其能量并不如移动式能源那么重要. 有机电解液体系的钠离子电池有较高的输出电压及能量密度, 但有机电解质的挥发性、易燃性与高成本, 势必对大规模应用产生安全性和可靠性问题. 采用水溶液电解质, 不仅可以降低电池制造成本, 而且可能大幅改善安全性、功率密度及与环境兼容性. 最近, 国内外一些研究者开展了水溶液钠离子电池的探索. Li 等报道了 NaTi₂(PO₄)₃/Na_{0.44}MnO₂ 嵌入反应体系的水溶液钠离子电池, 由于其采用的正极材料 Na_{0.44}MnO₂ 的容量较低, 放电区间较宽, 该电池的平均工作电压仅 1.1 V, 理论能量密度 33 Wh·kg⁻¹, 250 周循环后容量保持率约 75%^[31].

作者课题组曾构建水溶液体系的钠离子电

池. 考虑到水溶液储钠电极结构的电化学稳定性, 选取三维钠离子通道的 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 化合物正极, 快离子导电 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极, 分别考察了其在 Na_2SO_4 水溶液中的电化学性能^[32]. 如图 5 所示, $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 电极的可逆充放电容量 $64 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均放电电压 $0.45 \text{ V}(\text{vs. Ag/AgCl})$, 且 5C 倍率下 500 周循环容量保持率仍有 90%. 而 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极, 在 $-0.82 \text{ V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 处呈现出非常平坦的放电平台, 可逆容量 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 周循环其容量达 92% 以上. 结合这两个电极材料, 组装了 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 体系水溶液钠离子全电池, 平均工作电压达 1.27 V , 能量密度 $42.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 250 周循环容量保持率为 88%. 此水溶液钠离子电池为未来大规模储能应用提供了一种新选择.

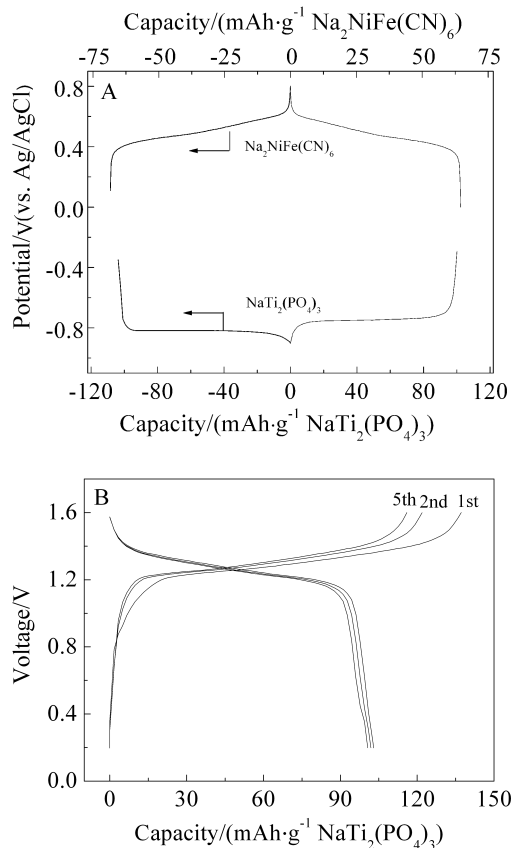


图 5 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 正极和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极在 Na_2SO_4 水溶液中的充放电曲线 (A); $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 体系全电池的充放电曲线^[32] (B)

Fig. 5 Charge-discharge profiles of $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ cathode and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode (A), and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ full cell in Na_2SO_4 aqueous solutions^[32] (B)

5 结 语

从目前的技术现状来看, 几类不同的嵌钠正极材料均显现出可观的嵌钠容量 ($\sim 100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和循环稳定性, 而能量密度与功率密度尚需进一步提高, 设计合成具有较大隧道结构的储钠化合物是正极储钠研究的重点. 硬碳材料和合金负极有望用于钠离子电池负极, 这类材料的初始充放电效率、循环稳定性也有待改善. 采用合金化、纳米化, 设计适合的纳米结构缓冲钠离子嵌脱过程的体积变化, 将是合金负极研究的主要方向. 目前钠离子电池的电解液体系基本沿用锂离子电池的溶剂体系, 鲜有针对性的研究报道. 从钠离子电池的特殊性和未来应用考虑, 发展高效、安全、廉价的电解液体系也是必须开展的一项工作.

虽然在便携式电子领域钠离子电池可能难于与锂离子电池竞争, 但在动力和储能电池领域, 钠离子电池可预见的低成本和资源优势将使之更具发展潜力.

参考文献(References):

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] Kim S W, Seo D H, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 710-721.
- [4] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [5] Tahil W. The trouble with lithium implications of future PHEV production for lithium demand[R]. Meridian International Research, 2007.
- [6] Tarascon J M. Is lithium the new gold?[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(6): 510-510.
- [7] Delmas C, Braconnier J J, Fouassier C, et al. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes[J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3/4: 165-169.
- [8] Shacklette L W, Jow T R, Townsend L. Rechargeable electrodes from sodium cobalt bronzes[J]. *Journal of The*

- Electrochemical Society, 1988, 135(11): 2669-2674.
- [9] Carlier D, Cheng J H, Berthelot R, et al. The P2-Na₂₃Co₂₃Mn₁₃O₂ phase: Structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery[J]. Dalton Transactions, 2011, 40(36): 9306-9312.
- [10] Cao Y, Xiao L, Wang W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life[J]. Advanced Materials, 2011, 23(28): 3155-3160.
- [11] Mendiboure A, Delmas C, Hagenmuller P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO₂ bronzes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1985, 57(3): 323-331.
- [12] Caballero A, Hernan L, Morales J, et al. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2-Na₆MnO₂ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(4): 1142-1147.
- [13] Paulsen J M, Dahn J R. Studies of the layered manganese bronzes, Na₂₃[Mn_{1-x}M_x]O₂ with M = Co, Ni, Li, and Li₂₃[Mn_{1-x}M_x]O₂ prepared by ion-exchange[J]. Solid State Ionics, 1999, 126(1/2): 3-24.
- [14] Kim D, Kang S H, Slater M, et al. Enabling sodium batteries using lithium-substituted sodium layered transition metal oxide cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(3): 333-336.
- [15] Hamani D, Ati M, Tarascon J M, et al. Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(9): 938-941.
- [16] Liu H, Zhou H, Chen L, et al. Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on NaV₆O₁₅ nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(2): 814-819.
- [17] Bridson J N, Quinlan S E, Tremaine P R. Synthesis and crystal structure of maricite and sodium iron(III) hydroxyphosphate[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(3): 763-768.
- [18] Lee K T, Ramesh T N, Nan F, et al. Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(16): 3593-3600.
- [19] Recham N, Chotard J N, Dupont L, et al. Ionothermal synthesis of sodium-based fluorophosphate cathode materials[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(12): A993-A999.
- [20] Barker J, Saidi M, Swoyer J A. sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO₄F[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2003, 6(1): A1-A4.
- [21] Qian J F, Zhou M, Cao Y L, et al. Nanosized Na₄Fe(CN)₆/C composite as a low-cost and high-rate cathode material for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(4): 410-414.
- [22] Qian J(钱江锋), Zhou M(周敏), Cao Y(曹余良), et al. Na_xM₆Fe(CN)₆ (M=Fe, Co, Ni): A new class of cathode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2012, 18(2): 108-112.
- [23] Alcantara R, Madrigal F J F, Lavela P, et al. Characterisation of mesocarbon microbeads (MCMB) as active electrode material in lithium and sodium cells[J]. Carbon, 2000, 38(7): 1031-1041.
- [24] Thomas P, Billaud D. Effect of mechanical grinding of pitch-based carbon fibers and graphite on their electrochemical sodium insertion properties[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46(1): 39-47.
- [25] Wenzel S, Hara T, Janek J, et al. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3342-3345.
- [26] Alcantara R, Lavela P, Ortiz G F, et al. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(4): A222-A225.
- [27] Stevens D A, Dahn J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(4): 1271-1273.
- [28] Chevrier V L, Ceder G. Challenges for Na-ion negative electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(9): A1011-A1014.
- [29] Qian J, Chen Y, Wu L, et al. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48(56): 7070-7072.
- [30] Qian J F, Wu X Y, Cao Y, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(17): 4633-4636.
- [31] Li Z, Young D, Xiang K, et al. Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: The NaTi₂(PO₄)₃/Na_{0.44}MnO₂ system[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(3): 290-294.
- [32] Wu X Y, Cao Y L, Ai X P, et al. A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on NaTi₂(PO₄)₃-Na₂NiFe(CN)₆[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 31: 145-148.

Electrochemical Na-Storage Materials and Their Applications for Na-Ion Batteries

QIAN Jiang-feng¹, GAO Xue-ping², YANG Han-xi^{1*}

(1. *Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China*; 2. *Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: Oncoming large scale electric energy storage (EES) requires battery systems not only to have sufficient storage capacity but also to be cost-effective and environmentally friendly. Li-ion batteries for widespread EES applications may be limited due to the constraint of global lithium resource. From the considerations of available resources and environmental impact, Na-ion batteries have potential advantages as next generation secondary batteries and an alternative to Li-ion batteries. However, in the present state of the art, the Na-storage cathodes reported so far are still deficient both in energy density and power capability, while the carbon and alloy anodes for Na-ion batteries have also the problem of insufficient cycling life for battery applications. This paper reviews briefly the recent advances in the development of Na-storage materials, analyses the different structural requirements for the materials in Li-ion and Na-ion batteries and discusses the possible strategies for development of low cost and pollution-free materials for rechargeable Na-ion batteries.

Key words: sodium ion batteries; electrochemical Na-storage reactions; electrode materials