钠离子电池用电解质材料的研究进展

解晓华^{1,2}, MURAYAMA Mariko², 关苏军², 赵新为^{2*}

1. 长江师范学院绿色智慧环境学院, 重庆 408100;

2. Department of Physics, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan

* E-mail: xwzhao@rs.kagu.tus.ac.jp

收稿日期: 2019-06-21; 接受日期: 2019-08-12; 网络版发表日期: 2019-12-24

教育部“春晖计划”(编号: Z2015143)和重庆市教育委员会(编号: KJ15012020)资助项目

摘要 钠离子电池因钠源丰富、成本较低而受到科研工作者的广泛关注. 钠离子电池主要由正极、负极、电解质、电流收集器等部分组成. 相对于电极材料的研究, 电解质材料的研究相对较少. 但作为电池的组成部分, 电解质却起着平衡及传输电荷的重要作用, 其各组分的前线轨道(frontier molecular orbitals)能量不仅决定了电池的 electrochemical platform, 也影响着电池的热稳定性, 而且, 其稳定性及离子电导率是决定电池性能的关键参数. 本文从优秀电解质应具备的特点入手, 综述了常见液态电解质及固态电解质材料的结构特点、性质及主要改进方法.

关键词 钠离子电池, 电解质, 离子电导率, 研究进展

1 引言

当前, 化石燃料仍然是世界范围内应用最广泛的燃料^[1], 然而伴随着化石燃料枯竭、环境污染、政治动荡等因素的影响, 风能、太阳能、地热能、海洋能、生物质能等新能源及可再生资源的研究及利用快速崛起. 为了整合新能源并大规模使用, 稳定性好、容量大的储能系统是必不可缺的. 在所有的储能技术中, 基于电化学原理的二次电池因其具有使用方便、能量转换效率高、容易维护等优点, 是较有前景的储能方法^[2,3]. 已经商业化的电池有铅酸电池、镍氢电池、锂离子电池等. 20世纪90年代, 索尼公司首次将锂离子电池用于商业^[4], 至今, 锂离子电池已成为便携式电子产品的主要动力. 锂离子电池的加入, 改善了汽车市场对

化石燃料的过分依赖性. 然而, 作为锂离子电池主要原料的金属锂在地壳中的含量较低(占0.065%)且分布不均匀, 分布于美洲、亚洲和非洲, 尤其在南美洲的安第斯山脉, 锂元素储备丰富, 被称为能源的“新中东”^[5]. 由于世界各国对锂的需求量越来越大, 使其价格飞速增长. 从2015年初至2019年8月, 锂离子电池电极原料碳酸锂的价格增加了65%(2015年初为4万元/吨, 2019年8月为6.6万元/吨, 见碳酸锂产业网: <http://www.100ppi.com/news/detail-20190808-1497703.html>). 在电池性能上, 锂离子电池的内部阻抗较大, 在大功率放电的情况下, 电池容量容易发生衰减^[6]; 锂离子电池不耐过充、过放, 且需多重保护机制; 在安全方面, 部分电解液虽然具有较好的导电性, 但具有毒性而不适宜被推广使用. 此外, 在电池工作过程中, 电解液中的

引用格式: 解晓华, Murayama M, 关苏军, 等. 钠离子电池用电解质材料的研究进展. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 247–260

Xie X H, Murayama M, Guan S J, et al. A review on research progress in electrolytes for sodium-ion batteries (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 247–260, doi: 10.1360/SST-2019-0218

有机溶剂容易被分解而产生有害气体, 这不仅增加了电池内部的压力, 也带来安全隐患^[7,8]; 这些因素都限制了锂离子电池在储能方面的应用。

作为与锂为同一主族的钠在地壳中的含量较锂丰富, 约为2.32%, 为制备钠离子电池提供了强大的储备源, 使得钠离子电池的研究得到广泛关注^[9~15]。人们对钠离子电池的研究与锂离子电池属同期, 但锂离子电池的迅速崛起使得钠离子电池的研究被遗忘^[16~20], 且由于制备钠离子电池的材料及设备条件受到限制, 钠离子电池的研究相对滞后。然而, 从成本及长远考虑, 钠离子电池在大规模储能方面具有巨大潜力。

钠离子电池主要包含正极、负极、电解质、电流收集器等部分。虽然, 国内外科研工作者已提出多种钠离子电池电解质材料, 然而, 相对于电极材料, 电解质材料的研究仍相对较少。在过去的几年里, 已有科研工作者对钠离子电池电解质材料进行了综述^[21~24]。在此基础上, 本文从各类电解质应具备的特点入手, 综述了常见液态及固态电解质材料的结构特点、性质及主要改进方法。

2 电解质的作用

在钠离子电池中, 电解质以离子的形式在两电极之间起着平衡及传输电荷的作用, 其通过各组分的前线轨道(frontier molecular orbitals)能量决定了电池的电化学平台(electrochemical plateau), 其电子结构性质也影响着电池的热稳定性。电解质与电极表面的相互作用, 极大地影响了固态电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI)的状态和活性材料的内部结构; 电解质与电极之间的兼容性影响着电池的整体性能。因此, 电解质在钠离子电池的发展及应用中起着至关重要的作用。优异的电解质应满足以下条件: (1) 化学性质稳定, (2) 电化学性质稳定, (3) 热力学性质稳定, (4) 离子电导率高、对电子绝缘, (5) 较宽的电化学窗口, (6) 无毒, (7) 资源广泛、价格低廉^[25,26]。根据电解质存在的形态, 可将其分为液态及固态(含凝胶类)电解质。

3 液态电解质

电解质溶液的组成主要包含盐、溶剂及添加剂, 其中盐及溶剂对电解质溶液的性质起着主要作用。在

电解质溶液中, 优异的盐应具备以下特点: (1) 在溶剂中具有很好的溶解性; (2) 在氧化还原中具有很好的化学及电化学稳定性; (3) 易于制备及纯化、价格低廉; (4) 对环境友好, 分解的产物对环境影响较小等。目前, 常用的盐为六氟磷酸钠(NaPF_6)、高氯酸钠(NaClO_4)、双(三氟甲烷磺酰)亚胺钠(NaTFSI)、氟磺酰基(三氟甲烷磺酰)亚胺钠(NaFTFSI)、双(氟磺酰基)亚胺钠(NaFSI)等。优异的溶剂应具备以下特点: (1) 具有较高介电常数的极性溶剂; (2) 具有较低的黏度; (3) 在电池工作时不与电极发生反应; (4) 具有较低的熔点及较高的沸点。常用的有机溶剂有乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)、二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、乙二醇二甲醚(DME)、四氢呋喃(THF)、三乙二醇二甲醚(Triglyme)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。

因为电解质的黏度、离子传导性及盐在溶剂中的溶解性均极大地影响电池的性能, 所以, 在过去的很多年里, 科学工作者致力于降低电解质溶液的黏度、增加 Na^+ 的迁移数、增加盐在溶剂中的溶解度, 以期提高电解质溶液的性能。1980年, Braconnier等人^[27]为了研究P2相的 Na_xCoO_2 结构及电化学性能, 将 NaClO_4 与PC作为电池的电解质溶液, 但其电化学性能不理想。同年, 科研工作者^[26]将 NaI , NaPF_6 , NaClO_4 等盐溶解在有机溶剂中作为钠离子电池的电解液, NaClO_4 及 NaPF_6 与碳酸酯组成的二元或三元混合溶液因其较高的电导率、较低的黏度成为钠离子电池中的主流电解质溶液。2000年, Stevens和Dahn^[28]在室温条件下采用1 mol/L $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DEC}$ 电解质溶液, 研究了钠离子嵌入硬碳负极材料的可逆反应, 得到300 mAh g^{-1} 的可逆容量, 且 $\text{Na}/\text{Na}_x\text{C}_6$ 的平均电压大于 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{C}_6$, 这主要因为在硬碳负极中, Na的结合能大于Li。2005年, Alcantara等人^[29]以 NaClO_4 为盐, 以DME, THF, 1:1的EC:DMC及EC:THF为溶剂, 研究了钠盐对碳酸酯的依赖性。研究表明, NaClO_4 与混合溶剂组成的电解质使电池表现出较好的可逆性(可逆容量达285 mAh g^{-1})。2011年, Komaba等人^[30]以1 mol/L NaClO_4 与EC, PC, BC, EC:DMC, EC:EMC, EC:DEC, PC:VC等系列有机溶剂组成电解质溶液, 研究硬碳为负极的钠离子电池的电化学性能, 研究表明以1 mol/L NaClO_4 与PC, EC, EC:DEC组成的电解质溶液表现出更好的电化学性能。为了降低电极与电解质的界面反应, 提升电池性能, 增加电池的安全性, 2012年, Ponrouch等人^[31]测试了常用

钠盐 NaClO_4 , NaPF_6 在PC溶剂中的室温电导率. 结果表明, NaPF_6 具有最大离子电导率($0.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), 这是因为 PF_6^- 基团具有较小的极化率能促进盐的分解; NaClO_4 的离子电导率略低($0.62 \times 10^{-3} \sim 0.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), 但热稳定性更好.

在各碳酸酯类溶剂中, PC, EC, DEC为常见溶剂. PC的黏度较大(2.2)^[31]、熔点较低(-49.3°C)^[32]、介电常数大(64.9)^[31]、电化学窗口宽、化学稳定性好、成本低, 被广泛用作电解质的溶剂. 2013年, 中国科学院胡勇胜教授课题组^[32]研究了不同电解液体系 NaClO_4/PC , NaBF_4/PC , NaFSI/PC , $\text{NaFSI}/\text{EC}+\text{DC}$, $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DC}$ 等对 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 库仑效率的影响. 研究表明, 基于 NaFSI 及PC的电解液体系库仑效率大(大于99.3%)、体系稳定、极化电位低, 性能最优. EC是大多数负极材料表面稳定固态电解质界面层形成的关键因素, 且具有较大的介电常数(89.8)^[31]能促进盐的有效分解, 因此EC常被用来作为双溶剂的基础物质, 但其存在熔点较高(36.4°C)^[31]的不足. DEC具有较好的电化学稳定性、较小的黏度(0.3)^[31], 但其介电常数(2.8)^[31]较小, 其与盐组成的电解液的离子电导率较低. Ponrouch等人^[31]对比了 NaClO_4 与EC:DM, EEC:DMC, EC:PC, EC:Triglyme, EC:DEC, PC, Triglyme, DME, DMC, DEC等溶剂分别组成的电解质的室温电导率, 结果表明 NaClO_4 在混合溶剂中的离子电导率大于在单溶剂中的电导率, 且其电导率的大小顺序为EC:DME>EC:DMC>EC:PC>EC:Triglyme>EC:DEC>PC>Triglyme>>DME, DMC, DEC. 此外, 该课题组也对比了 NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI 等盐, PC, EC, DMC, DME, DEC, THF, Triglyme等单溶剂, EC:DMC, EC:DME, EC:PC, EC:Triglyme等混合溶剂的热稳定性及黏度. 研究表明EC:PC混合溶剂及 NaClO_4 分别在溶剂及盐中表现出最高的热稳定性, 但综合考虑电导率、稳定性、循环性等因素, NaPF_6 盐与EC:PC组合溶剂组成的电解质溶液表现出最优性能. 如图1所示, 在相同的电解质(EC:PC)中, NaPF_6 的放热起始温度(156.2°C)远远大于 NaClO_4 的(92.1°C), 且总生成热大小相仿(NaPF_6 为 717.2 J g^{-1} , NaClO_4 为 712.6 J g^{-1}). 2016年, Eshetu等人^[33]以 NaPF_6 , NaClO_4 , NaTFSI , NaFTFSI , NaFSI 等钠盐与各类有机溶剂组成的混合溶液为电解质, 以Al箔为电极材料, 比较了各类盐溶液的稳定性. 研究发现, NaPF_6 是电化学性质最稳定的钠盐

图1 (网络版彩图)全固化硬碳材料在不同电解质溶液中的差热扫描量热曲线图^[31]

Figure 1 (Color online) Differential scanning calorimetry (DSC) heating curves of fully sodiated hard carbon in various electrolyte formulations^[31].

电解质, 这是由于其在充放电中与电极反应产生了可以保护电极材料的保护层 AlF_3 . 然而, 若电解质中含有残留水, 水将与 NaPF_6 发生反应生成HF, 从而破坏电池系统. 不仅如此, 电解质溶液存在不稳定、易分解、易产生气体、易与电极发生物理/化学反应等缺点, 存在较大安全隐患.

虽然钠离子电池液态电解质电导率高、电极表面的润湿性较好, 但其与锂离子电池液态电解质类似, 也存在易泄露、易燃^[33,34]、循环过程中易消耗^[35]、易形成不稳定的SEI膜^[36,37], 以及无法控制的副反应^[36]、机械强度低等缺点, 极大地限制了其发展. 目前, NaClO_4 及 NaPF_6 盐常与EC:PC和EC:DEC等溶剂组成电解液被用于学术研究中, 与其适配的正极为聚阴离子类及氧化物类(层状、隧道型、尖晶石等)材料, 负极为碳基、合金、氧化物、硒化物类材料.

4 固态电解质

相对于液态电解质, 固态电解质具有热稳定性好、化学及电化学稳定性高、机械强度大等优点. 在过去的30年里, 固态电解质受到广泛关注^[38-42]. 固态电解质可以分为无机固态电解质、有机固态电解质、有机-无机混杂类电解质. 无机固态电解质主要为 $\text{Na}-\beta/\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固态电解质、NASICON型固态电解质材料、硫化物钠离子固态电解质、硼氢化合物钠离子

固态电解质; 有机固态电解质主要为聚合物固态电解质。

4.1 Na- β/β'' - Al_2O_3 固态电解质

传统Na- β/β'' - Al_2O_3 材料主要应用于钠-硫电池及固态钠离子电池中, β - Al_2O_3 与 β'' - Al_2O_3 在结构及性质上有所不同^[43]: 前者为六方晶系($P63/mmc$), 后者为三方晶系($R3m$); 前者系2个尖晶石结构堆积, 后者系3个尖晶石结构堆积, 结构如图2所示。前者的尖晶石层与Na-O层交替堆积, Na-O层堆积较疏松; 后者含有较多的 Na^+ , 具有较高的离子电导率(室温下为 $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 300°C 下为 $0.2 \sim 0.4 \text{ S cm}^{-1}$), 是固态钠电池的主流电解质材料。在20世纪60年代, 美国福特汽车公司的科研人员首次在陶瓷基氧化铝中发现了快钠离子传输现象, 他们发现, 以 Na^+ 为载流子的 β - Al_2O_3 在 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 具有较高的离子电导率。2004年, Oshima等人^[44]将其成功应用于高温钠-硫电池中。2015年, Wei等人^[45]以Na- β'' - Al_2O_3 为电解质, 以 $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{-O}_2$ 为正极、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 为负极组成固态钠电池, 该电池在 350°C 下循环状态良好。2016年, Butee等人^[46]以丙三醇为助烧剂, 通过柠檬酸溶胶-凝胶法合成了高致密度、高离子电导率(300°C 下为 0.38 S cm^{-1})的Na- β'' - Al_2O_3 。2016年, Liu等人^[47]为测试

其合成的正极材料性质, 采用Na- β'' - Al_2O_3 为电解质, 构造了 $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2[\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3]\text{Na}$ 固态钠电池, 该电池表现出优异的长循环稳定性, 在6 C的倍率下循环10000周, 容量保持90%。

然而, Na- β'' - Al_2O_3 合成时需要 $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的高温烧结条件, 其离子电导率在高温条件下才表现更优异, 这势必限制了它的大规模应用。

4.2 NASICON型固态电解质

NASICON型固态电解质材料因具有较高的电导率, 较低的膨胀系数, 适合在高温下工作等优点, 受到研究者的关注。Na₃Zr₂Si₂PO₁₂价廉、离子电导率高, 且已在CO₂传感器中商业化^[48], 其作为电解质在低温Na-S^[49,50], Na-O₂^[51,52], 硬碳-NaFePO₄^[50]电池中表现出优良性能。1976年, Goodenough等人^[53]及Hong^[54]首先报道了NASICON型离子传输材料 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ 。在 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ 结构体系中, 当 $x=2$ 时(结构为Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)材料离子电导率最高, 其室温下的离子电导率为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 60°C 时为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 300°C 以下为 0.2 S cm^{-1} ^[53]。2018年, Goodenough研究团队^[55]以Na₃Zr₂Si₂PO₁₂为电解质, 组成了Na₂MnFe(CN)₆/Na₃Zr₂Si₂PO₁₂/Na电池, 不仅阻止了负极材料在循环过程中的枝化现象, 也消除了正极材料的溶解, 有效提高了电池的性能。但Schmid等人^[50]的研究表明, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ($x=2$ 及 2.2)在高温条件下易与金属钠反应而发生降解, 使电池性能不稳定。

一般研究者们选择在Na₃Zr₂Si₂PO₁₂的基础上, 通过掺杂Nd, Nb, Yb, Hf, La, Sc等元素进行结构改性研究^[56-61]。1988年, Wang等人^[56]通过Nd³⁺部分取代Zr⁴⁺获得 $\text{Na}_{1+x+y}\text{Zr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, 但Nd³⁺的引入并未提高体系的离子电导率, 这是由于Nd³⁺的半径(0.995 Å)大于Zr⁴⁺(0.79 Å), 但电荷低于Zr⁴⁺, 致使Na-O键增强、降低了Na⁺的迁移率。1991年, 该课题组^[57]用Nb⁵⁺部分取代Zr⁴⁺获得 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_{0.8y}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 研究结果表明当 $y=0.3$ 时, 该材料获得 $1.057 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (300°C)的离子电导率。与Zr⁴⁺(半径: 0.79 Å)相比, Nb⁵⁺的离子半径(0.69 Å)偏小、电荷偏高、极化能力较强, 能够削弱Na-O键、增加Na⁺的迁移率, 但Nb⁵⁺的过分加入将限制Na⁺的传输通道, 因此, Nb⁵⁺的掺杂量是获得高离子电导率的关键。1983年, Lin和Tian^[58]探究了Na₃Zr_{2-x}-Yb_xSi_{2-x}P_{1+x}O₁₂体系的结构及电化学性质, 研究表明,

图2 (网络版彩图)Na- β - Al_2O_3 和Na- β'' - Al_2O_3 晶体结构二维示意图^[43]

Figure 2 (Color online) Two-dimensional crystal structures of Na- β - Al_2O_3 and Na- β'' - Al_2O_3 [43].

当 $0 \leq x \leq 1.2$ 时, 结构呈现单斜及菱形结构. 其中, $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.2}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ ($x=0.8$) 为菱形结构, 能给出 $1.39 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (300°C) 的最大离子电导率. 1982年, Cava等人^[59]用 Hf^{4+} 完全取代 Zr^{4+} 获得 $\text{Na}_3\text{Hf}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 其室温离子电导率高达 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 但Hf元素为稀有元素, 成本较高. 2016年, Zhang等人^[60]提出了通过原位复合的方式提高 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 体系固态电解质离子电导率的方法, 该方法通过引入 La^{3+} , 改变Na的含量、调节晶界组成以提高离子电导率, 获得La修饰的NASICON型结构 $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 室温下的离子电导率为 $3.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, 是 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的5倍; 在 80°C 时, 其离子电导率可达 $1.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. 同年, Ma等人^[61]通过溶液辅助固相反应法制备了Sc取代固态电解质 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_4\text{PO}_{12}$, 其中 $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}\text{Si}_2\text{O}_4\text{PO}_{12}$ 在室温下的离子电导率高达 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

综上所述, 基于 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的NASICON型固态电解质在 200°C 附近发生单斜相到菱形相的可逆转变, 但相转换对离子电导率的影响较小, 而对离子电导率起重要作用的是 Na^+ 传输路径的瓶颈尺寸^[21,62].

基于Te的NASICON型氧化物 $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) 也备受关注, 该类材料在高温时具有较大离子电导率, 但低温时离子电导率较小. 2011年, Evstigneeva等人^[63]通过固相反应法合成了系列氧化物固态电解质 $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) 并测试了其室温离子电导率. 研究表明, 其室温离子电导率顺序为 $\text{Na}_{1.9}\text{Ni}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{TeO}_6$ ($0.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) $>$ $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ ($0.09 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) $>$ $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{TeO}_6$ ($0.063 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) $>$ $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ ($0.008 \times 10^{-3} \sim 0.034 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). 2017年, Han课题组^[64]报道了室温离子电导率为 $0.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ (NZTO), 并通过在NZTO中掺杂少量 Ga^{3+} 的形式在层间隙产生更多的 Na^+ 空位、降低 Na^+-Na^+ 之间的库仑相互作用, 从而有效提高室温离子电导率至 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 为了深入研究NZTO的离子传输机理并改善其离子电导率, 2018年, Wu等人^[65]通过固相反应法合成了NZTO, 并在NZTO中Zn的位置掺杂2.5%的Ga, 以有效降低晶体肖特基势垒, 增加载流子的迁移率, 从而将其室温离子电导率从 $0.57 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 提升至 $0.83 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 该课题组还从晶粒及晶界传导的角度分析了钠离子的传输过程.

此外, 还有一类玻璃-陶瓷铝酸盐类NASICON型固态电解质. 该类材料气孔率低、易于控制微观结

构、高温时离子电导率大^[66,67]. 但此类材料烧结温度偏高、室温离子电导率较小. 2000年, Mouahid等人^[68]制备了NASICON型固态电解质 $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$), 其形态为多晶粉末, 系 $R-3c$ 空群. 结构中, Ti/Al原子随意分布在八面体框架内. 通过测试其电化学性质表明, 其离子电导率随 x 的增加而增大, 其最大离子电导率接近 $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (200°C). 2009年, Zhang等人^[69]通过热处理方法合成了系列铝硅酸盐类固态电解质 $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0.3 \leq x \leq 1.0$), 并研究了它们的结构及电化学性质. 研究表明, 所有结构与 $\text{NaGe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 属于同一晶型, 且当 $x=0.8$ 时, 此类材料给出最大的离子电导率(300°C , $3.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). 2018年, Bradtmüller等人^[70]详细报道了此类材料的结构演变过程. 2019年, Ortiz-Mosquera等人^[71]研究了 $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 等材料的微观结构、稳定性及离子电导率. 研究表明, 随着 x 的增大, Na^+ 的数量不断增加, 且单个原胞的体积不断增大, 为 Na^+ 提供了更宽的传输通道, 从而增大了材料的离子电导率.

NASICON型固态电解质虽然报道较多, 但由其组成的固态钠电池中电极与电解质之间因固-固接触产生的阻抗较大, 导致电池性能不佳. 有两种方法可以缓解此类现象: 一是将电极材料的尺寸降低至纳米级, 可有效释放电极在循环过程中产生的内部应力; 二是在电极表面包覆碳材料或其他高离子电导率的非晶相缓冲层, 也可缓解体积变化和应力集中而产生的表面裂纹或粉末化现象的发生^[72,73]. 此外, 为缓解固-固界面阻抗、提升离子电导率, Zhang等人^[60]尝试在正极一侧滴加离子液体, 以提高界面动力学性能, 实验取得良好效果, 该电池在循环10000周后, 容量几乎无衰减.

4.3 硫化物钠离子固态电解质

硫化物固态电解质具有较高的离子电导率和较低的晶界阻抗, 受到人们的关注. 硫化物钠离子导体材料主要分为晶态、玻璃态及玻璃-陶瓷类^[74,75].

立方相的 Na_3PS_4 是最受关注的晶态硫化物钠离子导体之一, 1992年, Jansen和Henseler^[75]报道了四方相的 Na_3PS_4 单晶, 该晶体由固相法合成, 在 50°C 下的电导率为 $4.17 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 且立方相的 Na_3PS_4 的电导率高于四方相结构. 2012年, Hayashi等人^[76]报道了立方相的 Na_3PS_4 固态电解质, 该材料在室温下的离子离域活

化能为0.28 eV, 电导率为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。2015年, Zhang等人^[77]用Se取代S制备了 Na_3PSe_4 , 使得电解质的离子离域活化能降低至0.21 eV, 室温下的离子电导率增加至 $1.16 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。一些科研工作者采用理论方法预测了在 Na_3PS_4 中掺杂异价离子(Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+})^[78]及引入Na空位后^[79]对材料的结构及电导率的影响。2016年, Banerjee等人^[80]报道了用Se替代S, 用Sb替代P^[77], 即 Na_3SbS_4 , 该电解质材料可有效降低离子离域活化能至0.22 eV, 提高材料的离子电导率至 $1.05 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (室温)。2017年, Yu等人^[81]报道了 $\text{Na}_3\text{-P}_{0.62}\text{As}_{0.38}$ 固态电解质, 其离子活化能为0.26 eV, 离子电导率为 $1.46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (室温), 详细数据如图3所示。

硫化物玻璃及玻璃-陶瓷类材料主要有 $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ^[82-84], $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2\text{-SiS}_2$ ^[83], $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ^[85]等体系。Hayashi等人^[76]对玻璃态或玻璃-陶瓷类的 Na_3PS_4 进行了系统的研究。一般情况下, Na的玻璃-陶瓷要比其相应的晶态或玻璃态材料的电导率高, 如 Na_3PS_4 的电导率比其晶态及玻璃态高1~2个数量级。2012年, Hayashi等人^[76]制备了 Na_3PS_4 玻璃-陶瓷, 其材料经优化处理后可达 $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率。2012年, Tanibata等人^[86,87]基于 Na_3PS_4 结构, 用Si替代P得到 $(1-x)\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{Na}_4\text{SiS}_4$ 的固溶体, 当 $x=0.06$ 时, 材料的电导率最大。

2017年, Zhang等人^[88]报道了三维结构的 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{-PS}_{12}$ 电解质, 其室温电导率为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。该课题组通过单晶衍射仪结合从头算分子动力学的研究表

明, 晶体中 Na^+ 占据八面体位置, 且其沿着部分空位交叉点连接的等能Na-S八面体的三维传输通道进行传输。

由于合成硫化物的温度不太高, 可极大地减小晶界阻抗, 使其更适合应用于室温固态钠电池。然而, 含碱金属的晶态硫化物易吸水, 放出有毒的硫化氢气体。因此, 其制备过程需在惰性气体保护下进行^[89]。目前, 主要通过在电解质中掺杂金属元素以提升材料对水分的稳定性。2017年, Yu等人^[81]通过As掺杂 Na_3PS_4 得到 $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$, 掺杂后的固态电解质离子电导率明显提高(室温下 $1.46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)且对水分的稳定性得到明显改善, 这是由于As具有弱的膨胀性, 且与S具有较强的相互作用, 削弱了Na-S键, 降低了 Na^+ 的束缚。

基于锂离子电池硫化物固态电解质对水分稳定性的研究较为系统^[90], 值得借鉴。2013年, Ohtomo等人^[91]通过研究 $\text{Li}_2\text{SLi}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 发现, 硫化物固态电解质产生 H_2S 的本质原因是结构中存在 Li_2S , 可通过掺杂一种与硫化氢反应过程吉布斯自由能变化值为负的金属氧化物, 以减少硫化氢的释放量。同年, Hayashi等人^[92]发现 Bi_2O_3 是吸收 H_2S 的最好的物质。此外, 在2011年, Muramatsu等人^[93]发现 PS_4^{3-} 不易被大气中的 H_2O 分子水解, 可较好地保持硫化物固态电解质在空气中的稳定性。基于此, 2016年, Xu研究组^[94]为了保持合成材料对空气及水分的稳定性同时提高 Li_3PS_4 的离子电导率, 该研究组以 Li_3PS_4 为前驱体, 通过机械球磨与后续热处理两步法在 Li_3PS_4 中掺杂适量的 P_2O_5 以降低材料对 Li^+ 的陷阱作用, 所得材料 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5(x=1)$ 的 Li^+ 活化能有效降低至 28.7 kJ mol^{-1} , 270°C 时 Li^+ 电导率有效提高至 $8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。接着, 2018年, Xu研究组^[95]通过高能球磨及后续热处理法, 同时将 Sb^{5+} 和 O^{2-} 引入到 Li_3PS_4 的结构之中, 所得材料 $\text{Li}_3\text{P}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{-S}_{3.95}\text{O}_{0.05}$ 不仅在空气中保持稳定, 也使其离子电导率提高至 $1.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。

因此, 改善硫化物固态电解质的合成条件, 提高其在空气中的稳定性是推广应用的关键点。

4.4 反钙钛矿型固态电解质

反钙钛矿结构与钙钛矿晶体结构相似, 两者的差别在于重金属元素的位置与非金属元素的位置互换。目前发现的反钙钛矿结构的晶体非常少, 主要包括锰基材料(AXMn_3 , $\text{A}=\text{Al, Ga, In, Sn, Zn}$, $\text{X}=\text{C, N}$), 镍基

图3 (网络版彩图) Na_3PS_4 ^[76], Na_3PSe_4 ^[77], Na_3SbS_4 ^[80], $\text{Na}_3\text{-P}_{0.62}\text{As}_{0.38}$ ^[81]等材料的离子电导率及离域活化能对比图

Figure 3 (Color online) Ionic conductivities and activation energies of Na_3PS_4 ^[76], Na_3PSe_4 ^[77], Na_3SbS_4 ^[80], and $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}$ ^[81].

材料(AXNi_3 , $\text{A}=\text{Al, Ga, Zn, Cd, Mg}$, $\text{X}=\text{C, B, N}$), 铬基材料(ANCr_3 , $\text{A}=\text{Ga, Sn}$), 锂基材料(LiOX , $\text{X}=\text{F, Cl, Br}$), 钠基材料(Na_3OCl , Na_3OBr , Na_4OI_2)等. 反钙钛矿型固态电解质能够容纳大量移动的阳离子, 因此, 其在室温条件下具有较高的离子电导率(大于 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). 此外, 其较低价格的原材料, 较宽的电压平台等优点而受到关注^[96-99]. 应用于钠离子电池电解质材料的主要为钠基反钙钛矿类材料. 早在1989年, Hippler等人^[96]就报道了 Na_3OCl 的结构参数. 2016年, Nguyen等人^[97]通过固相反应法制备了 Na_3OBr , 并在理论及实验上分析了 Na_3OBr 结构的特点及性质, 图4给出了 Na_3OBr 的立体结构图. 同年, Zhu等人^[98]通过固相反应法制备了反钙钛矿结构的 Na_3OBr 和 Na_4OI_2 , 并通过原位中子衍射法分析了 Na^+ 在这两种材料中的传输机理. 研究表明, 在立方相的 Na_3OBr 及层状的 Na_4OI_2 结构中, Na^+ 的传输发生在 NaO_6 八面体结构中最近的 Na^+ 之间, 且 Na_4OI_2 结构中的 I^- 为 Na^+ 在八面体之间的传输架起了桥梁. 2017年, Lv等人^[99]通过第一性原理的方法分析了 Na_3OBr 材料的电学、弹性、晶格动力学、热传导等性质. 计算结果表明, Na_3OBr 为直接带隙晶体, 且为弹性各向异性材料.

然而, 反钙钛矿结构材料较少, 且原始的反钙钛矿材料的结构较致密, 很难为 Na^+ 的传输提供通道. 可通过加热、掺杂的形式使材料中形成缺陷, 以提高材料的离子电导率.

4.5 硼氢化合物固态电解质

近年来, 硼氢化合物固态电解质进入公众视野, 主要涉及 $(\text{BH}_4)^-$ ^[100], $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ ^[101,102], $(\text{AlH}_6)^{3+}$ ^[103], $(\text{NH}_2)^-$ ^[104]和 $(\text{NH})^{2-}$ ^[105]等, 其中基于 LiBH_4 的固态电解质具有较宽的电化学工作窗口, 且与电极的兼容性较好, 但其室温的离子电导率较低($<1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)^[106,107].

2012年, Matsuo等人^[108]报道了 $\text{Na}(\text{BH}_4)\text{-Na}(\text{NH}_2)\text{-NaI}$ 体系的结构及钠离子导电性能. $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{-Na}(\text{NH}_2)_{0.5}$ 化合物在300 K时表现出 $2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 的最优离子电导率, 这是由于 Na^+ 位点具有空位的特殊反钙钛矿结构. 此外, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{-Na}(\text{NH}_2)_{0.5}$ 化合物显示出较好的电化学稳定性(6 V vs. Na^+/Na). 2014年, Udovic课题组^[109]报道了含 $(\text{B}_{10}\text{H}_{10})^{2-}$ 结构的椭圆形的 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 固态电解质, 该材料在360 K以上呈现富含 Na^+ 空位亚晶格的不规则面心立方结构, 该结构因

图4 (网络版彩图) Na_3OBr 的立体结构图^[97]

Figure 4 (Color online) Stereo structure of Na_3OBr [97].

$(\text{B}_{10}\text{H}_{10})^{2-}$ 为 Na^+ 提供了宽敞的通道而易于 Na^+ 的流动, 因此其在383 K时可表现出 $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子电导率. 2017年, Duchêne等人^[110]报道了硼氢化物 $\text{Na}_2\text{-(B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, 该材料在20℃的离子电导率达 $0.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 同年, Lu和Ciucci^[111]通过第一性原理的方法研究了基于Li, Na, Ca及Mg的硼氢化物的电化学稳定性、界面及力学性质. 研究表明, 基于Li及Na的硼氢化合物在高电压下不稳定、易分解, 但分解产物 $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ 具有较宽的电化学窗口能抑制电解质的进一步分解.

基于 LiBH_4 固态电解质, 研究者们提出可以通过卤素离子部分取代 $(\text{BH}_4)^-$ 及纳米限域方法来改善其离子电导率, 通过此方法得到的 $\text{Li}_4(\text{BH}_4)\text{I@SBA-15}$ 的离子电导率在35℃时可达 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ^[112].

4.6 聚合物固态电解质

聚合物固态电解质(solid polymer electrolyte, SPE)具有柔韧性好、质量轻、容易加工等优点. 良好的柔性可以使SPE与电极之间形成良好的物理接触及承受电极材料在充放电过程中的体积伸缩; 容易加工有利于SPE的大规模生产. SPE主要由聚合物基体、盐、无机功能填料等组成. 常用的聚合物基体有聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等. 目前, 国内外对应用于钠离子电池的SPE研究较锂离子电池少, 且其原理及研究方法主要源于锂离子电池.

PEO基SPE具有质量轻、黏弹性好、易成膜、化学稳定性好、电化学窗口宽等优点, 是目前SPE中研

究最多的固态电解质材料^[22,113,114]。在钠(锂)离子电池中, $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ 在PEO中的传输主要发生在无定形区域, 随着PEO链段的蠕动, $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ 与EO单体上的O不断发生络合与解离, 从而实现 $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$ 的迁移。然而, PEO只有在无定形态下才具有较高的离子电导率, 其室温下处于结晶状态, 由于存在结晶态的EO链段, 分子的蠕动受到限制, 导致离子迁移困难、电导率低^[113]。因此, 后续对PEO性能改进主要体现在降低其结晶度方面。目前常用的方法有共混、交联、添加无机纳米颗粒、与陶瓷电解质复合等方法^[114]。

1988年, West等人^[115]报道了将PEO基固态电解质应用于钠离子电池中, 他们将 NaClO_4 与PEO组合, 测试了PEO/ NaClO_4 体系的电导率, 发现当EO: Na^+ 的物质的量之比为12:1时, 体系具有最高电导率, 且60℃以下为 $3.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 。后续有研究者研究了PEO/ NaPF_6 , PEO/ NaCF_3SO_3 , PEO/ NaFSI , PEO/ NaTFSI 体系^[116~118]。此外, 单离子导体聚合物电解质是增强SPE离子传输能力的一种新兴的发展方向, 其作用机理是将阴离子固定在聚合物基体链上, 抑制极化中心的形成, 从而有助于阳离子的移动。此外, 在钠离子固态聚合物电解质中混入纤维素可以有效提升电解质膜的力学性能^[119]。聚偏二氟乙烯衍生物(PVdF-HFP)具有半晶型结构, 被广泛用于玻璃纤维(glass fiber, GF)和非纺织纤维材料中, 共同组成固态电解质材料。该材料能够被制成含有无定型孔的膜, 这些孔可以有效承载液态电解质, 在140℃以下还能阻止液体泄露^[120~124]。然而, 传统的GF/PVdF-HFP电解质中的孔的尺寸不利于 Na^+ 的传输, 表现出较差的离子电导率。2017年, Park研究组^[124]通过非溶剂诱导相分离的方法制备了可控孔结构的凝结聚合物电解质GF/SGPE, 其电化学阻抗图谱如图5所示, 该材料在电化学稳定性、孔隙率、透气率、电化学性能方面表现出优异的性能。

5 总结

由于金属锂资源紧缺且价格不断攀升, 作为其重要替代品的钠离子电池因钠源丰富、成本较低而受到科研工作者的广泛关注。在钠离子电池中, 电解质作为其重要组成部分, 起着平衡及传输电荷的作用, 其通过各组分的前线轨道能量决定了电池的电化学平台, 也影响着电池的热稳定性。因此, 电解质材料的稳定性

图5 (网络版彩图)GF, GF/PVdF-HFP, GF/SGPE等材料的电化学阻抗图谱^[124]

Figure 5 (Color online) EIS data for cells using GF, GF/PVdF-HFP, and GF/SGPE [124].

及离子电导率是决定其性能的关键。本文从优秀电解质应具备的特点入手, 综述了常见液态电解质及固态电解质材料的结构特点及性质。

液态电解质的离子传输性能较好, 其主要由钠盐及溶剂组成。目前, 基于碳酸酯的钠盐溶液是学术研究中性能较好的电解质溶液, 尤其是 NaPF_6 盐与EC:PC组合溶剂组成的电解质溶液, 其在电导率、稳定性、循环性等方面的性质表现出最优异的性能。然而, 易泄露、易发生副反应、腐蚀电极、安全性等问题制约着液态电解质的发展。

常见固态电解质材料主要有 $\text{Na}-\beta/\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料、NASICON型固态电解质、硫化物、反钙钛矿类材料、SPE等。 $\text{Na}-\beta/\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料主要应用于钠-硫电池及固态钠离子电池中的 $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有较高的离子电导率是固态钠电池的主流电解质材料。然而, $\text{Na}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 合成时需要1200℃~1600℃的高温烧结条件且离子电导率需要在高温条件下才表现出优异的性质, 这势必限制了它的大规模应用。NASICON型固态电解质材料具有较高的电导率、较低的膨胀系数、适合在高温下工作等优点, 其结构通式为 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, 结构为 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的离子电导率最高, 室温下可达 $6.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 。NASICON型固态电解质虽然报道较多, 但由其组成的固态钠电池中电极与电解质之间因固-固接触产生的阻抗较大, 导致电池性能不佳。可通过在 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 的结构上, 掺杂Nd, Nb, Yb, Hf, La,

Sc等元素进行结构改性, 或通过原位复合的方式引入第三方阳离子、调节晶界组成来提高电导率; 也可通过在正极一侧滴加离子液体的方式缓解固-固界面阻抗, 以提升离子电导率. 硫化物固态电解质具有较高的离子电导率和较低的晶界阻抗, 其主流结构为立方相的 Na_3PS_4 , 其在室温下的离子电导率可达 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. 然而, 含碱金属的晶态硫化物易吸水, 在空气中不稳定. 因此, 可通过用P及S同主族元素取代的方式来提升材料稳定性和离子电导率. 反钙钛矿类材料具有价格低廉且电压平台较宽的优点, 作为固态电解质研究较多的为 Na_3OCl 及 Na_3OBr 两种材料. 然而, 原始的反钙钛矿材料的结构较致密, 很难为 Na^+ 的传输提供通道. 可通过改变合成条件, 如加热、掺杂的方法在材料中形成缺陷, 以提高材料的离子电导率. SPE具有柔韧性好、质量轻、容易加工等优点, 主要由聚合物基体、盐、无机功能填料等组成. 常用的聚合物基体有PEO, PVA, PVP, PAN, PMMA等. PEO基SPE质量轻、黏弹性好、易成膜、化学稳定性好、电化学窗口宽等优点, 是目前SPE中研究最多的固态电解质材料. 然而, PEO只有在无定形状态下才

具有较高的离子电导率, 其室温下处于结晶状态, 由于存在结晶态的EO链段, 分子的蠕动受到限制, 导致离子迁移困难、电导率低. 可以通过共混、交联、添加无机纳米颗粒、与陶瓷电解质复合等方法控制PEO材料的孔径、透气性、结晶度、电导率、机械强度等性质, 以改善材料的性能.

相比于液态电解质, 固态电解质在机械性能及安全性方面有着较大优势. 然而, 固态电解质与电极之间的界面润湿性较差, 易形成较大接触电阻. 有两种方法可以缓解此类现象: 一是将电极材料的尺寸降低至纳米级, 则可有效释放电极在循环过程中产生的内部应力; 二是在电极表面包覆碳材料或其他高离子电导率的非晶相缓冲层, 也可缓解体积变化和应力集中而导致的表面裂纹或粉末化现象的发生.

未来钠离子固态电解质的发展将是主流趋势, 然而探究温和的合成条件、寻找价廉环保的原料及匹配的电极材料、提升材料在空气中的稳定性及离子电导率、增大电极与电解质之间的润湿性、提升材料的力学性能及电池的循环利用等方面仍需科研工作者的共同努力.

参考文献

- 1 Mou C F, Wang L M, Qu Q S, et al. Review of emission reduction research on major new energy generation (in Chinese). *Resour Sci*, 2017, 39: 2323–2334 [牟初夫, 王礼茂, 屈秋实, 等. 主要新能源发电替代减排的研究综述. *资源科学*, 2017, 39: 2323–2334]
- 2 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334: 928–935
- 3 Pan H, Hu Y S, Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2338–2360
- 4 Nishi Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J Power Sources*, 2001, 100: 101–106
- 5 Tarascon J M. Is lithium the new gold? *Nat Chem*, 2010, 2: 510
- 6 Whittingham M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, 192: 1126–1127
- 7 Chagnes A, Pospiech B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013, 88: 1191–1199
- 8 Aral H, Vecchio-Sadus A. Toxicity of lithium to humans and the environment—A literature review. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2008, 70: 349–356
- 9 Komaba S, Takei C, Nakayama T, et al. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 . *Electrochem Commun*, 2010, 12: 355–358
- 10 Okoshi M, Yamada Y, Yamada A, et al. Theoretical analysis on de-solvation of lithium, sodium, and magnesium cations to organic electrolyte solvents. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A2160–A2165
- 11 Kundu D, Talaie E, Duffort V, et al. The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3431–3448
- 12 Janek J, Zeier W G. A solid future for battery development. *Nat Energy*, 2016, 1: 16141
- 13 Duchêne L, Kühnel R S, Stilp E, et al. A stable 3 V all-solid-state sodium-ion battery based on a *closo*-borate electrolyte. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2609–2615

- 14 Zhang H, Qin B, Buchholz D, et al. High-efficiency sodium-ion battery based on NASICON electrodes with high power and long lifespan. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 6425–6432
- 15 Matios E, Wang H, Wang C, et al. Graphene regulated ceramic electrolyte for solid-state sodium metal battery with superior electrochemical stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5064–5072
- 16 Parant J P, Olazcuaga R, Devalette M, et al. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *J Solid State Chem*, 1971, 3: 1–11
- 17 Whittingham M S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Prog Solid State Chem*, 1978, 12: 41–99
- 18 Nagelberg A S, Worrell W L. A thermodynamic study of sodium-intercalated TaS_2 and TiS_2 . *J Solid State Chem*, 1979, 29: 345–354
- 19 Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- 20 Adelhelm P, Hartmann P, Bender C L, et al. From lithium to sodium: Cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilstein J Nanotechnol*, 2015, 6: 1016–1055
- 21 Liu L L, Qi X G, Shao Y J, et al. Research progress on sodium ion solid-state electrolytes (in Chinese). *Energy Storage Sci Tech*, 2017, 6: 961–980 [刘丽露, 戚兴国, 邵元骏, 等. 钠离子固体电解质材料研究进展. *储能科学与技术*, 2017, 6: 961–980]
- 22 Che H, Chen S, Xie Y, et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1075–1101
- 23 Fan L, Wei S, Li S, et al. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1702657
- 24 Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. Sodium-ion batteries: Present and future. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3529–3614
- 25 Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 247–254
- 26 Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem Rev*, 2014, 114: 11503–11618
- 27 Braconnier J J, Delmas C, Fouassier C, et al. Comportement electrochimique des phases Na_xCoO_2 . *Mater Res Bull*, 1980, 15: 1797–1804
- 28 Stevens D A, Dahn J R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1271–1273
- 29 Alcantara R, Lavela P, Ortiz G F, et al. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: A222
- 30 Komaba S, Murata W, Ishikawa T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3859–3867
- 31 Ponrouch A, Marchante E, Courty M, et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8572–8583
- 32 Jian Z, Han W, Lu X, et al. Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 156–160
- 33 Eshetu G G, Grugeon S, Kim H, et al. Comprehensive insights into the reactivity of electrolytes based on sodium ions. *ChemSusChem*, 2016, 9: 462–471
- 34 Zhang X, Wang X, Liu S, et al. A novel PMA/PEG-based composite polymer electrolyte for all-solid-state sodium ion batteries. *Nano Res*, 2018, 11: 6244–6251
- 35 Ponrouch A, Monti D, Boschini A, et al. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22–42
- 36 Xu K, von Cresce A. Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 9849
- 37 Fan L, Zhuang H L, Gao L, et al. Regulating Li deposition at artificial solid electrolyte interphases. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 3483–3492
- 38 Stramare S, Thangadurai V, Weppner W. Lithium lanthanum titanates: A review. *Chem Mater*, 2003, 15: 3974–3990
- 39 Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ion*, 2009, 180: 911–916
- 40 Quartarone E, Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2525–2540
- 41 Ren Y, Chen K, Chen R, et al. Oxide electrolytes for lithium batteries. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98: 3603–3623
- 42 Uddin M J, Cho S J. Reassessing the bulk ionic conductivity of solid-state electrolytes. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 1458–1462
- 43 Zhang G, Wen Z, Wu X, et al. Sol-gel synthesis of Mg^{2+} stabilized $\text{Na-}\beta''/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid electrolyte for sodium anode battery. *J Alloys Compd*, 2014, 613: 80–86
- 44 Oshima T, Kajita M, Okuno A. Development of sodium-sulfur batteries. *Int J Appl Ceramic Tech*, 2004, 1: 269–276

- 45 Wei T, Gong Y, Zhao X, et al. An all-ceramic solid-state rechargeable Na^+ -battery operated at intermediate temperatures. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5380–5384
- 46 Butee S P, Kambale K R, Firodiya M. Electrical properties of sodium beta-alumina ceramics synthesized by citrate sol-gel route using glycerine. *Process Appl Ceram*, 2016, 10: 67–72
- 47 Liu L, Qi X, Ma Q, et al. Toothpaste-like electrode: A novel approach to optimize the interface for solid-state sodium-ion batteries with ultralong cycle life. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 32631–32636
- 48 Wu C, Kopold P, Ding Y L, et al. Synthesizing porous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles embedded in 3D graphene networks for high-rate and long cycle-life sodium electrodes. *ACS Nano*, 2015, 9: 6610–6618
- 49 Park H, Kang B. Electrical property of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) as solid-electrolyte for Na/S battery. In: 226th Meeting of the Electrochemical Society. Cancun, 2014
- 50 Schmid H, Dejonghe L C, Cameron C. Chemical stability of NASICON. *Solid State Ion*, 1982, 6: 57–63
- 51 Hashimoto T, Hayashi K. Aqueous and nonaqueous sodium-air cells with nanoporous gold cathode. *Electrochim Acta*, 2015, 182: 809–814
- 52 Hayashi K, Shima K, Sugiyama F. A mixed aqueous/aprotic sodium/air cell using a NASICON ceramic separator. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A1467–A1472
- 53 Goodenough J B, Hong H Y P, Kafalas J A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Mater Res Bull*, 1976, 11: 203–220
- 54 Hong H Y P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mater Res Bull*, 1976, 11: 173–182
- 55 Gao H, Xin S, Xue L, et al. Stabilizing a high-energy-density rechargeable sodium battery with a solid electrolyte. *Chem*, 2018, 4: 833–844
- 56 Wang W, Wang S, Rao L, et al. Study of $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ fast ion conductors. *Solid State Ion*, 1988, 28-30: 424–426
- 57 Wang W, Li D, Zhao J. Solid phase synthesis and characterization of $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_{0.8y}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ system. *Solid State Ion*, 1992, 51: 97–100
- 58 Lin Z X, Tian S B. Phase relationship and electrical conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ system. *Solid State Ion*, 1983, 9-10: 809–811
- 59 Cava R J, Vogel E M, Johnson D W. Effect of homovalent framework cation substitutions on the sodium ion conductivity in $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *J Am Ceramic Soc*, 1982, 65: c157–c159
- 60 Zhang Z, Zhang Q, Shi J, et al. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Adv Energy Mater*, 2016, 7: 1601196
- 61 Ma Q, Guin M, Naqash S, et al. Scandium-substituted $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors. *Chem Mater*, 2016, 28: 4821–4828
- 62 Bohnke O, Ronchetti S, Mazza D. Conductivity measurements on nasicon and nasicon-modified materials. *Solid State Ion*, 1999, 122: 127–136
- 63 Evstigneeva M A, Nalbandyan V B, Petrenko A A, et al. A new family of fast sodium ion conductors: $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (M=Ni, Co, Zn, Mg). *Chem Mater*, 2011, 23: 1174–1181
- 64 Li Y, Deng Z, Peng J, et al. A P2-type layered superionic conductor Ga-doped $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ for all-solid-state sodium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2018, 24: 1057–1061
- 65 Wu J F, Wang Q, Guo X. Sodium-ion conduction in $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ solid electrolytes. *J Power Sources*, 2018, 402: 513–518
- 66 Cruz A M, Ferreira E B, Rodrigues A C M. Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic. *J Non-Crystalline Solids*, 2009, 355: 2295–2301
- 67 Narváez-Semanate J L, Rodrigues A C M. Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics. *Solid State Ion*, 2010, 181: 1197–1204
- 68 Mouahid F E, Bettach M, Zahir M, et al. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$) NASICON series. *J Mater Chem*, 2000, 10: 2748–2757
- 69 Zhang Q, Wen Z, Liu Y, et al. Na^+ ion conductors of glass-ceramics in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0.3 \leq x \leq 1.0$). *J Alloys Compd*, 2009, 479: 494–499
- 70 Bradtmüller H, Nieto-Muñoz A M, Ortiz-Mosquera J F, et al. Glass-to-crystal transition in the NASICON glass-ceramic system $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M=Ge, Ti). *J Non-Crystalline Solids*, 2018, 489: 91–101
- 71 Ortiz-Mosquera J F, Nieto-Muñoz A M, Rodrigues A C M. Precursor glass stability, microstructure and ionic conductivity of glass-ceramics from the $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON series. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 513: 36–43
- 72 Yao X, Huang B, Yin J, et al. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. *Chin Phys B*, 2016, 25: 018802

- 73 Gao J, Zhao Y S, Shi S Q, et al. Lithium-ion transport in inorganic solid state electrolyte. *Chin Phys B*, 2016, 25: 018211
- 74 Tatsumisago M, Nagao M, Hayashi A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J Asian Ceramic Societies*, 2013, 1: 17–25
- 75 Jansen M, Henseler U. Synthesis, structure determination, and ionic conductivity of sodium tetrathiosphosphate. *J Solid State Chem*, 1992, 99: 110–119
- 76 Hayashi A, Noi K, Sakuda A, et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat Commun*, 2012, 3: 856
- 77 Zhang L, Yang K, Mi J, et al. Na_3PSe_4 : A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501294
- 78 Zhu Z, Chu I H, Deng Z, et al. Role of Na^+ interstitials and dopants in enhancing the Na^+ conductivity of the cubic Na_3PS_4 superionic conductor. *Chem Mater*, 2015, 27: 8318–8325
- 79 de Klerk N J J, Wagemaker M. Diffusion mechanism of the sodium-ion solid electrolyte Na_3PS_4 and potential improvements of halogen doping. *Chem Mater*, 2016, 28: 3122–3130
- 80 Banerjee A, Park K H, Heo J W, et al. Na_3SbS_4 : A solution processable sodium superionic conductor for all-solid-state sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9634–9638
- 81 Yu Z, Shang S L, Seo J H, et al. Exceptionally high ionic conductivity in $\text{Na}_3\text{P}_{0.62}\text{As}_{0.38}\text{S}_4$ with improved moisture stability for solid-state sodium-ion batteries. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605561
- 82 Berbano S S, Seo I, Bischoff C M, et al. Formation and structure of $\text{Na}_2\text{S}+\text{P}_2\text{S}_5$ amorphous materials prepared by melt-quenching and mechanical milling. *J Non-Crystalline Solids*, 2012, 358: 93–98
- 83 Ribes M, Barrau B, Souquet J L. Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in $\text{Na}_2\text{S}-\text{XS}_2$ (X: Si, Ge), $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ and $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ systems. *J Non-Crystalline Solids*, 1980, 38–39: 271–276
- 84 Susman S, Boehm L, Volin K J, et al. A new method for the preparation of fast-conducting, reactive glass systems. *Solid State Ion*, 1981, 5: 667–669
- 85 Yao W, Martin S. Ionic conductivity of glasses in the $\text{MI}+\text{M}_2\text{S}+(0.1\text{Ga}_2\text{S}_3+0.9\text{GeS}_2)$ system (M=Li, Na, K and Cs). *Solid State Ion*, 2008, 178: 1777–1784
- 86 Tanibata N, Noi K, Hayashi A, et al. X-ray crystal structure analysis of sodium-ion conductivity in $94\text{Na}_3\text{PS}_4\cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ glass-ceramic electrolytes. *ChemElectroChem*, 2014, 1: 1130–1132
- 87 Tanibata N, Noi K, Hayashi A, et al. Preparation and characterization of highly sodium ion conducting $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-Na}_4\text{SiS}_4$ solid electrolytes. *RSC Adv*, 2014, 4: 17120–17123
- 88 Zhang Z, Ramos E, Lalère F, et al. $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$: A new solid state sodium superionic conductor. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 87–93
- 89 Cao C, Li Z B, Wang X L, et al. Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries. *Front Energy Res*, 2014, 2: 1–10
- 90 Chen S, Xie D, Liu G, et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application. *Energy Storage Mater*, 2018, 14: 58–74
- 91 Ohtomo T, Hayashi A, Tatsumisago M, et al. Characteristics of the $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses synthesized by the two-step mechanical milling. *J Non-Crystalline Solids*, 2013, 364: 57–61
- 92 Hayashi A, Muramatsu H, Ohtomo T, et al. Improvement of chemical stability of Li_3PS_4 glass electrolytes by adding M_xO_y (M=Fe, Zn, and Bi) nanoparticles. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6320–6326
- 93 Muramatsu H, Hayashi A, Ohtomo T, et al. Structural change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ion*, 2011, 182: 116–119
- 94 Tao Y, Chen S, Liu D, et al. Lithium superionic conducting oxysulfide solid electrolyte with excellent stability against lithium metal for all-solid-state cells. *J Electrochem Soc*, 2014, 163: A96–A101
- 95 Xie D, Chen S, Zhang Z, et al. High ion conductive Sb_2O_5 -doped $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ with excellent stability against Li for all-solid-state lithium batteries. *J Power Sources*, 2018, 389: 140–147
- 96 Hippler K, Sitta S, Vogt P, et al. Structure of Na_3OCl . *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun*, 1990, 46: 736–738
- 97 Nguyen H, Hy S, Wu E, et al. Experimental and computational evaluation of a sodium-rich anti-perovskite for solid state electrolytes. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A2165–A2171

- 98 Zhu J, Wang Y, Li S, et al. Sodium ion transport mechanisms in antiperovskite electrolytes Na_3OBr and Na_4OI_2 : An *in situ* neutron diffraction study. *Inorg Chem*, 2016, 55: 5993–5998
- 99 Lv Z L, Cui H L, Wang H, et al. Electronic, elastic, lattice dynamic and thermal conductivity properties of Na_3OBr via first principles. *Phys Status Solidi B*, 2017, 254: 1700089
- 100 Matsuo M, Nakamori Y, Orimo S I, et al. Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 224103
- 101 Teprovich J A, Colón-Mercado H, Washington II A L, et al. Bi-functional $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ for energy storage and conversion applications: Solid-state electrolyte and luminescent down-conversion dye. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 22853–22859
- 102 Kim S, Toyama N, Oguchi H, et al. Fast lithium-ion conduction in atom-deficient *closo*-type complex hydride solid electrolytes. *Chem Mater*, 2018, 30: 386–391
- 103 Oguchi H, Matsuo M, Sato T, et al. Lithium-ion conduction in complex hydrides LiAlH_4 and Li_3AlH_6 . *J Appl Phys*, 2010, 107: 096104
- 104 Matsuo M, Remhof A, Martelli P, et al. Complex hydrides with $(\text{BH}_4)^-$ and $(\text{NH}_2)^-$ anions as new lithium fast-ion conductors. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16389–16391
- 105 Wang H, Cao H, Zhang W, et al. $\text{Li}_2\text{NH-LiBH}_4$: A complex hydride with near ambient hydrogen adsorption and fast lithium ion conduction. *Chem Eur J*, 2018, 24: 1342–1347
- 106 Matsuo M, Orimo S I. Lithium fast-ionic conduction in complex hydrides: Review and prospects. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 161–172
- 107 Takahashi K, Hattori K, Yamazaki T, et al. All-solid-state lithium battery with LiBH_4 solid electrolyte. *J Power Sources*, 2013, 226: 61–64
- 108 Matsuo M, Kuromoto S, Sato T, et al. Sodium ionic conduction in complex hydrides with $[\text{BH}_4]^-$ and $[\text{NH}_2]^-$ anions. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 203904
- 109 Udovic T J, Matsuo M, Tang W S, et al. Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-*closo*-decaborate. *Adv Mater*, 2014, 26: 7622–7626
- 110 Duchêne L, Kühnel R S, Rentsch D, et al. A highly stable sodium solid-state electrolyte based on a dodeca/deca-borate equimolar mixture. *Chem Commun*, 2017, 53: 4195–4198
- 111 Lu Z, Ciucci F. Metal borohydrides as electrolytes for solid-state Li, Na, Mg, and Ca batteries: A first-principles study. *Chem Mater*, 2017, 29: 9308–9319
- 112 Lu F, Pang Y, Zhu M, et al. A high-performance Li-B-H electrolyte for all-solid-state Li batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1809219
- 113 Jannasch P. Synthesis of novel aggregating comb-shaped polyethers for use as polymer electrolytes. *Macromolecules*, 2000, 33: 8604–8610
- 114 Du A B, Chai J C, Zhang J J, et al. All-solid-state lithium-ion batteries based on polymer electrolytes: State of the art, challenges and future trends (in Chinese). *Energy Storage Sci Tech*, 2016, 5: 627–648 [杜奥兵, 柴敬超, 张建军, 等. 锂电池用全固态聚合物电解质的研究进展. *储能科学与技术*, 2016, 5: 627–648]
- 115 West K, Zachau-Christiansen B, Jacobsen T, et al. Poly(ethylene oxide)-sodium perchlorate electrolytes in solid-state sodium cells. *Brit Poly J*, 1988, 20: 243–246
- 116 Hashmi S A, Chandra S. Experimental investigations on a sodium-ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaPF_6 . *Mater Sci Eng-B*, 1995, 34: 18–26
- 117 Park C W, Ryu H S, Kim K W, et al. Discharge properties of all-solid sodium-sulfur battery using poly(ethylene oxide) electrolyte. *J Power Sources*, 2007, 165: 450–454
- 118 Qi X, Ma Q, Liu L, et al. Sodium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 1741–1745
- 119 Colò F, Bella F, Nair J R, et al. Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2015, 174: 185–190
- 120 Zhu Y S, Wang F X, Liu L L, et al. Cheap glass fiber mats as a matrix of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries. *Sci Rep*, 2013, 3: 3187
- 121 Vignarooban K, Kushagra R, Elango A, et al. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 2829–2846
- 122 Stephan A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur Polymer J*, 2006, 42: 21–42
- 123 Nunes-Pereira J, Costa C M, Lanceros-Méndez S. Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future

trends. *J Power Sources*, 2015, 281: 378–398

124 Kim J I, Choi Y, Chung K Y, et al. A structurable gel-polymer electrolyte for sodium ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701768

A review on research progress in electrolytes for sodium-ion batteries

XIE XiaoHua^{1,2}, MURAYAMA Mariko², GUAN SuJun² & ZHAO XinWei²

¹ *Environmental School of Green Intelligence, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;*

² *Department of Physics, Tokyo University of Science, Tokyo 162-8601, Japan*

Recently, sodium-ion batteries have attracted great attention due to extensive sodium resources and low-cost. The sodium-ion batteries are composed of a cathode, anode, electrolyte, and current collectors. In comparison to the number of studies on electrodes, a number of studies on electrolytes have been still rare. However, the electrolytes can balance and transfer charges, so they play an important role in batteries; the energy levels of frontier molecular orbitals of electrolyte components determine the electrochemical windows and affect the thermostability of batteries. Thus, the stability and ionic conductivity of electrolytes are critical factors that define battery performances. In this paper, according to the type of electrolytes, the structural characteristics, properties, and improved methods of the common liquid and solid electrolytes are reviewed.

sodium-ion batteries, electrolytes, ionic conductivity, research progress

doi: [10.1360/SST-2019-0218](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0218)