



钠离子电池负极材料的研究进展

杨绍斌¹, 董伟², 沈丁¹, 李思南¹, 王中将¹, 张佳民¹, 孙闻¹, 张琴¹

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000;

2. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 阜新 123000)

摘要: 综述近年来国内外对于碳、合金、金属氧化物等负极材料的研究现状, 重点介绍材料的性能以及储钠机理, 探讨材料存在的主要问题和解决方法, 对负极材料的研究方向以及前景进行展望, 指出具有较大层间距和较小比表面积的碳材料是目前最有希望应用于钠离子电池的负极材料, 结构稳定性较好的钛酸盐材料是极具潜力的负极材料, 设计开发适合的离子电池自身特点的新材料是未来钠离子电池研究的重要方向。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 碳基阳极; 合金; 金属氧化物

中图分类号: O614.111

文献标志码: A

随着不可再生化石燃料的日益枯竭, 以及化石燃料燃烧带来的污染问题日益严重, 大力发展太阳能、水力、风力、波浪能、潮汐能等新能源是解决这些问题的根本途径。然而, 大部分新能源都存在间断性和随机性, 难以有效利用^[1], 因此, 开发高效便捷适合大规模储能的二次电池便成了解决这一问题的瓶颈。

锂离子电池以高能量密度、高电压、低自放电以及优异的循环性能等优势成为消费电子领域的主要储能设备^[2-5]。然而, 地球上锂资源很少, 加上锂离子电池的广泛应用, 使得锂资源更加短缺, 价格居高不下, 不适合用于大规模储能应用, 亟需开发下一代综合性能优异的储能电池体系。钠与锂属于同族元素, 和锂具有相似的物化性质, 储量丰富, 价格低廉(钠的基本原材料天然碱大约比锂的原材料碳酸锂便宜 30~40 倍), 并且其电极电位(Na^+/Na)较锂离子的(Li^+/Li)高 0.3 V, 具有更加稳定的电化学性能和安全性能^[6]。因此, 从成本、能耗、资源等角度来说, 钠离子电池在规模化储能方面具有更大的市场竞争优势。

钠离子电池的研究始于 20 世纪 70 年代末 80 年代初, 与锂离子电池同期, 随后人们把研究重点放在锂离子电池上, 如今又重新获得了人们的关注。钠离子电池和锂离子电池具有相似的结构和工作原理, 主要由正负极材料、电解液、隔膜和集流体构成。充电过程中, 在电池内部, 钠离子从正极脱出经电解液进入负极, 放电过程中, 钠离子又回到正极, 电池外部电

子通过外电路以相同的方向运动以保证整个系统的电荷平衡。在研究过的电解液中, 溶剂主要有 PC、EC、DMC、DME 和 DEC 等, 溶质主要以 NaClO_4 和 NaPF_6 为主, 这与锂离子电池基本相似。隔膜以聚合物(聚乙烯、聚丙烯等)和玻璃纤维为主。在锂离子电池中, 正极集流体一般采用铝箔, 负极采用铜箔; 而对于钠离子电池, 负极可以采用铝作为集流体以进一步降低成本, 这主要是由于铝有嵌锂活性容易导致结构破坏, 而没有嵌钠活性。

虽然钠离子电池有诸多优点, 但是钠离子半径较大, 约是锂离子半径的 1.34 倍。其需要解决的关键问题就是开发性能优越, 符合自身特点的电极材料^[7]。钠离子电池正极材料的研究主要以化合物为主, 如过渡金属氧化物^[8-9]、聚阴离子化合物^[10-12]以及它们的改性材料^[13-14]等, 本文作者课题组对这方面已经进行了详细的综述^[15]。近些年, 负极材料的研究发展迅速, 相关报道也逐年增加, 本文作者综述近年来钠离子电池负极材料研究发展中的重要成果。

1 碳负极材料

碳负极材料主要分为两大类: 石墨类(如天然石墨、石墨化碳、改性石墨)和非石墨类材料(如软碳、硬碳)。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274119)

收稿日期: 2015-07-22; **修订日期:** 2015-12-20

通信作者: 杨绍斌, 教授, 博士; 电话: 0418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

1.1 石墨类负极材料

目前锂离子电池商用负极材料主要为石墨类负极材料,它由平面六角网石墨烯组成,层间通过范德华力将石墨烯片吸引在一起。一般有两种类型,根据片层堆垛方式不同,分为六方石墨排列方式 ABABAB (2H)型和棱形石墨排列方式 ABCABC(3R),六方晶结构为每隔一层可以找到相同排列之碳层,而菱面晶结构则隔两层可以找相同排列的碳层。在碳材料中,这两种结构一般是共存的,六方石墨占的比重更大,其晶体示意图如图1所示^[16]。

石墨结晶度高,有规则的层状结构和良好的导电性,适合 Li^+ 的嵌入和脱出,并且来源广泛,价格低廉,因此成为众多研究者关注和开发的热点。其储能机理是 Li^+ 嵌入到石墨层间形成一阶石墨层间化合物 LiC_6 (理论容量为 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 实际容量已经接近理论容量的96%左右)。然而 Na^+ 在石墨中的嵌入量却很少,仅能形成 NaC_{64} 高阶化合物,容量约为 $35 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ^[17],其在石墨中的嵌入量远远小于 Li^+ 的。这主要是由于石墨层间距小(0.335 nm),不适于体积较大的 Na^+ 进行脱嵌,因此,被普遍认为不能直接作为钠离子电池负极材料使用^[18-19]。

近年来,通过一些改性手段扩大石墨层间距,使

其具备一定的容量,已取得相当的进展,并已有可行性报道。2000年,THOMAS等^[20]对一种比表面积为 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的石墨,采用先在 460°C 下真空热处理、后机械球磨的方法,使其具备一定的储钠容量。其原理主要是通过球磨方法增大石墨孔层的结构,为 Na^+ 的嵌入(或吸附)构筑活性点,提高了储钠容量。但同时由于产生更多的表面和边缘缺陷,使得比表面积过大,在形成 SEI 膜过程中造成大量的电解液分解,导致初始库伦效率很低。

WEN等^[21]通过对石墨先氧化后部分还原的方法制备了膨胀石墨负极材料,结果表明层间距为 0.43 nm 的膨胀石墨在电流密度为 20 mA/g 时的可逆容量达到 $284 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 在电流密度为 100 mA/g 时,可逆容量达到 $184 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 2000次循环以后容量保持率为 73.9%。认为这主要是膨胀石墨保留长程有序的层状结构,并扩大层间距,使得 Na^+ 能够在膨胀石墨层间可逆脱嵌。膨胀石墨的储钠机理如图2所示^[21],石墨材料层间距小, Na^+ 不能嵌入到层间; 氧化石墨材料虽然氧化石墨层间距足够 Na^+ 的嵌入,但是由于层间大量含氧官能团的阻碍,限制 Na^+ 的嵌入数量; 膨胀石墨由于具有适合的层间距和较少的含氧官能团,从而具有较大的储钠量。

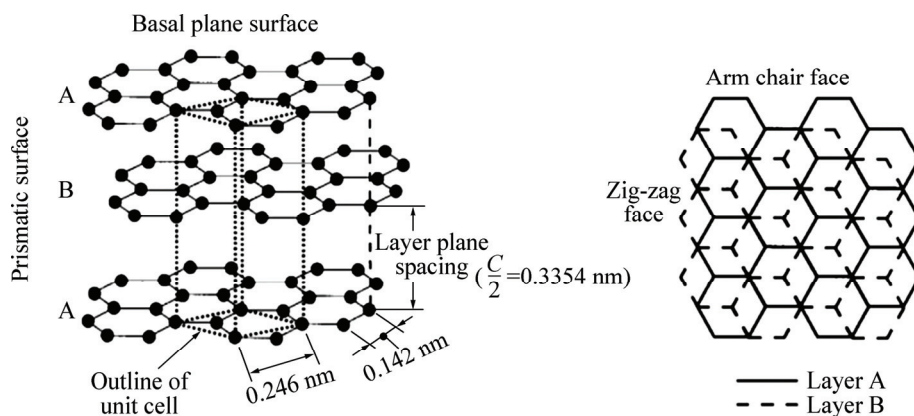


图1 六方石墨晶体示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure of hexagonal graphite^[16]

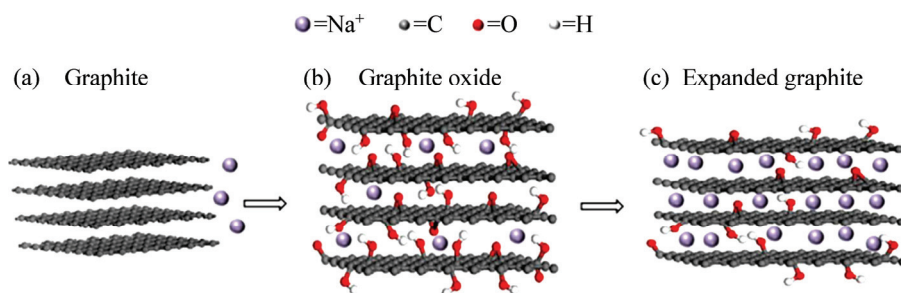


图2 石墨基储钠材料的示意图^[21]

Fig. 2 Schematic diagrams of sodium storage in graphite-based materials^[21]: (a) Graphite; (b) Graphite oxide; (c) Expand graphite

WANG 等^[22]发现, 还原氧化石墨烯(RGO)具有较高的容量和循环稳定性, 在电流密度为 40 mA/g 时, 可逆容量达到 174.3 mA·h/g, 循环 1000 次以后可逆容量仍能保持 141 mA·h/g, 电流密度为 200 mA/g 时经过 250 次循环以后可逆容量为 93.3 mA·h/g。认为这是由于 RGO 有大的层间距和无序度, 且二维的纳米薄片结构有效缩短了 Na^+ 的扩散路径造成的。

WANG 等^[23]以氧化石墨烯(GO)和吡咯为原料, 在过硫酸铵催化条件下得到含聚吡咯官能团的石墨烯片(ANPGs), 再与 KOH 混合, 在 N_2 保护下经 800 °C 热处理 2 h 得到了 2D 多孔掺杂碳材料, 电流密度为 50 mA/g 时, 可逆容量达 349.7 mA·h/g。认为 N 等杂原子的引入使材料的容量以及电导率都得到了提高。

LI 等^[24]采用氧化石墨烯和葡萄糖为前驱体来合成无定形碳/石墨烯(AC/G)纳米复合负极材料具有优异的循环稳定性和倍率性能, 电流密度为 10 A/g 时, 可逆容量达到 120 mA·h/g; 电流密度为 0.5 A/g 时, 经 2500 次循环后, 容量仍能保持 142 mA·h/g 以上, 容量保持率达到 83.5%。在 AC/G 纳米复合负极材料中, 作为支撑的无定型碳将石墨烯层间距扩大到约 100 nm, 提供了广阔的储钠空间, 其示意图如图 3 所示^[24]。

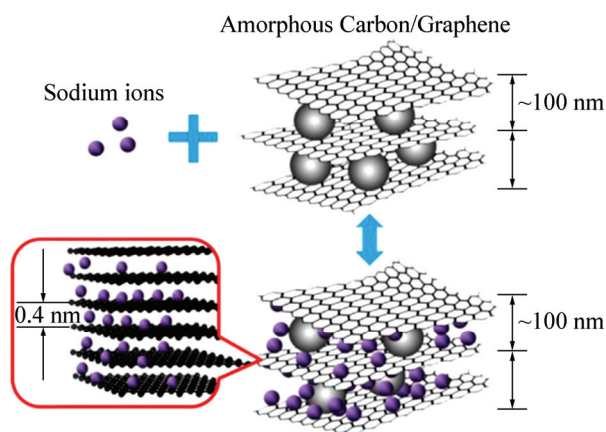


图 3 AC/G 纳米复合负极材料储钠机理示意图^[24]

Fig. 3 Schematic diagram of Na ions storage mechanisms of AC/G nanocomposite^[24]

综上所述, 石墨经改性后能够具备一定的储钠容量, 并且具有很好的循环稳定性和倍率性能, 为石墨材料在钠离子电池中的应用带来了希望。然而这些改性方法带来的一个共性问题就是比表面积大, 造成首次不可逆容量很大, 这是改性石墨材料需要解决的关键问题。本课题组相关研究^[25-26]过程中, 采用先制备石墨嵌入化合物, 再以沥青炭前驱体包覆, 最后进行碳化, 在插层量较小的情况下, 层间距达到 0.3391 nm,

同时有效降低了比表面积。预计通过这项技术更大范围的调节层间距, 同时降低材料的比表面积, 将使石墨材料在钠离子电池商业化进程中发挥重要的作用。

1.2 非石墨类碳负极材料

非石墨碳在高温下都有石墨化趋势, 根据石墨化的难易程度, 前驱体可以分为易石墨化碳(软碳)和难石墨化碳(硬碳)两类。由煤沥青、石油沥青、蒽等制得的碳属于易石墨化碳, 由纤维素、酚醛树脂、呋喃树脂等制得的碳属于难石墨化碳。非石墨类碳材料具有大的层间距和无序度, 有利于 Na^+ 的脱嵌, 是人们研究最多的一类材料^[27-31]。

ALCÁNTARA 等^[32-33]研究发现 750 °C 制备的中间相碳微球(MCMB)具有一定的嵌钠性能, 在氩气保护经 950 °C 热处理, 制备间苯二酚甲醛树脂热解碳微球(见图 4)。这种碳微球无序度高、比表面积低(3 m²/g), 可逆储钠容量达到 285 mA·h/g, 其中 0.2 V 以下, 可以获得的容量达到 247 mA·h/g。

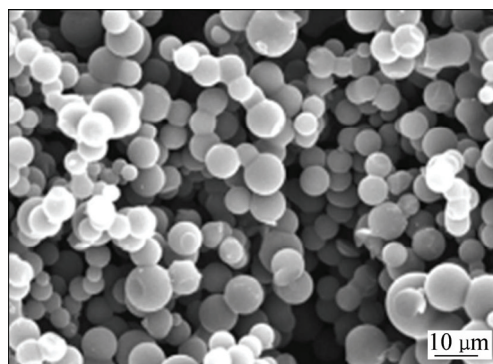


图 4 间苯二酚甲醛树脂热解碳微球的 SEM 像^[33]

Fig. 4 SEM image of carbon microspheres from resorcinol-formaldehyde^[33]

STEVENSON 等^[29]将葡萄糖经 180 °C 水热处理后, 再进行 1000 °C 热处理制备了 MCMB 负极材料, 结果表明: 其嵌钠能力接近嵌锂能力, 在 C/80 小倍率充放电时, 可逆容量为 300 mA·h/g, 但循环稳定性很差、衰减很快。其嵌锂和嵌钠模型见图 5。

KOMABA 等^[34]研究硬碳分别在 1 mol/L 的 NaClO_4 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸丁酯(BC) 3 种电解液中的充放电性能(见图 6)。电流密度为 25 mA/g 时, 首次可逆容量均能达到 220 mA·h/g 以上。在 EC 和 PC 电解液中, 循环性能相对稳定, 而在 BC 电解液中, 循环 20 次以后可逆容量急剧下降。并且他们还制备了硬碳负极和 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极的全电池, 在 300 mA/g 电流密度时, 首次可逆容量达到

250 mA·h/g, 50 次循环后, 可逆容量仍能达到 150 mA·h/g 以上。X 射线衍射分析表明, Na^+ 嵌入时硬碳的层间距增大, 脱出时则相反, 表明 Na^+ 能够在硬碳层间可逆脱嵌, ALCÁNTARA 等^[33]通过核磁共振方法研究时也得到了类似结果。

WENZEL 等^[35]以纳米多孔硅为模板采用中间相碳沥青制备了模板碳(见图 7)。在 C/5 倍率时, 可逆容量超过 100 mA·h/g, 而在 5C 倍率时, 容量依然大于 100 mA·h/g, 表现出很好的倍率放电性能。

CAO 等^[36]以空心聚苯胺纳米线为前驱体制备了

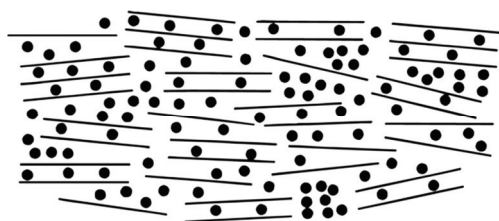


图 5 锂/钠在硬碳材料嵌入模型^[29]

Fig. 5 Model for sodium/lithium filled in hard carbon^[29]

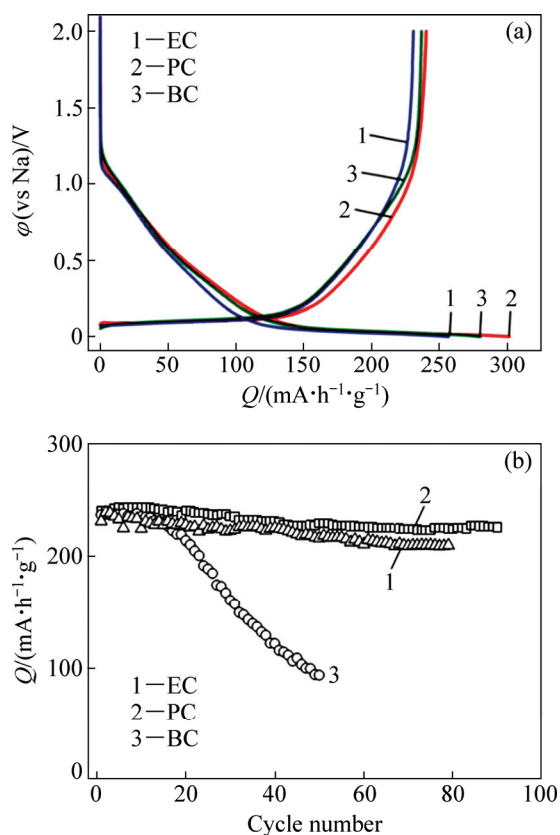


图 6 在不同溶剂条件下硬碳材料首次充放电曲线和循环性能曲线^[34]

Fig. 6 Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance (b) in electrolyte with solvent of EC, PC and BC solution^[34]

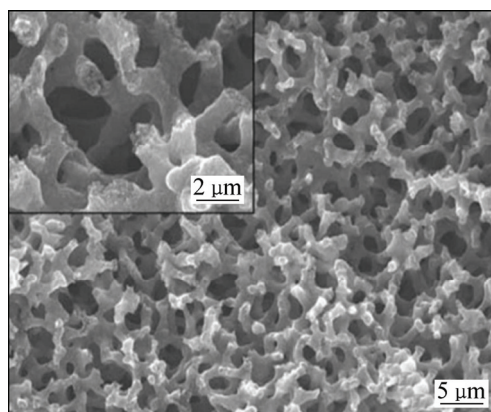


图 7 模板碳的 SEM 像^[35]

Fig. 7 SEM image of templated carbon^[35]

空心碳纳米线负极材料, 循环 400 次后, 可逆容量为 251 mA·h/g, 容量保持率达到 82.2%, 电流密度为 500 mA/g 时, 可逆容量为 149 mA·h/g。CAO 等^[36]认为空心碳纳米线的容量高, 循环性能和大电流性能好是由于大层间距和短扩散距离。层间距对 Na^+ 和 Li^+ 的嵌入能量消耗影响曲线(见图 8), Na 的曲线斜率要比 Li 的大。当碳的层间距为 0.335 nm 时, Li^+ 的能耗低为 0.03 eV, 容易嵌入到碳层间; 而 Na^+ 的能耗高为 0.12 eV, 很难嵌入到石墨层间。随着层间距的增加 Na^+ 的嵌入能耗下降, Na^+ 更容易嵌入, 他们认为 Na^+ 能在碳层间可逆脱嵌的最小层间距为 3.7 Å。

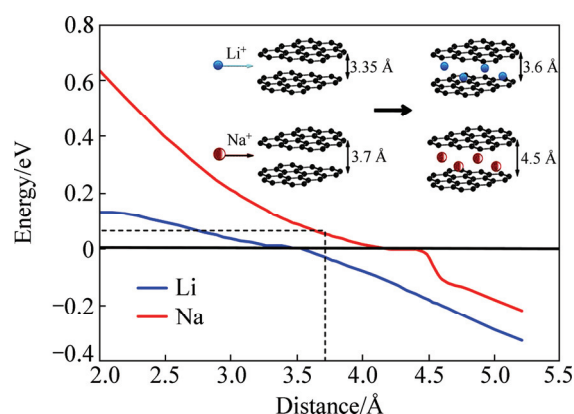


图 8 Na 和 Li 插入碳层的理论能量消耗和碳层间距的函数曲线^[36]

Fig. 8 Function curves theoretical energy cost for Na (red curve) and Li (blue curve) ions inserted into carbon of carbon interlayer distance^[36]

TANG 等^[37]采用水热法制备了碳基中空纳米球, 电流密度为 50 mA/g 时循环 100 次后, 可逆容量仍能达到 200 mA·h/g, 表现了很好的循环性能。BOMMIER

等^[38]采用蔗糖制备出低孔隙度硬碳, 电流密度为 40 mA/g 时, 可逆容量为 335 mA·h/g, 500 次循环后, 仍能保持 300 mA·h/g 容量。研究者们认为孔隙度和比表面积与可逆容量呈反比, 增加孔隙度和比表面积会导致可逆容量急剧减少。LUO 等^[39]通过在蔗糖前驱体中掺杂氧化石墨烯, 有效地将蔗糖硬碳的比表面积从 137.2 m²/g 减小到 5.4 m²/g, 电流密度为 20 mA/g 时, 首次库伦效率从 74% 增加到 83%, 可逆容量为 280 mA·h/g, 200 次循环后, 容量仍能保持 95%。由于这种掺杂能有效减少蔗糖焦化反应的泡沫, 从而显著地降低材料碳化后的比表面积。SHI 等^[40]合成氮掺杂的多孔碳(NPC), 电流密度为 50 mA/g 时, 200 次循环后可逆容量为 144.7 mA·h/g; 电流密度为 400 mA/g 时, 可逆容量为 117.6 mA·h/g, 表现了良好的循环性能和倍率性能, 认为良好的性能归因于氮原子的掺杂以及材料的介孔结构。ZHANG 等^[41]合成氮掺杂的纳米纤维(CNF@NPC), 电流密度为 100 mA/g 时, 循环 100 次后, 可逆容量为 240 mA·h/g; 电流密度为 1000 mA/g 时, 可逆容量仍能达到 146.5 mA·h/g, 具有优良的倍率性能。LI 等^[42]通过优化沥青和酚醛树脂的混合比例以及热解温度得到一种热解碳材料, 首次库伦效率达到 88%, 可逆容量为 284 mA·h/g, 并且具有良好的循环稳定性, 为制备低成本钠离子电池负极材料提供一种方法。

综上所述可看出, 近十几年来, 科研工作者研究很多具有大的层间距和无序结构, 并且有利于 Na⁺脱嵌的非石墨碳负极材料, 这些研究证明非石墨碳材料的可行性, 并且可逆容量、循环性能以及倍率性能都取得了较大的突破。

2 合金负极材料

与锂合金负极材料^[43-44]相似, 钠的合金负极材料同样具有很高的理论比容量, 如 Sn(Na₁₅Sn₄:847 mA·h/g)、Sb(Na₃Sb:660 mA·h/g)、P(Na₃P:2596 mA·h/g)、

Si(NaSi:954 mA·h/g)、Pb(Na₁₅Pb₄:484 mA·h/g)和 Ce(Na₃Ce:1108 mA·h/g)等^[45-46], 但这些合金负极同样存在循环过程中体积变化大的缺点^[47], 如 Na⁺与 Si 与形成 NaSi 合金后, 体积膨胀为 144%, Na₃Sb 体积膨胀达 390%。

KOMABA 等^[48]首次研究 Sn 基合金的电性能, 在 C/10 倍率下, 循环 20 次后, 可逆容量为 500 mA·h/g, 比硬碳负极材料可逆容量的两倍还要大。WANG 等^[49]采用原位透射电子显微镜研究了锡纳米颗粒在 Na⁺嵌入过程中显微结构的变化, 发现嵌钠过程分为两个阶段(见图 9), 最终形成 Na₁₅Sn₄, 体积膨胀倍数达到 420%。

体积膨胀直接影响材料的循环性能, 是合金类材料需要解决的关键问题。为此, 人们进行很多研究, 效果最突出的是将纳米化的活性材料和惰性材料, 或者体积变化小的材料进行复合, 目前, 已由二元复合逐渐发展到多元复合。

二元复合中研究最多的是和碳材料复合。QIAN 等^[50]利用机械研磨方法制备了 Sb/C 纳米复合材料, 电流密度为 100 mA/g 时, 可逆容量达 610 mA·h/g, 电流密度为 2000 mA/g 时, 容量依然能够保持 50%, 100 次循环后容量保持率达到 94%, 具有良好的倍率性能和循环性能。HOU 等^[51]将 Sb/乙炔黑复合用于钠离子电池负极材料, 电流密度为 100 mA/g 时, 70 次循环后, 容量为 473 mA·h/g; 电流密度为 1600 mA·h/g 时, 容量仍然能达到 281 mA·h/g, 表现出良好的循环稳定性和倍率性能。WU 等^[52]通过纺丝和煅烧方法制备了 Sb-C 的纳米纤维, 15~20 nm 的 Sb 颗粒均匀分散在约 200 nm 碳纤维中(见图 10)。在 C/15 倍率下, 容量为 631 mA·h/g; 在 5C 倍率下, 容量为 337 mA·h/g; 400 周循环后, 容量保持率为 90%, 具有良好的循环稳定性和倍率性能。

多元复合一般是在加入碳材料基础上再加上第三种或者更多种材料。LI 等^[53]通过静电纺丝的方法制备 Sb-C-RGO 复合材料, 电流密度为 100 mA/g 时, 100 次循环后, 可逆容量为 274 mA·h/g。XIAO 等^[54]制备

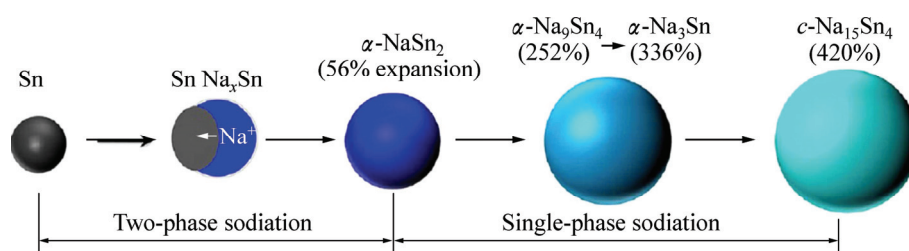


图 9 Sn 在嵌钠过程中演变过程示意图^[48]

Fig. 9 Schematic diagram of structural evolution of Sn during sodiation^[48]

一种纳米基复合材料 SnSb/C, 通过在合金中加入碳, 极大缓解体积膨胀, 其首次可逆容量为 544 mA·h/g, 50 次循环后, 容量仍保持 80%, 循环性能较好。WU 等^[55]采用简单的机械球磨法制备出纳米核/壳结构的 SiC-Sb-Cu-C 负极材料, 100 次循环后, 比容量为 595 mA·h/g, 具有比 SiC-Sb-C 更高的比容量和循环稳定性, 这两种材料的前两周充放电曲线见图 11。

在合金材料中 P 是一种特殊的材料, 它本身导电

性不好(白磷、红磷不导电, 黑磷可以导电), 却拥有很高的理论容量(Na_3P :2596 mA·h/g), 是一种很有潜力的大容量材料, 但研究相对较少。钱江锋等^[1]研究红 P 及黑 P 的储钠性能, 结果表明: 红 P 的首次可逆容量不足 15 mA·h/g, 他们认为这主要是由于红 P 为电子绝缘体, 导电性不好所致, 黑 P 存在同样的问题, 首次可逆容量仅为 20 mA·h/g。为解决这一问题, 通过高能球磨方法合成无定形 P/C 复合材料, 首次可逆容量为 1764 mA·h/g, 40 次循环后, 容量保持率为 96.7%。KIM 等^[56]同样制备无定形红 P/C 复合材料, 电流密度为 143 mA/g 时, 可逆容量为 1890 mA·h/g; 电流密度为 2.86 A/g 时, 可逆容量仍能达到 1540 mA·h/g, 具有很好的倍率性能。

3 金属氧化物负极材料

金属氧化物同样是钠离子电池高容量负极材料研究的热点, 主要有 Sb_2O_4 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 、 TiO_2 等, 其主要缺点是在充放电过程中体积变化大, 结构不稳定。

SUN 等^[57]采用磁控溅射方法制备了 Sb_2O_4 , 可逆容量高达 896 mA·h/g。JIANG 等^[58]研究 Fe_2O_3 的电化学性能, 电流密度为 100 mA/g 时, 200 次循环后, 可逆容量达到 386 mA·h/g; 电流密度为 5 A/g 时, 可逆容量仍能达到 233 mA·h/g, 具有好的循环性能和倍率性能。HARIHARAN 等^[59]采用 $\alpha\text{-MoO}_3$ 负极材料, 首次可逆容量为 410 mA·h/g, 电流密度下为 1.17 A/g 时, 500 次循环后, 仍保持 100 mA·h/g 的容量。

虽然金属氧化物材料表现了较大的可逆容量, 但是循环过程中容量损失较大, 即循环稳定性不好, 尤其是首次容量损失大。为了解决这些问题, 人们进行了很多探索, 研究最多的是针对 SnO_2 和 TiO_2 材料的改性。

在 SnO_2 材料改性研究方面, SU 等^[60]采用原位水热法制备了 SnO_2 /石墨烯纳米复合物, 100 次循环后, 可逆容量达到 700 mA·h/g 以上, 表现较高的可逆容量和循环稳定性。ZHANG 等^[61]通过水热方法合成了超细 SnO_2 /RGO 复合物, 电流密度为 50 mA/g 时, 容量达到 324 mA·h/g, 电流密度为 1600 mA/g 时, 容量仍能达到 200 mA·h/g, 倍率性能良好。CHENG 等^[62]采用水热的方法制备了 SnO_2 /superP 复合材料, 大小约为 5 nm 的 SnO_2 均匀分散在超 P 碳微球表面, 电流密度为 50 mA·h/g 时, 100 次循环后, 可逆容量为 293 mA·h/g, 但前 40 次容量下降近 900 mA·h/g, 容量稳

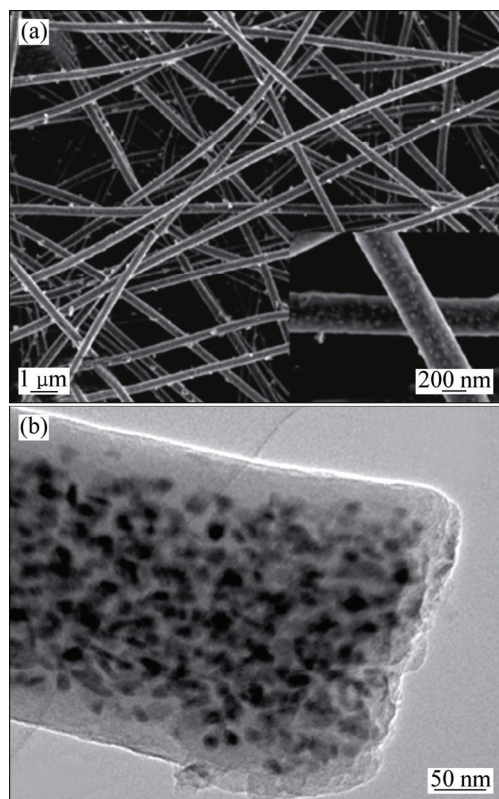


图 10 Sb-C 的纳米纤维 SEM 和 TEM 像^[52]

Fig. 10 SEM (a) and TEM (b) images of Sb-C nanofibers^[52]

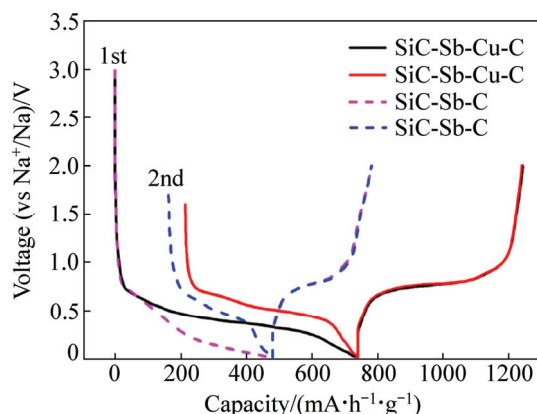


图 11 SiC-Sb-Cu-C 和 SiC-Sb-C 的充放电曲线^[55]

Fig. 11 Charge and discharge curves of SiC-Sb-Cu-C and SiC-Sb-C^[55]

定性有待提高。

在 TiO_2 材料改性研究方面,许婧等^[63]采用喷雾干燥及热处理方法制备 TiO_2/RGO 复合材料, RGO 含量为 4.0%(质量分数)的 RGO/TiO_2 复合材料在 100 mA/g 的电流密度下经 35 次循环后,可逆容量为 46.7 mA·h/g,而不含 RGO 的纯 TiO_2 ,可逆容量只有 68.8 mA·h/g,采用 RGO 改性极大提高了 TiO_2 的嵌/脱钠性能。CHEN 等^[64]制备 TiO_2 /石墨烯纳米复合负极材料,电流密度为 50 mA/g 时,可逆容量为 265 mA·h/g,电流密度为 12000 mA/g(36C)时,可逆容量为 90 mA·h/g,倍率性能较好。GE 等^[65]采用聚乙烯基吡咯烷酮热解炭包覆 TiO_2 纳米颗粒,电流密度 30 mA/g 时,经 100 次循环,可逆容量为 242.3 mA·h/g,容量保持率 87.0%;而未处理的 TiO_2 纳米颗粒容量保持率仅为 53.2%,改性后,循环稳定性得到了显著的提高。

4 其他负极材料

科研人员为获得高性能的钠离子负极材料进行了很多新的尝试,研究过的有钛酸盐、硫化物等,并取得了一定的进展。SENGUTTUVAN 等^[66]利用球磨和高温固相法制备出 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料,可逆容量为 200 mA/g,他们认为 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 每个单元结构能嵌入两个 Na^+ ,是一种高效、低电压平台的负极材料。SUN 等^[67]将常用于锂离子电池负极材料的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 用于钠离子电池,得到了 155 mA·h/g 的可逆容量,并采用密度泛函理论预测了这种材料储钠机理,得到反应式: $2\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{Na}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 。ZHOU 等^[68]通过水热法合成了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒,在锂离子和钠离子电池中都展现出很好的可逆容量,在锂离子电池中 20C 倍率下经 1000 次循环后,可逆容量达到 101.1 mA·h/g;在钠离子电池中,0.1C 倍率下经 100 次循环,可逆容量达到 131.6 mA·h/g。YAN 等^[69]合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料,均匀分散的碳起到了包覆和交联作用,在 1C 倍率下循环 100 次,可逆容量能达到 111.8 mA·h/g,而单独的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 可逆容量仅为 48.6 mA·h/g。

QIN 等^[70]通过微波辅助法以及热处理方法制备 MoS_2/RGO ,电流密度为 100 mA/g 时,循环 50 次,可逆容量达到 305mAh/g。黄宗令等^[71]研究对苯二甲酸镁($\text{MgC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)负极材料,0.5C 倍率下循环 50 次后,可逆容量由 114 mA·h/g 降至 95 mA·h/g,并对比 400 °C 下热处理后不含结晶水的对苯二甲酸镁,认为结晶水有利于性能的提升。

5 结论与展望

碳材料是目前最有希望应用于钠离子电池的负极材料,其中结晶度高的石墨层由于间距小不适合 Na^+ 嵌入和脱出,不能直接作为负极材料使用。经过改性的石墨材料(还原氧化石墨、膨胀石墨、石墨烯以及它们的复合材料等)和非石墨碳材料均具有较大层间距,可逆容量已可达 300 mA·h/g 以上。随着研究工作的不断深入,碳材料的可逆容量、循环性能和倍率性能都已接近应用要求。但这些材料的首次库伦效率普遍较低,是其实现产业化的最大瓶颈。采用不同结构碳材料复合或炭包覆手段,能够减小比表面积,协调碳结构匹配程度,加上碳材料在锂离子电池上的大规模商业化应用,具有良好的理论基础,因此,包覆或复合碳材料有望成为解决这一问题的有效方法。

钛酸盐等材料在循环过程中具有稳定的结构,预计较容易获得满意的循环性能,如果可逆容量能够满足需求,将成为极具潜力的负极材料。合金和金属氧化物材料都具有很高的理论容量,但是这些材料在充放电过程中体积膨胀大,结构稳定性差,循环性能不好。采用纳米化、复合以及掺杂等方法已经取得一定的成果。然而,这些材料在商业化的锂离子电池仍未大规模应用,对于比 Li 半径大的 Na,体积膨胀更严重,研究难度则可能更大。虽然钠和锂是同族金属,具有很多相似的性质,但还是存在很大区别。设计开发适合钠离子电池自身特点的新材料,进一步丰富钠离子电池负极材料种类,是未来钠离子电池研究的重要方向。

REFERENCES

- [1] 钱江锋. 先进储钠电极材料及其电化学储能应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
QIAN Jian-feng. Advanced na-storage materials and their electrochemical energy storage applications[D]. Wuhan: Wuhan University, 2012.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] 宋刘斌, 李新海, 王志兴, 郭华军, 肖忠良, 周英. 锂离子电池充放电过程中的热行为及有限元模拟研究[J]. 功能材料, 2013, 44(8): 1153-1158.
SONG Liu-bin, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, XIAO Zhong-liang, ZHOU Ying. Finite element analysis and thermal behavior of lithium ion cells during charge-discharge

- process[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(8): 1153–1158.
- [4] PALACIN M R. Recent advances in rechargeable battery materials: A chemist's perspective[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2565–2575.
- [5] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [6] SLATER M D, KIM D, LEE E, JOHNSON C S. Sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 947–958.
- [7] KIM S W, SEO D H, MA X, CEDER G, KANG K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2: 710–721.
- [8] THACKERAY M M. Manganese oxides for lithium batteries[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1997, 25(1): 1–71.
- [9] SMIRNOVA O A, AVDEEV M, NALBANDYAN V B, KHARTON V V, MARQUES F M B. First observation of the reversible $O3 \leftrightarrow P2$ phase transition: Crystal structure of the quenched high-temperature phase $Na_{0.74}Ni_{0.58}Sb_{0.42}O_2$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(6): 1056–1062.
- [10] BARKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound $NaVPO_4F$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(1): 1–4.
- [11] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, HUESO K B, CARRETERO-GONZALEZ J, ROJO T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 5884–5901.
- [12] PLASHNITSA L S, KOBAYASHI E, NOGUCHI Y, OKADA S, YAMAKI J I. Performance of NASICON symmetric cell with ionic liquid electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): 536–543.
- [13] 卓海涛, 王先友, 唐安平, 刘志明. $NaV_{1-x}Cr_xPO_4F$ 的合成及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1276–1280.
- ZHUO Hai-tao, WANG You-xian, TANG An-ping, LIU Zhi-ming. Synthesis and electrochemical performance of $NaV_{1-x}Cr_xPO_4F$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1276–1280.
- [14] LANGROCK A, XU Y, LIU Y, EHRMAN S, MAMIVANNAN A, WANG C. Carbon coated hollow Na_2FePO_4F spheres for Na-ion battery cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 62–67.
- [15] 杨绍斌, 董伟, 沈丁, 王晓亮, 李思南, 王峰, 王阳, 孙闻. 钠离子电池正极材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2015, 46(13): 13001–13006.
- YANG Shao-bin, DONG Wei, SHEN Ding, WANG Xiao-liang, LI Si-nan, WANG Feng, WANG Yang, SUN Wen. The research progress of cathode material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(13): 13001–13006.
- [16] WINTER M, BESENHARD J O, SPAHR M E, NOVAK P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(10): 725–763.
- [17] GE P, FOULETIER M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28: 1172–1175.
- [18] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(8): 803–811.
- [19] CHEVRIER V L, CEDER G. Challenges for Na-ion negative electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(9): 1011–1014.
- [20] 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.
- [21] WEN Yang, HE Kai, ZHU Yu-jie, HAN Fu-dong, XU Yun-hua, MATSUDA I, ISHII Y, CUMINGS J, WANG Chun-sheng. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 2003–2016.
- [22] WANG Yun-xiao, CHOU Shu-lei, LIU Hua-kun, DOU Shi-xue. Reduced graphene oxide with superior cycling stability and rate capability for sodium storage[J]. *Carbon*, 2013, 57: 202–208.
- [23] WANG Heng-guo, WU Zhong, MENG Fan-lu, MA De-long, HUANG Xiao-lei, WANG Li-ming, ZHANG Xin-bao. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(1): 56–60.
- [24] LI Sheng, QIU Jing-hua, LAI Chao, LING Ming, ZHAO Hui-jun, ZHANG Shan-qing. Surface capacitive contributions: Towards high rate anode materials for sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 224–230.
- [25] 杨绍斌, 费晓飞, 蒋娜. 增大层间距对天然石墨可逆储锂性能的影响研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(17): 1995–2000.
- YANG Shao-bin, FEI Xiao-fei, JIANG Na. Influences of increasing interlayer space on the properties of lithium storage of natural graphite[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(17): 1995–2000.
- [26] YANG Shao-bin, HU Hao-quan, CHEN Guo-hua. Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area[J]. *Carbon*, 2002, 40(3): 277–284.
- [27] STEVENS D A, DAHN J R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): 803–811.
- [28] THOMAS P, GHANBAJA J, BILLAUD D. Electrochemical insertion of sodium in pitch-based carbon fibres in comparison with graphite in $NaClO_4$ -ethylene carbonate electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(3): 423–430.
- [29] 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.
- [30] THOMAS P, BILLAUD D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(20): 3303–3307.
- [31] ALCANTARA R, JIMENEZ-MATEOS J M, LAVELA P, TIRADO J L. Carbon black: A promising electrode material for sodium-ion batteries[J]. *Electrochemistry communications*, 2001, 3(11): 639–642.
- [32] ALCANTARA R, FERNANDEZ F J, MADRIGAL P L, TIRADO J L, JIMENEZ-MATEOS J M, GOMEZ DE SALAZAR C, STOYANOVA R, ZHECHEVA E. Characterisation of mesocarbon microbeads (MCMB) as active electrode material in lithium and sodium cells[J]. *Carbon*, 2000, 38(7): 1031–1041.
- [33] ALCANTARA R, LAVELA P, ORTIZ G F, TIRADO J L. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): 222–225.
- [34] KOMABA S, MURATA W, ISHIKAWA T, NAOAKI Y, TOMOAKI O, TETSURI N, ATSUSH OGATA, KAZUMA G, KAZUYA F. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3859–3867.
- [35] WENZEL S, HARA T, JANEK J, ADELHELM P. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(9): 3342–3345.
- [36] CAO Yu-liang, XIAO Li-feng, SUSKO M L, WANG Wei, SCHWENZER B, XIAO Jie, NIE Zi-min, SARAF L V, YANG Zheng-guo, LIU Jun. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3783–3787.
- [37] TANG K, FU L, WHITE R J, YU L, TITIRICI M M, ANTONIETTI M, MAIER J. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 873–877.
- [38] BOMMIER C, LUO W, GAO W Y, GRANEY A, MA S, JI X. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements[J]. *Carbon*, 2014, 76: 165–174.
- [39] LUO Wei, BOMMIER C, JIAN Ze-liang, LI Xin, CARTER R G, VAIL S, LU Yu-hao, LEE J J, JI Xiu-lei. A low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2626–2631.
- [40] SHI Xiao-dong, ZHANG Zhi-an, FU Yun, GAN Yong-qing. Self-template synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from zeolitic imidazolate framework-8 as an anode for sodium ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 332–335.
- [41] ZHANG Zhi-an, ZHANG Juan, ZHAO Xing-xing, YANG Fu-hua, ZHANG Z, ZHANG J, ZHAO X. Core-sheath structured porous carbon nanofiber composite anode material derived from bacterial cellulose/polypyrrole as an anode for sodium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 95: 552–559.
- [42] LI Yun-ming, MU Lin-qin, HU Yong-sheng, LI Hong, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2015, 2: 139–145.
- [43] 沈 丁, 董 伟, 李思南, 杨绍斌. 碳源对 Sn-Co/C 复合材料显微组织和电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7): 1890–1896.
- SHEN Ding, DONG Wei, LI Si-nan, YANG Shao-bin. Influence of carbon source on microstructures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7): 1890–1896.
- [44] 杨绍斌, 沈 丁, 吴晓光, 米 略. Cu 对 Sn-Co/C 复合材料结构和电化学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1163–1168.
- YANG Shao-bin, SHEN Ding, WU XIAO-guang, MI Han. Effects of Cu on structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1163–1168.
- [45] SLATER M D, KIM D, LEE E, JOHNSON C S. Sodium-Ion Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 947–958.
- [46] CHEVRIER V L, CEDER G. Challenges for Na-ion negative electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(9): 1011–1014.
- [47] TRAN T T, OBROVAC M N. Alloy negative electrodes for high energy density metal-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(12): 1411–1416.
- [48] KOMABA S, MATSUURA Y, ISHIKAWA T, YABUCHI N, MURATA W, KUZE S. Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 21: 65–68.
- [49] WANG Jiang-wei, LIU Xiao-hua, MAO S X, HUANG Jian-yu. Microstructural evolution of tin nanoparticles during in situ sodium insertion and extraction[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5897–5902.
- [50] QIAN Jiang-feng, CHEN Yao, WU Lin, CAO Yu-liang, AI Xin-ping, YANG Han-xi. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(56): 7070–7072.
- [51] HOU Huai-hou, YANG Ying-chang, ZHU Yi-rong, JING Ming-jun, PAN Cheng-chi, FANG Lai-bing, SONG Wei-xin, YANG Xu-ming, JI Xiao-bo. An electrochemical study of Sb/acetylene black composite as anode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 328–334.
- [52] WU Lin, HU Xiao-hong, QIAN Jiang-feng, PEI Feng, WU

- Fa-yuan, MAO Rong-jun, AI Xin-ping, YANG Han-xi, CAO Yu-liang. Sb-C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 323–328.
- [53] LI Ke-fei, SU Da-wei, LIU Hao, WANG Guo-xiu. Antimony-carbon-graphene fibrous composite as freestanding anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 177: 304–309.
- [54] XIAO Li-feng, CAO Yu-liang, XIAO Jie, WANG Wei, KOVARIK L, NIE Zi-ming, LIU Jun. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(27): 3321–3323.
- [55] WU Lin, PEI Feng, MAO Rong-jun, WU Fa-yuan, WU Yue, QIAN Jiang-feng, CAO Yu-liang, AI Xin-ping, YANG Han-xi. SiC-Sb-C nanocomposites as high-capacity and cycling-stable anode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 41–45.
- [56] KIM Y, PARK Y, CHOI A, CHOI N S, KIM J, LEE J, RYU J H, OH S M, LEE K T. An amorphous red phosphorus/carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(22): 3045–3049.
- [57] SUN Qian, REN Qin-qi, LI Hong, FU Zheng-wen. High capacity Sb₂O₄ thin film electrodes for rechargeable sodium battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(12): 1462–1464.
- [58] JIANG Yin-zhu, HU Mei-juan, ZHANG Dan, YUAN Tian-zhi, SUN Wen-ping, XU Ben, YAN Mi. Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes[J]. *Nano Energy*, 2014, 5: 60–66.
- [59] HARIHARAN S, SARAVANAN K, BALAYA P. α -MoO₃: A high performance anode material for sodium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 31: 5–9.
- [60] SU Da-wei, AHN H J, WANG Guo-xiu. SnO₂@ graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(30): 3131–3133.
- [61] ZHANG Yan-dong, XIE Jian, ZHANG Shi-chao, ZHU Pei-yi, CAO Gao-shao, ZHAO Xin-bing. Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 8–15.
- [62] CHENG Ya-yi, HUANG Jian-feng, LI Jia-yin, XU Zhan-wei, CAO Li-yun, OUYANG H B, YAN Jing-wen, QI Hui. SnO₂/super P nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 234–240.
- [63] 许婧, 杨德志, 廖小珍, 何雨石, 马紫峰. 还原氧化石墨烯/TiO₂复合材料在钠离子电池中的电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 5: 913–919.
- XU Jing, YANG De-zhi, LIAO Xiao-zhen, HE Yu-shi, MA Zi-feng. Electrochemical performances of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 5: 913–919.
- [64] CHEN Chao-ji, WEN Yan-wei, HU Xian-luo, JI Xiu-lei, YAN Meng-yu, MAI Li-qiang, HU Pei, SHAN Bin, HUANG Yun-hui. Na⁺ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling[J]. *Nature Communications*, 2015, 6929: 1–6.
- [65] GE Ye-qian, JIANG Han, ZHU Jia-deng, LU Yao, CHEN Chen, HU Yi, QIU Yi-ping, ZHANG Xiang-wu. High cyclability of carbon-coated TiO₂ nanoparticles as anode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 142–148.
- [66] SENGUTTUVAN P, ROUSSE G, SEZNEC V, TARASCON J M, PALACIN M R. Na₂Ti₃O₇: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4109–4111.
- [67] SUN Yang, ZHAO Liang, PAN Hui-lin, LU Xia, GU Lin, HU Yong-sheng, LI Hong, ARMAND M, IKUHARA Y, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Direct atomic-scale confirmation of three-phase storage mechanism in Li₄Ti₅O₁₂ anodes for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 1870: 1–10.
- [68] ZHOU Qian, LIU Li, TAN Jin-li, YAN Zi-chao, HUANG Zhi-feng, WANG Xian-you. Synthesis of lithium titanate nanorods as anode materials for lithium and sodium ion batteries with superior electrochemical performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 243–250.
- [69] YAN Zi-chao, LIU Li, SHU Hong-bo, YANG Xiu-kang, WANG Hao, TAN Jin-li, QIAN Zhou, HUANG Zhi-feng, WANG Xian-you Y. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 8–14.
- [70] QIN Wei, CHEN Tai-qiang, PAN Li-kun, NIU Leng-yuan, HU Bing-wen, LI Dong-sheng, LI Jin-liang, SUN Zhou. MoS₂-reduced graphene oxide composites via microwave assisted synthesis for sodium ion battery anode with improved capacity and cycling performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 153: 55–61.
- [71] 黄宗令, 王丽平, 牟成旭, 李晶泽. 对苯二甲酸镁作为钠离子电池的有机负极材料[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(10): 1787–1793.
- HUANG Zong-ling, WANG Li-ping, MOU Cheng-xu, LI Jing-ze. Magnesium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(10): 1787–1793.

Research progress of anode material for sodium-ion batteries

YANG Shao-bin¹, DONG Wei², SHEN Ding¹, LI Si-nan¹, WANG Zhong-jiang¹, ZHANG Jia-min¹, SUN Wen¹, ZHANG Qin¹

(1. College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. College of Mining, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The research status of anode materials in recent years, such as carbons, alloys, metal oxides and so on, were summarized, the performance and storage mechanism of sodium of the materials reached were introduced. The main problems of these kinds of anode materials and the solution were discussed. The research directions and prospects on anode materials were forecasted, and the carbon materials with large layer spacing and less surface area is the most promising candidate anode material for sodium ion battery, and titanate with good structure stability is potential anode materials. Designing and developing new materials is an important future research field for sodium ion battery.

Key words: sodium-ion battery; anode material; carbon based-anode; alloy material; metal oxide

Foundation item: Project (51274119) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-07-22; **Accepted date:** 2015-12-20

Corresponding author: YANG Shao-bin; Tel: +86-418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

(编辑 李艳红)