



## 三维导电载体应用于钠金属负极的研究进展

李天骄 姜付义 杨凯 孙建超

### Progress of 3D conductive framework for Na metal anode

LI Tian-jiao, JIANG Fu-yi, YANG Kai, SUN Jian-chao

引用本文:

李天骄, 姜付义, 杨凯, 孙建超. 三维导电载体应用于钠金属负极的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(7): 1116–1130. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2021.12.23.002

LI Tian-jiao, JIANG Fu-yi, YANG Kai, SUN Jian-chao. Progress of 3D conductive framework for Na metal anode[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(7): 1116–1130. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2021.12.23.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.12.23.002>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷

Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three-dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide  
*工程科学学报*. 2021, 43(8): 1064 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.02.001>

#### 能源桩三维螺旋线热源的瞬态传热模型

Transient heat transfer model of a three-dimensional spiral heat source in an energy pile  
*工程科学学报*. 2021, 43(11): 1569 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.05.03.003>

#### 三维确定性模型在浅层黄土滑坡稳定性预测中的应用

Application of a 3D deterministic model for predicting shallow loess landslide stability  
*工程科学学报*. 2018, 40(4): 397 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.04.002>

#### 玄武岩三维微观孔隙模型重构与直接拉伸数值试验

Three-dimensional microscopic model reconstruction of basalt and numerical direct tension tests  
*工程科学学报*. 2019, 41(8): 997 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.08.005>

#### 连铸板坯三维二冷动态配水与精准压下研究与应用

Research and application of three-dimensional dynamic secondary cooling and accurate soft reduction for continuous casting slab  
*工程科学学报*. 2021, 43(12): 1666 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.09.29.004>

#### 三维软硬互层边坡的破坏模式与稳定性研究

Numerical analysis of the failure modes and stability of 3D slopes with interbreeding of soft and hard rocks  
*工程科学学报*. 2017, 39(2): 182 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2017.02.003>

# 三维导电载体应用于钠金属负极的研究进展

李天骄<sup>1)</sup>, 姜付义<sup>1)</sup>, 杨 凯<sup>2)</sup>, 孙建超<sup>1)</sup>✉

1) 烟台大学环境与材料工程学院, 烟台 264005 2) 山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安 271018

✉通信作者, E-mail: [jianchaoabc@163.com](mailto:jianchaoabc@163.com)

**摘 要** 钠金属因其成本低、自然丰度高、氧化还原电位低和理论比容量高等优点, 被认为是高能电池的理想负极材料。然而, 钠金属在充放电过程中易发生体积膨胀和产生钠枝晶, 导致电池性能不断恶化, 并引发安全隐患, 严重阻碍了钠金属电池在实际中的应用。为了解决上述问题, 国内外已进行了大量探索。其中, 构建三维导电载体可以有效降低局部电流密度和成核能, 抑制枝晶生长和减缓体积膨胀, 在未来应用方面具有巨大的潜力。本文综述了近年来利用三维导电载体来提高钠金属负极电化学循环稳定性的研究进展并对三维导电载体进行了总结和分类。最后, 从基础研究和实际应用两个方面讨论了三维导电载体材料在钠金属负极中的发展前景和未来研究方向。

**关键词** 钠金属电池; 负极; 钠枝晶; 体积膨胀; 三维导电载体

**分类号** O614

## Progress of 3D conductive framework for Na metal anode

LI Tian-jiao<sup>1)</sup>, JIANG Fu-yi<sup>1)</sup>, YANG Kai<sup>2)</sup>, SUN Jian-chao<sup>1)</sup>✉

1) School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China

2) College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China

✉ Corresponding author, E-mail: [jianchaoabc@163.com](mailto:jianchaoabc@163.com)

**ABSTRACT** Sodium is considered an ideal anode material for high-energy batteries because of its low cost, high natural abundance, low redox potential ( $-2.71$  V vs SHE), and high theoretical specific capacity ( $1166$  mA·h·g<sup>-1</sup>). However, due to the high reactivity, sodium rapidly reacts with the electrolyte to form an unstable solid electrolyte interface (SEI) layer during stripping/plating cycling. In addition, due to the large size change of sodium, the SEI layer repeatedly breaks and reassembles, resulting in the continuous consumption of sodium and electrolyte, as well as low coulombic efficiency and rapid capacity loss. Simultaneously, due to an uneven electric field distribution on sodium, numerous sodium dendrites generate during the repeated plating/stripping cycles. The growing Na dendrites easily pierce the separator, causing a short circuit and a series of safety issues. The above issues lead to the deterioration of battery performance and safety risks, thus considerably hindering the application of sodium metal batteries. Various studies have been conducted to solve these issues, including electrolyte engineering, artificial SEI layers, current collector and interlayer engineering, solid-state electrolyte engineering, and three-dimensional (3D) frameworks for sodium metal. Among various improvement strategies, the construction of a 3D conductive framework can effectively reduce the local current density, decrease nucleation energy, inhibit Na dendrite growth, and impede volume expansion, thus having a great potential in future applications. In this study, the current research progress in using various 3D conductive frameworks to improve the cycling stability of a sodium metal battery is reviewed, including carbon-based, metal-based, and MXene-based frameworks. Simultaneously, the pros and cons of different 3D conductive framework technologies in recent years are summarized and classified, and the electrochemical performance parameters of different 3D conductive frameworks for sodium metal batteries are compared. Finally, the development prospect and direction of 3D conductive frameworks in sodium metal

收稿日期: 2021–12–23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22209140, 22001057)

anodes are discussed from basic research and practical applications. This review provides deeper insights into building more comprehensive and efficient sodium metal anodes. The 3D conductive framework technology can remarkably improve the cycle life and safety of a sodium metal battery. Multistrategy joint research methods will facilitate the practical applications of a sodium metal battery. Further exploration of the deposition behavior of sodium metal is required in the future, and we believe that it can definitely achieve commercial applications with continuous efforts.

**KEY WORDS** sodium metal battery; anode; Na dendrite; volume expansion; three-dimensional conductive framework

由于气候恶化和环境污染问题日益突出, 太阳能和风能等可再生能源的利用已成为全球关注的焦点, 这也促使人们追求更加安全、经济和高效的电化学能源储存技术<sup>[1-4]</sup>. 在众多选择中, 高能量密度的锂离子电池已被广泛应用于便携式电子产品和电动汽车, 但有限的锂储量(地壳中丰度约为0.0065%)和较高的价格(碳酸锂,  $\approx 5000 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ )阻碍了其大规模的应用<sup>[5-8]</sup>. 因此, 以地壳丰度储量更为丰富( $\approx 2.74\%$ )、价格更为低廉(碳酸钠,  $\approx 150 \text{ \$}\cdot\text{t}^{-1}$ )的钠元素为基础的电池系统被认为是最具应用前景的下一代储能系统之一<sup>[9-12]</sup>. 在各种负极材料中, 金属钠(Na)由于其高的理论比容量( $1166 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ )和低的电极电位( $-2.714 \text{ V}$  (vs SHE))而受到广泛关注<sup>[13-16]</sup>. 然而, 在重复的电化学循环过程中, 金属钠枝晶的形成以及金属钠较大的体积变化导致电池循环稳定性差, 更为严重的是, 金属钠枝晶的持续增长会刺穿隔膜, 导致安全隐患<sup>[17-23]</sup>.

为了改善金属钠负极的稳定性, 研究人员已经进行了大量探索. 到目前为止, 主要有以下四种策略来提高金属钠负极的稳定性: 1) 电解液改性<sup>[24-29]</sup>; 2) 设计人工的固态电解质界面膜<sup>[30-35]</sup>; 3) 采用固态电解质<sup>[36-41]</sup>; 4) 构建3D导电载体稳定钠金属负极<sup>[42-47]</sup>. 在上述策略中, 电解液改性和构建人工的固态电解质界面(SEI)膜不能承受钠枝晶生长引起的机械变形和金属钠在循环过程中的体积膨胀. 固态电解质较低的离子电导率、较大的界面阻抗及枝晶沿着晶界生长的问题仍然是需要解决的巨大挑战. 相比之下, 构建3D导电载体策略可以引导钠的均匀沉积, 抑制钠枝晶的形成, 控制钠金属负极的体积应变. 因此, 本文选择稳定钠金属负极的三维导电骨架材料作为本文综述的主题.

首先, 我们根据不同的机理, 综述了石墨烯、碳纳米管、碳纤维等钠碳基材料作为金属钠负极的沉积骨架. 重点讨论了3D碳基材料在抑制钠枝晶生长和提高钠金属负极电化学性能方面的作用. 随后, 我们综述了3D金属载体在钠金属负极中的应用, 包括非亲钠金属载体和亲钠金属载体结构. 然后, 我们将介绍MXenes在改善钠金属负

极稳定性方面的应用. 最后, 对钠金属负极的研究方向提出了展望. 随着研究人员对钠金属负极的研究逐年增加, 该综述对钠金属负极的进一步发展有一定的帮助.

## 1 3D 碳基载体/结构

碳元素在材料科学中占有举足轻重的地位. 由于其成键方式的多样性, 碳具有多种同素异形体, 如无定形碳、石墨、石墨烯、碳纳米管、富勒烯、多孔碳等. 与0D、1D和2D碳基材料相比, 3D碳基材料可以作为导电骨架, 将钠离子( $\text{Na}^+$ )约束在框架内, 优化钠的成核过程, 调节钠的沉积行为, 有效抑制钠枝晶的生长. 同时, 3D碳基载体具有良好的机械稳定性和高电导率, 能够在循环过程中保持载体结构的完整性, 并在电化学过程中加速电子沿3D导电载体的传输. 此外, 较高的比表面积有效降低了局部电流密度, 为 $\text{Na}^+$ 的沉积提供了丰富的成核位点, 而且内部充足的空间也有效控制了金属钠在充放电过程中的体积应变. 因此, 构建具有结构优势的新型3D碳基材料具有十分重要的意义. 目前, 石墨烯、碳纳米管、碳纤维、生物质碳等多种碳基材料作为钠金属负极的载体得到了广泛的研究<sup>[48-51]</sup>. 本节总结了各种碳基材料的设计方法.

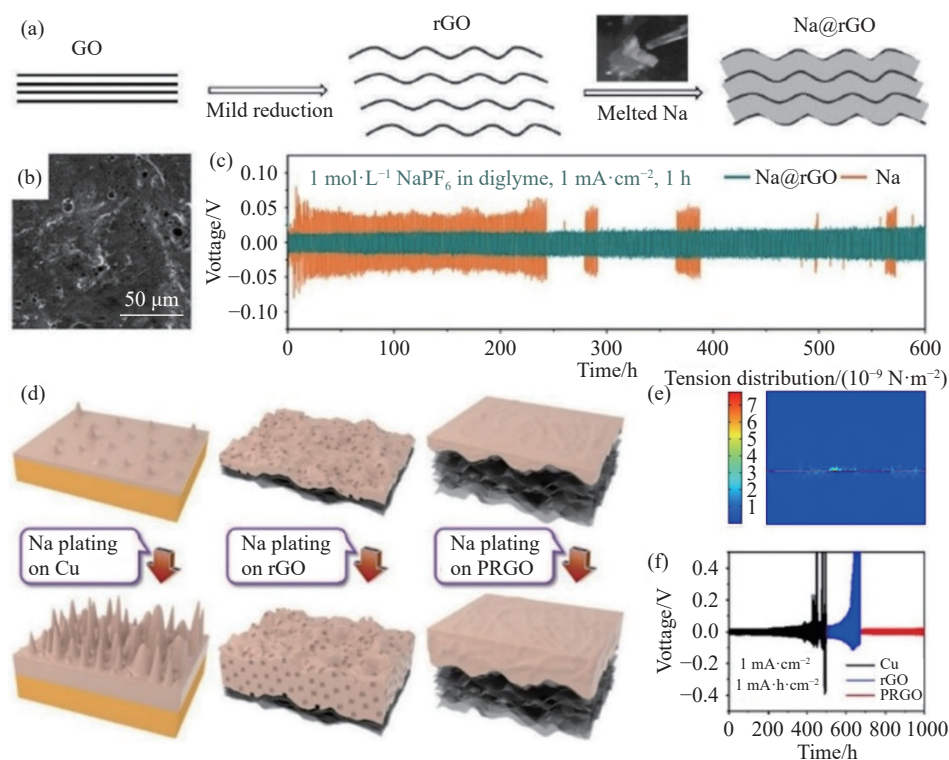
### 1.1 石墨烯基结构

#### 1.1.1 石墨烯结构

石墨烯具有比表面积大、重量轻、在有机溶剂中吸附性强等优点, 可有效降低电流密度, 促进钠的均匀沉积, 被广泛用为稳定钠金属负极的沉积载体<sup>[52-57]</sup>. Wang等<sup>[54]</sup>通过制备多层堆叠的石墨烯, 将熔融的钠注入到石墨烯层间, 得到了还原氧化石墨烯(rGO)与钠的复合电极( $\text{Na}@r\text{GO}$ )(图1(a)), 该复合负极有效解决了因钠较低的金属键能难以加工和成型的问题.  $\text{Na}@r\text{GO}$ 的表面平整, 机械强度高, 可以制备成各种形状. 此外, 该复合负极还有利于引导 $\text{Na}^+$ 均匀分布, 形成稳定的SEI膜. 在酯类电解液中,  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下循环300 h后, 钠枝晶明显减少(图1(b)). 在醚类

电解液中, 裸钠对称电池在循环 240 h 后短路. 相反, Na@rGO 对称电池循环 600 h 后仍保持稳定 (图 1(c)). 除了上述熔融钠注入载体的方式, 还有电沉积的方式制备复合负极. Yan 等<sup>[56]</sup>开发了多孔还原氧化石墨烯薄膜 (PRGO), 通过电沉积的方式制备了 Na@PRGO 复合负极 (图 1(d)). PRGO 具有高度亲钠性和优异的柔韧性, 使钠在初始的电

沉积阶段均匀形核. 他们还研究了机械应力对钠沉积的影响, 如图 1(e) 所示, 力学模拟结果表明高机械强度有效缓解了钠金属的结构变形, 引导了均匀的钠沉积. 在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下, Na@PRGO 对称电池稳定循环 1000 h (图 1(f)). 此外, Na@PRGO// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  全电池稳定循环 350 圈, 比容量高于  $95 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ .



**图 1** (a) Na@rGO 复合负极的合成过程示意图<sup>[54]</sup>; (b) Na@rGO 的表面 SEM 图像<sup>[54]</sup>; (c) Na/Na 和 Na@rGO/Na@rGO 对称电池的恒流充放电循环<sup>[54]</sup>; (d) Cu 箔、rGO 和 PRGO 薄膜上 Na 金属的沉积示意图<sup>[56]</sup>; (e) Na 金属在 PRGO 薄膜上沉积的力学模拟<sup>[56]</sup>; (f) 在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下, 三种不同载体对称电池的恒流充放电循环<sup>[56]</sup>

**Fig.1** (a) Schematic of the preparation of Na@rGO composites<sup>[54]</sup>; (b) top-view SEM images of Na@rGO<sup>[54]</sup>; (c) galvanostatic cycling of symmetric Na/Na and Na@rGO/Na@rGO cells after 300 cycles<sup>[54]</sup>; (d) schematic of Na nucleation and growth on Cu foil, planar rGO film, and flexible PRGO film, respectively<sup>[56]</sup>; (e) tension schematics for Na plating on PRGO films through mechanical simulation<sup>[56]</sup>; (f) symmetric cell patterns of Na plating on three matrices with the capacity limitation of  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  at the current density of  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[56]</sup>

### 1.1.2 掺杂石墨烯及复合结构

通过杂原子掺杂石墨烯, 引入亲钠位点, 利用杂原子与  $\text{Na}^+$  较高的亲和性, 可以有效降低钠的成核能垒, 促进钠的均匀沉积. 目前, 许多研究将不同的杂原子掺杂到石墨烯中, 研究杂原子掺杂对电化学性能的影响. Wang 等<sup>[58]</sup>通过化学气相沉积法 (CVD) 合成了氮掺杂石墨烯的微立方体 (PN-G), 通过机械方式 (折叠和轧制) 将其加入到块状钠金属中 (图 2(a)). 含氮的官能团可以作为亲钠位点, 引导钠的均匀沉积, 从而抑制枝晶生长. 此外, PN-G 的加入可以提高电极的机械性能. 在  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $10 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下, PN-G/Na 可实

现 250 h 稳定循环, 过电位稳定保持在 400 mV. 与正极  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  匹配时, 电流密度为 5C ( $1\text{C}=110 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 时稳定循环 1000 圈, 仍有高的容量保持率 ( $95.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 由于石墨烯的价格较高, 为了降低石墨烯的用量, 可以通过石墨烯来修饰其他价格较为便宜的三维载体. Bao 等<sup>[59]</sup>将氮掺杂的石墨烯 (NG) 对泡沫镍进行修饰, 构建了一种氮掺杂石墨烯改性的 3D 泡沫镍载体 (NG-NF) 作为钠的沉积载体, 比裸 Na 和裸镍与 Na 复合电极 (BNF@Na) 表现出更优异的电化学性能 (图 2(b)). 该载体可以调控电场分布趋于均匀, 引导  $\text{Na}^+$  的均匀传输, 含氮官能团还可以有效降低钠的初始成

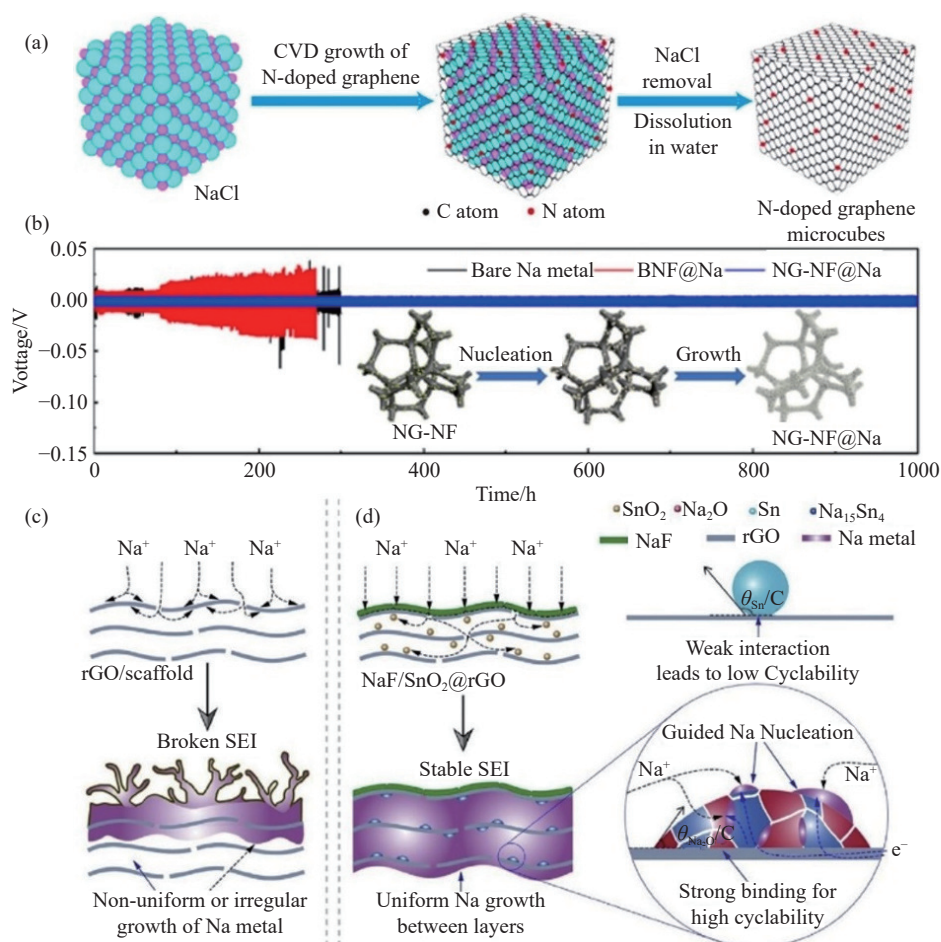


图2 (a) 氮掺杂石墨烯立方体 (PN-G) 复合结构的制备示意图<sup>[58]</sup>; (b) 钠在 NG-NF 电极上的成核和生长过程, 以及在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下, Na、BNF@Na 和 NGNF@Na 对称电池的恒电流充放电曲线<sup>[59]</sup>; 钠金属在 (c) rGO 载体和 (d) NaF/SnO<sub>2</sub>@rGO 载体的沉积示意图<sup>[60]</sup>

Fig.2 (a) Schematic of N-doped graphene microcube (PN-G) preparation<sup>[58]</sup>; (b) schematic of the Na nucleation and growth process on the NG-NF electrode and voltage profiles of Na plating/stripping in three symmetric cells (Na foil, BNF@Na, and NGNF@Na cells) at  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  for  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[59]</sup>; schematic of the Na deposition process: (c) nonuniform or irregular growth of Na metal on rGO or scaffolds; (d) guided uniform Na plating in NaF/SnO<sub>2</sub>@rGO<sup>[60]</sup>

核能, 最终抑制钠枝晶的形成。

为了进一步提高石墨烯的电化学性能, 可以在石墨烯骨架中引入一些活性材料来调节钠的沉积。在金属钠沉积过程中, 这些活性材料与钠发生电化学反应, 形成合金相, 可以使载体更加亲钠。Jin 等<sup>[60]</sup> 构建了一个三明治结构, 将 SnO<sub>2</sub> 纳米点封装在还原氧化石墨烯层之间, 随后用人工固体电解质间相 NaF 包裹 (NaF/SnO<sub>2</sub>@rGO)。第一性原理计算证实 Na<sub>2</sub>O 和 Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> 与 Na 具有很强的结合能。如图 2(c) 所示, 由于裸钠电极上方不规则的 Na<sup>+</sup> 分布, 导致不均匀的钠沉积, 进而产生枝晶。相反, 由于 Na 和 SnO<sub>2</sub> 纳米点的合金化反应, 钠优先沉积在 rGO 层之间, 随后沿石墨烯层间横向均匀扩展沉积。通过三者的协同作用, NaF/SnO<sub>2</sub>@rGO 经过 600 次循环后呈现出致密平坦的表面。循环 3000 圈后, NaF/SnO<sub>2</sub>@rGO 负极保持 99.87% 的高

库仑效率。3D 石墨烯作为稳定钠金属负极的载体已经取得了丰硕的成果。然而, 降低生产成本、简化制备工艺、进一步实现商业化应用仍是一大挑战。

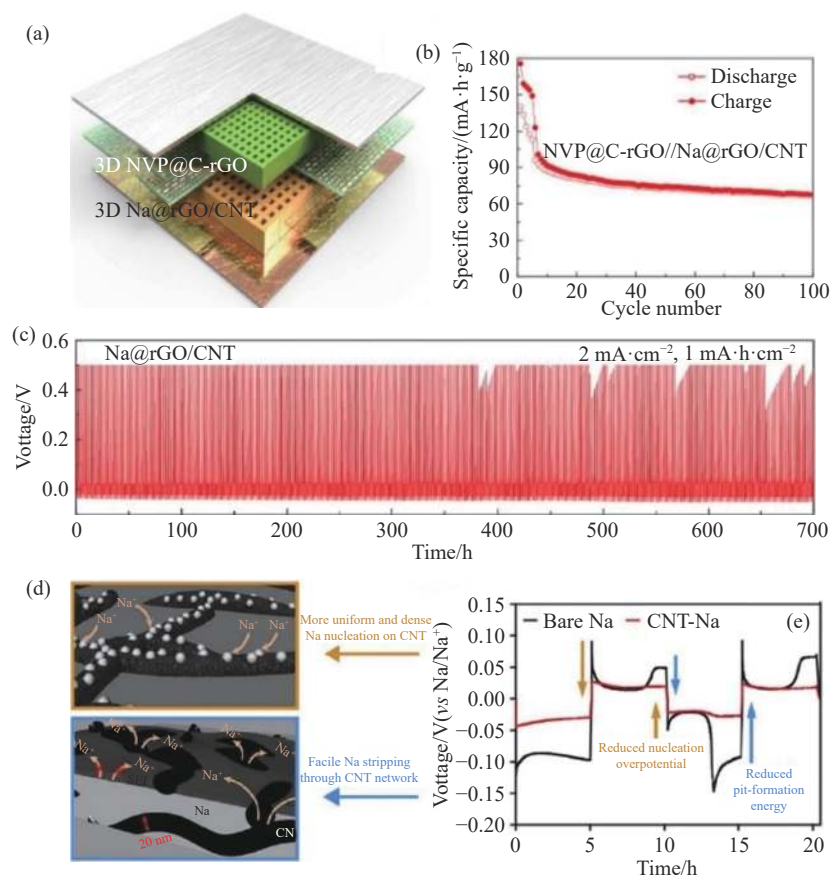
## 1.2 碳纳米管基结构

### 1.2.1 碳纳米管结构

碳纳米管 (CNTs) 作为 3D 导电载体具有许多优点: (1) 交错导电网络具有较大的比表面积, 可以降低电流密度, 抑制钠枝晶的生长; (2) CNTs 管状结构之间存在大量的孔洞, 可以有效缓解钠沉积/溶解过程中的体积变化。Yan 等<sup>[61]</sup> 报道了一种由 3D 打印技术构建的人工 rGO/CNT 气凝胶, 并将其作为钠的沉积载体。rGO/CNT 气凝胶的厚度可以通过控制打印次数调整。通过合理的结构设计, rGO/CNT 可有效降低局部电流密度, 提供丰富的活性成核位点, 使钠沉积均匀, 克服了钠枝晶的问题。通过多物理场仿真模拟可知, rGO/CNT 微晶

格气凝胶表面电流密度分布均匀, 从而促进均匀的钠沉积. 此外, 组装了 Na@rGO/CNT//NVP@C-rGO 全电池 (图 3(a)), 全电池稳定循环 100 圈后, 容量为  $67.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (图 3(b)). 除了预沉积法和熔融钠灌注法, Kim 等<sup>[62]</sup> 通过简单的滚压和折叠方式制备了 CNT-Na 复合电极. 随着 CNT 含量的增加, 钠的成核能显著降低. 因此, Na@rGO/CNT 对

称电池稳定循环 700 h, 表现出小的过电位 (图 3(c)). 分析表明, Na 和 CNT-Na 具有不同的钠成核模式, 钠成核优先发生在成核能较低的 CNT-Na 表面, 使钠沉积更加均匀 (图 3(d)), 从而表现出更小和稳定的极化电压 (图 3(e)). 结果证实, CNT-Na 电极在  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下的循环稳定性约为 Na/Na 对称电池的 5 倍.



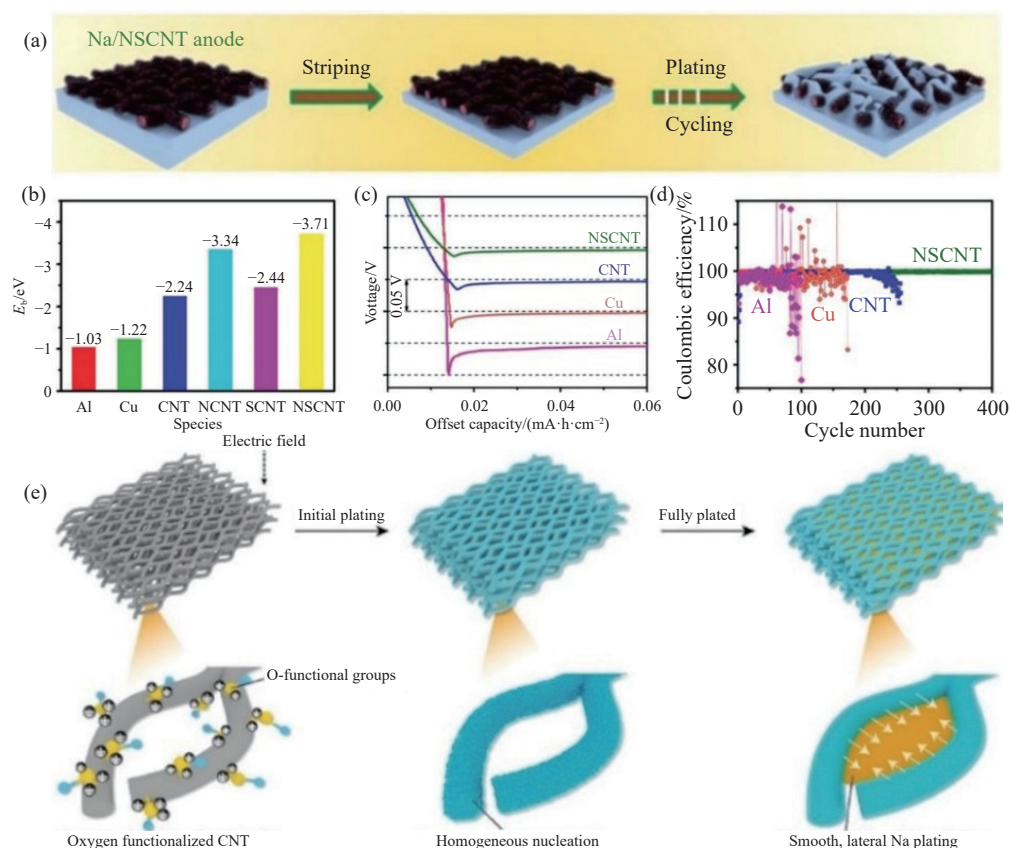
**图 3** (a) 通过 3D 打印制备的 NVP@C-rGO 正极/Na@rGO/CNT 负极的全电池示意图<sup>[61]</sup>; (b) 全电池在电流密度为  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时的循环性能<sup>[61]</sup>; (c) Na@rGO/CNT 电极在电流密度为  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、容量为  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的恒电充放电曲线<sup>[62]</sup>; (d) 裸钠和 CNT-Na 复合电极上的初始钠成核示意<sup>[62]</sup>; (e) 裸钠和 CNT-Na 对称电池的恒电流循环曲线 ( $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )<sup>[62]</sup>

**Fig.3** (a) Schematic of the 3D-printed microlattice sodium ion full batteries with NVP@C-rGO as the cathode and Na@rGO/CNT as the anode<sup>[61]</sup>; (b) cycling performance at a current density of  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[61]</sup>; (c) cycling performance of the Na@rGO/CNT electrodes at a high current density of  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  with a capacity limitation of  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[62]</sup>; (d) schematic of initial Na nucleation on bare Na and CNT-Na composite electrodes; (e) galvanostatic cycling profiles of the Na/Na symmetric cells with bare Na and CNT-Na electrodes ( $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )<sup>[62]</sup>

### 1.2.2 掺杂碳纳米管结构

3D 导电载体表面的  $\text{Na}^+$  浓度远高于内部, 单纯使用 3D 多孔载体仍不能从根本上抑制高电流密度下钠枝晶的生长. 因此, 设计一种多功能的 3D 导电载体对于控制钠金属的定向成核和生长至关重要<sup>[63-64]</sup>. Sun 等<sup>[63]</sup> 报道了一项令人印象深刻的工作, 采用 N、S 共掺杂碳纳米管 (NSCNT) 作为中间层, 控制钠的成核行为, 抑制钠枝晶的生长 (图 4(a)). 碳纳米管上的 N 和 S 官能团使 NSCNT 具有高度

的亲钠性 (图 4(b)), 使金属钠在 NSCNT 的成核能垒远低于其他材料 (图 4(c)), 这导致了该材料在相同测试条件下具有优异的电化学性能 (图 4(d)). 此外, 使用 Na/NSCNT 负极的钠-氧气电池 ( $\text{Na-O}_2$ ) 比使用裸钠金属负极的  $\text{Na-O}_2$  电池的电化学性能显著提高. 通过理论计算表明, 氧元素与  $\text{Na}^+$  的亲和能力要高于氮和硫元素, 因此, Ye 等<sup>[64]</sup> 制备了氧功能化的碳纳米网 ( $\text{O}_f\text{-CNTs}$ ). 均匀分布的含氧官能团可以诱导最初的钠成核并引导后续的钠在



**图 4** (a) 钠金属在 Na/NSCNT 负极上的沉积示意图<sup>[63]</sup>; (b) 钠与 Al、Cu、CNT、NCNT、SCNT、NSCNT 的结合能 ( $E_b$ )<sup>[63]</sup>; (c) 电流密度为  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 不同集流体的初始成核能<sup>[63]</sup>; (d) 在电流密度为  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、沉积容量为  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, Cu、Al、CNT 和 NSCNT 的库仑效率<sup>[63]</sup>; (e) 在  $\text{O}_f$ -CNT 载体中, 钠金属均匀沉积示意图<sup>[64]</sup>

**Fig. 4** (a) Schematic of the Na stripping/plating on the Na/NSCNT anode<sup>[63]</sup>; (b) binding energies of Na atoms with Al, Cu, CNT, NCNT, SCNT, and NSCNT<sup>[63]</sup>; (c) the potential-capacity profiles during Na nucleation on different current collectors at a current density of  $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[63]</sup>; (d) coulombic efficiencies of Na plating/stripping on Cu foil, Al foil, CNT paper, and NSCNT paper at a current density of  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  with a capacity of  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[63]</sup>; (e) schematic of the Na stripping/plating on  $\text{O}_f$ -CNT skeleton<sup>[64]</sup>

碳纳米管之间横向沉积。为了研究含氧官能团在  $\text{O}_f$ -CNTs 中的调控机制, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了微观形貌的演变过程。在初始沉积过程中, 沉积的  $\text{Na}^+$  可以均匀地分布在  $\text{O}_f$ -CNTs 载体上, 说明氧功能化的界面可以调节钠在初始成核阶段的沉积行为。在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下,  $\text{Na}@\text{O}_f$ -CNT 稳定循环 4000 h, 且过电位仅为 10 mV。通过密度泛函理论 (DFT) 对其沉积行为进行研究, 证实了含氧官能团可以促进  $\text{Na}^+$  的吸附, 并引导  $\text{Na}^+$  沿功能化界面相均匀沉积 (图 4(e))。CNTs 具有很多优势, 包括交错的导电网络、优异的力学性能、快速的导电性和可优化的官能团引入。然而, 还需要借助原位扫描透射电子显微镜 (in-situ TEM) 等新兴表征和测试方法进行更深入的研究, 以探寻其增强性能的潜在机理。

### 1.3 碳纤维基结构

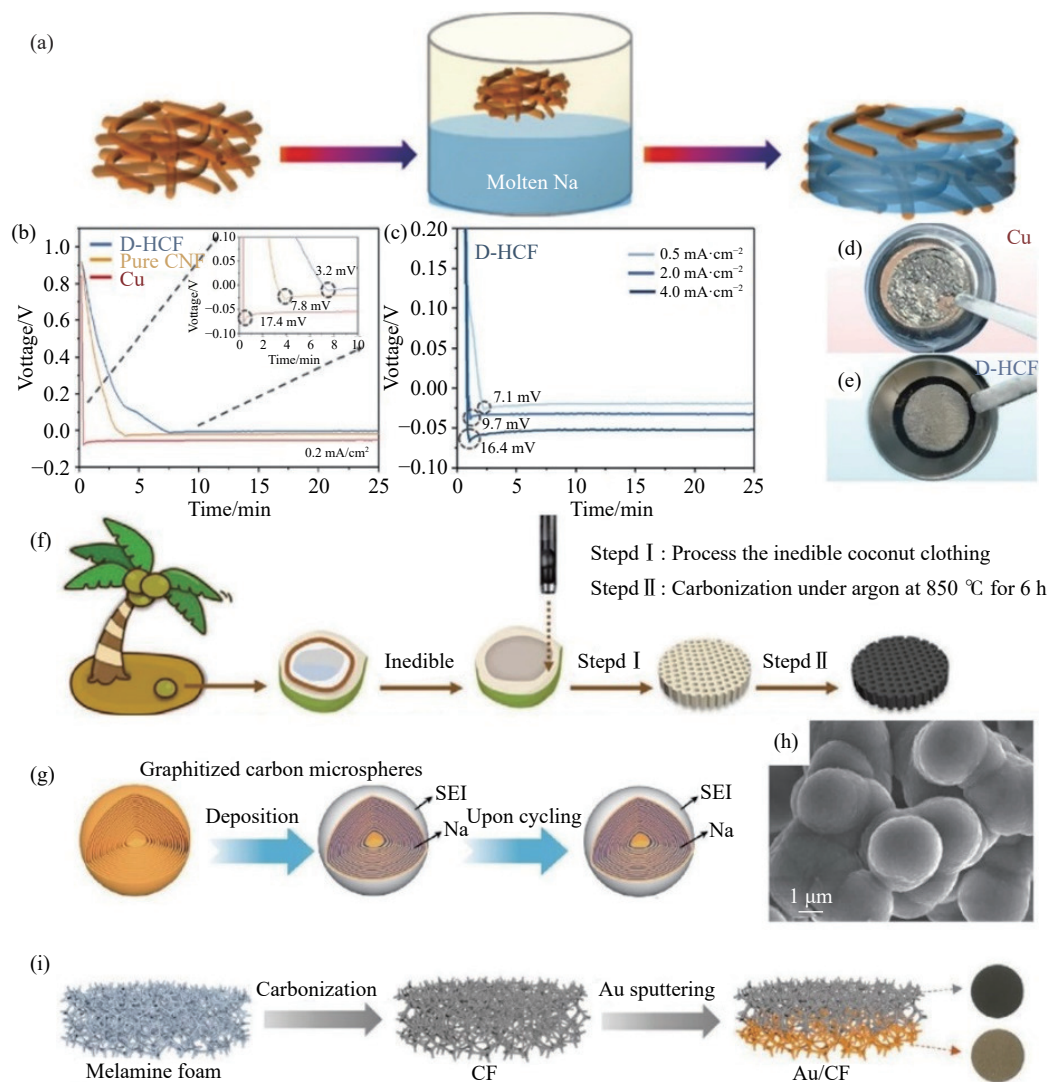
#### 1.3.1 碳纤维材料

碳纤维或由碳纤维组成的碳毡、碳布、碳片也

发展成为钠金属的沉积载体<sup>[65-70]</sup>。Chi 等<sup>[67]</sup> 通过简单的熔融灌注技术, 将熔融的钠金属注入 3D 碳毡中, 得到 Na/C 复合电极 (图 5(a))。3D 碳毡作为一种柔性载体, 不仅可以为钠提供充足的沉积空间, 还可以优化钠的沉积行为, 使  $\text{Na}^+$  分布均匀。与初始碳毡相比, 在 Na/C 复合电极中所有的缝隙均被钠金属填充, 厚度约为  $500 \mu\text{m}$ 。在不同电流密度下, Na/C 对称电池具有更稳定的沉积/剥离行为和更低的过电位, 说明 Na/C 复合电极能显著抑制钠枝晶的生长, 有效提高了钠负极的界面稳定性。结果表明, 在  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  的条件下, 稳定循环 120 圈, 过电位小于 100 mV。与  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$  正极匹配时, 在  $80 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下稳定循环 200 圈后, 全电池仍保持  $72 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量。

#### 1.3.2 改性碳纤维及碳纤维复合材料

通过在碳纤维上修饰亲钠官能团, 可以有效增强其亲钠性, 从而显著改善钠金属负极的沉积行为和稳定性<sup>[71-72]</sup>。Zheng 等<sup>[71]</sup> 合成了 N 和 S 元



**图 5** (a) 钠-碳毡 (Na/C) 复合电极的制备<sup>[67]</sup>; (b) 钠金属在 Cu、纯泡沫镍 (CNF) 和 D-HCF 电极上的初始成核能<sup>[71]</sup>; (c) 不同电流密度下 D-HCF 的初始成核能<sup>[71]</sup>; (d, e) 8.0 mA·h·cm<sup>-2</sup> 的钠金属沉积在 Cu 箔和 D-HCF 上的光学照片<sup>[71]</sup>; (f) 利用生物质废弃椰衣制备 3D O-CCF 载体的示意图<sup>[19]</sup>; (g) 金属钠封装在碳纳米薄片中的示意图<sup>[76]</sup>; (h) 钠金属沉积后石墨化碳微球的 SEM 图像<sup>[76]</sup>; (i) Au/CF 载体的制备示意图<sup>[77]</sup>

**Fig.5** (a) Fabrication of the Na/C composite anode<sup>[67]</sup>; (b) the initial voltage profiles on planar Cu, pure nickel foam (CNF), and D-HCF electrode<sup>[71]</sup>; (c) the initial voltage profiles on D-HCF at various current densities<sup>[71]</sup>; optical photos of Na deposition on (d) planar Cu and (e) D-HCF with an aerial loading of 8.0 mA·h·cm<sup>-2</sup><sup>[71]</sup>; (f) fabrication schematic of 3D O-CCF matrix from biomass waste coconut coat<sup>[19]</sup>; (g) schematic of the encapsulated Na configuration where most nanoscale metallic Na is embedded inside the graphitized nanosheets<sup>[76]</sup>; (h) SEM image of the GCMs after Na deposition<sup>[76]</sup>; (i) fabrication schematic of the Au/CF host<sup>[77]</sup>

素共掺杂的中空碳纤维 (D-HCF) 作为沉积载体, 使高度可逆的钠金属负极成为可能. 杂原子掺杂后引入均匀的亲钠位点和丰富的微/介孔, 降低钠的初始成核能 (图 5(b),(c)), 从而诱导均匀的钠沉积. D-HCF 的高比表面积 (1052 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 使 Na<sup>+</sup> 分散均匀, 进一步减缓钠枝晶的形成. 结果表明, 在循环 100 h 后, 以二维铜箔为沉积基底时, 能清晰的看出铜箔表面钠沉积不均匀 (图 5(d)), 而 D-HCF 电极上沉积的金属钠较为平整 (图 5(e)). 精心设计的 3D 导电载体和纳米结构对稳定钠金属负极具有重要意义. 此外, 通过与亲钠材料的复合,

可以增强钠金属与基体的亲和力, 从而降低成核能, 有利于均匀成核<sup>[73-75]</sup>. 碳纤维骨架通过不同的改性和制备方法, 对抑制钠枝晶生长和稳定金属钠负极均有积极的作用. 通过界面工程的优化, 可以提供足够的“亲钠”位点来指导钠的均匀成核和生长. 但是, 其空间利用率低, 限制了金属钠的负载量.

#### 1.4 其他碳载体结构

除石墨烯、碳纳米管、碳纤维外, 其他无定型碳材料也被用于调节和稳定钠金属负极. Li 等<sup>[19]</sup> 使用生物质废料椰衣通过高温烧结的方法可控制



备了稳定的 3D 含氧碳骨架 (O-CCF), 并以其为钠金属的沉积载体, 管壁上的含氧基团具有亲钠性, 可以有效调节钠的成核过程并促进钠的均匀沉积 (图 5(f)). 独特的 3D 管状结构不仅可以调节电场的均匀分布, 还为钠金属提供充足的沉积空间. 在 3D 管状结构和氧官能团的相互作用下, 有效调控钠的成核行为, 抑制钠枝晶的生长, 实现电池的超长稳定循环. 在对称半电池中, 电流密度为  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 面积容量为  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 稳定循环 10000 圈且过电位小于 22 mV. 在非对称半电池中, 电流密度为  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 面积容量为  $10 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 稳定循环 1000 圈, 库伦效率为 99.6%.

Ye 等<sup>[76]</sup>通过化学气相沉积法 (CVD) 制备了石墨化碳微球 (GCMs) 作为金属钠的沉积载体. 在钠的电化学沉积过程中, GCMs 洋葱状的层状结构可以使纳米级的钠金属嵌入到石墨化的碳纳米片中, 既保证了钠的电化学活性, 又缓解了体积膨胀问题 (图 5(g)). 在沉积  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  的钠金属后, 电极表面没有钠枝晶产生 (图 5(h)). 由于 3D 导电碳骨架电阻低, 表面  $\text{Na}^+$  浓度高, 随着循环的进行, 钠会局部聚集在碳骨架表面. 这种现象阻碍了  $\text{Na}^+$  向电极下部的扩散, 导致钠枝晶或死钠的形成. 为了解决钠局部集中沉积和枝晶生长问题, Wu 等首次使用梯度方法制备了一种梯度亲钠碳矩阵来改善钠金属的沉积行为. 通过在三维碳泡沫 (CF) 底部溅射金纳米颗粒 ( $\text{Au}/\text{CF}$ ), 制备了一种新型的三维亲钠梯度框架 (图 5(i))<sup>[77]</sup>. 高孔隙度  $\text{Au}/\text{CF}$  载体的亲钠性随纳米金厚度变化, 有利于钠金属以自下而上的方式进行沉积. 在  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下,  $\text{Na}@\text{Au}/\text{CF}$  对称电池稳定循环 1000 h, 过电位为 20 mV. 当复合负极与  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  正极配对时, 在 2C 下稳定循环 500 圈, 容量高达  $102.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ . 生物质碳材料成本低, 制备方法简单, 在金属钠负极的应用中表现出良好的性能优势. 然而, 生物质碳材料的结构多样性、孔隙度和表面杂原子掺杂等问题还有待进一步研究. 此外, 钠梯度沉积骨架的构建也需要进一步探索.

## 2 3D 金属载体结构

### 2.1 金属载体结构

通过对微观结构进行设计, 稳定可靠的 3D 金属载体是抑制钠枝晶生长的另一种有效策略<sup>[78-80]</sup>. 3D 金属载体不仅可以使电场分布更加均匀, 而且可以提供丰富的  $\text{Na}^+$  沉积位点, 有利于钠的均匀成核. 例如, Wang 等<sup>[80]</sup>通过表面改性的方法在 3D

多孔泡沫铜上原位生长了铜纳米线 (CuNW-Cu). 如图 6(a) 所示, 形成铜纳米线后, CuNW-Cu 的比表面积明显增加, 不仅为  $\text{Na}^+$  提供了均匀的扩散途径和足够的成核位点, 而且降低了局部电流密度, 这使金属钠在 CuNW-Cu 的成核过电位远低于泡沫铜载体 (图 6(b)). 作为高强度的 3D 载体, CuNW-Cu 可以将沉积的  $\text{Na}^+$  限制在其纳米线的增强区域, 从而有效抑制钠枝晶的生长. 由于独特的结构, 在  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $2.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下, CuNW-Cu 表现出超过 1400 h 的高可逆钠沉积/剥离行为. 以  $\text{FeS}_2$  为正极,  $\text{Na}@\text{CuNW-Cu}$  为负极, 设计并测试了全电池 (图 6(c)). 得益于在 CuNW-Cu 的高度稳定性, 全电池在电流密度为  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 、可逆容量为  $320 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$  的条件下稳定循环 50 圈. 为了简化制备过程, 降低生产成本, Xu 等通过简单的一步法开发了一种蜂窝状结构的分 3D 多孔  $\text{Ni}@\text{Cu}$  载体 (图 6(d))<sup>[79]</sup>. 钠的沉积过程中,  $\text{Na}^+$  优先被限制在 3D 多孔载体中, 以填充蜂窝状结构的孔隙, 实现无枝晶的钠沉积. 由于具有优异的纳米/微观形貌特征, 3D  $\text{Ni}@\text{Cu}$  在电流密度为  $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、面积容量为  $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  的条件下, 可稳定循环 220 圈.

### 2.2 亲钠金属载体

与 3D 纯金属载体相比, 负载亲钠纳米材料的金属载体可以表现出更多的灵活性和结构稳定性. 金属载体作为骨架保证结构的稳定性和完整性, 亲钠纳米材料通过优化界面来增强 3D 金属载体的亲钠性. 在电化学过程中, 亲钠纳米材料和金属骨架协同控制钠成核、沉积和生长<sup>[81-83]</sup>. 例如, Yang 等<sup>[82]</sup>通过化学沉积法制备出具有分层 ZnO 纳米棒阵列的 3D 泡沫铜载体 ( $\text{CF}@\text{ZnO}$ ). 与纯 3D 泡沫铜相比, 独特的 3D  $\text{CF}@\text{ZnO}$  载体具有高度亲钠性. 垂直生长的分层 ZnO 纳米棒可以调节电场分布, 使 3D  $\text{CF}@\text{ZnO}$  载体上的  $\text{Na}^+$  均匀分布 (图 7(a)). 结果表明, 3D  $\text{CF}@\text{ZnO}$  载体显示出比铜箔和泡沫铜电极更小的电压滞后. 通过多物理场仿真模拟对  $\text{Na}^+$  的沉积过程进行了成像. 如图 7(b), (c) 所示, 在 ZnO 纳米棒的顶部出现了聚集现象, 这是由于  $\text{Na}^+$  的选择性沉积. 当  $\text{Na}^+$  扩散到 ZnO 纳米棒的阵列时,  $\text{Na}^+$  可以直接沉积在 ZnO 纳米棒上, 使得  $\text{Na}^+$  分布均匀. Zheng 等<sup>[83]</sup>通过熔融 Na 和  $\text{SnO}_2$  的合金化反应, 开发了一种具有高度亲钠性的 3D Na-Sn 合金/ $\text{Na}_2\text{O}$  载体. 得益于独特的结构设计和改进的表面化学, 3D  $\text{Na}/\text{SnO}_2$  复合负极的对称电池在 1 和  $2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$  条件下分别稳定循环 700 和 500 h, 表现出优越的循环稳定性. 如图 7(d) 所示, Na

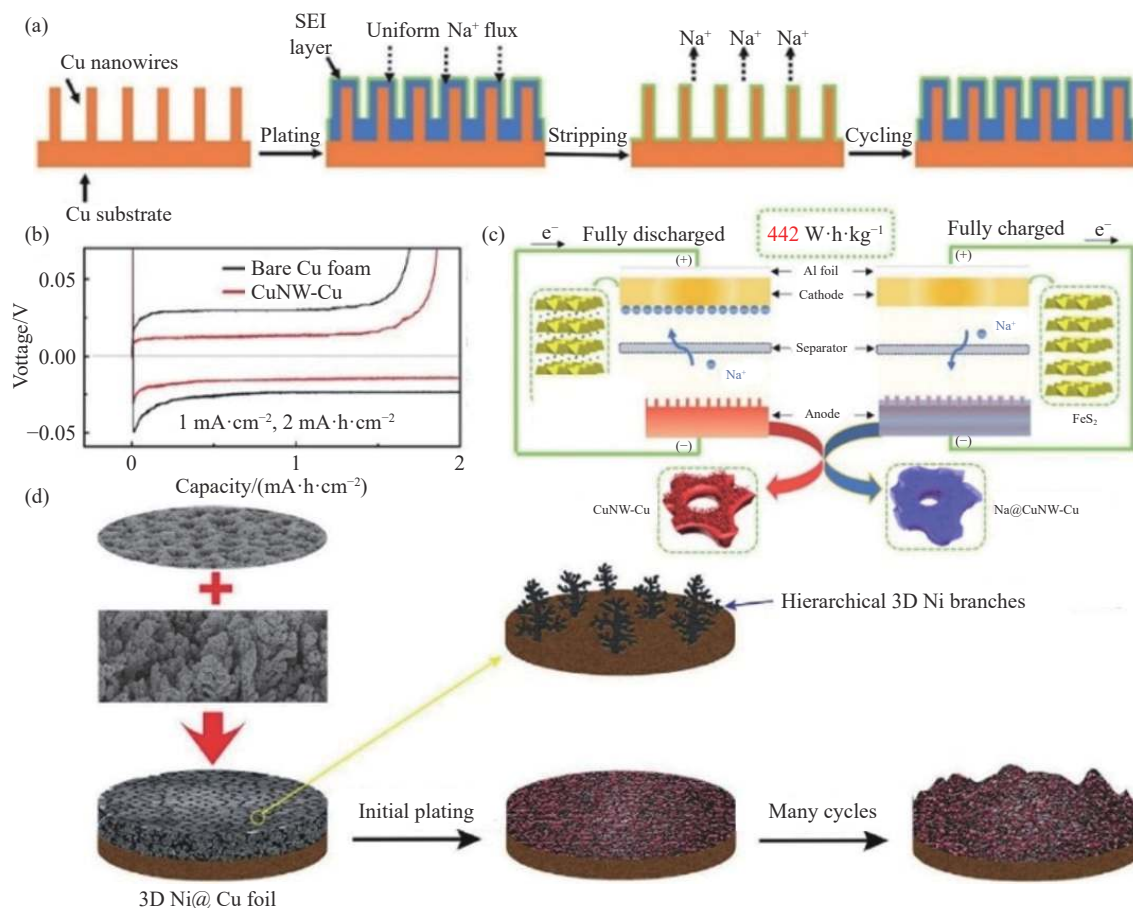


图 6 (a) 钠金属在 CuNW-Cu 上循环沉积示意图<sup>[80]</sup>; (b) 裸泡沫铜和 CuNW-Cu 的首次充放电曲线<sup>[80]</sup>; (c) 全电池充放电示意图<sup>[80]</sup>; (d) 3D Ni@Cu 中钠金属的沉积示意图<sup>[79]</sup>

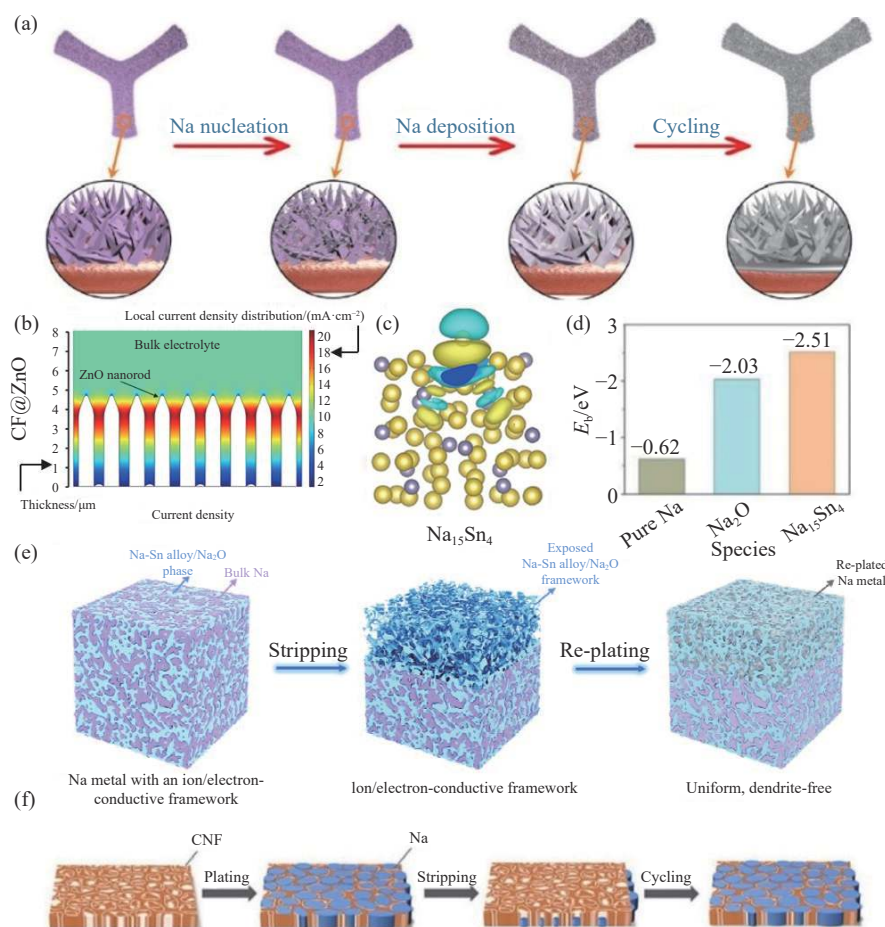
Fig.6 (a) Schematic of the Na plating processes on the CuNW-Cu substrate<sup>[80]</sup>; (b) first charge-discharge profiles of bare Cu foam and CuNW-Cu<sup>[80]</sup>; (c) illustration of completely charged and discharged states of the full cells<sup>[80]</sup>; (d) schematic of the Na plating process on 3D Ni@Cu<sup>[79]</sup>

在  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  表面的结合能分别达到  $-2.03$  eV 和  $-2.51$  eV, 远高于裸钠. 结果表明,  $\text{Na}^+$  可以优先吸附并均匀沉积在 3D Na-Sn 合金/ $\text{Na}_2\text{O}$  载体上, 从而改善电化学性能(图 7(e)). Sun 等<sup>[75]</sup> 采用纳米氧化亚铜修饰 CNF 作为金属钠沉积载体, 引导金属钠在 CNF 骨架上均匀成核, 抑制钠枝晶的生长(图 7(f)). 设计的 CNF 具有以  $\text{Cu}_2\text{O}$  为壳体, 镍为芯的 3D 多孔核壳圆柱结构.  $\text{Cu}_2\text{O}$  的壳层通过与钠反应降低了钠的成核能垒, 降低了钠的初始成核能. 镍骨架具有高导电性, 良好的机械延展性和丰富的多孔结构, 对电解液具有良好的浸润性. 独特的载体结构引导钠金属均匀成核, 抑制钠金属的体积膨胀和枝晶生长. 在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下,  $\text{Na}/\text{CNF}$  负极在 1000 次循环中表现出良好的稳定性. 此外, 与  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  正极组装全电池时, 在高电流密度  $5\text{C}$  ( $1\text{C} = 110 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 下稳定循环 300 圈, 表现出良好的适用性和稳定性. 3D 金属载体结构的电极与电解液之间普遍存在着浸润性差、界面电阻大、循环过程中枝晶生长等一系

列问题, 这会导致库仑效率低、循环寿命差, 甚至存在安全隐患. 设计和构建具有高导电性、电极/电解液兼容性和结构稳定性的边界层有助于 3D 金属载体结构电池的发展.

### 3 3D MXene 基载体

MXenes 在有关钠金属负极的研究和应用中尚处于起步阶段. 将碳布、碳纳米管等碳基材料与 MXene 复合, 可制备出柔性、高性能的金属负极<sup>[84-85]</sup>. He 等<sup>[84]</sup> 报道了一种新型 3D 羟基化 MXene/碳纳米管 ( $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNT}$ ) 复合材料, 诱导金属钠在  $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  组成的框架内均匀沉积(图 8(a)). 3D  $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  复合材料具有快速的  $\text{Na}^+$  扩散动力学、丰富的亲钠官能团和优异的力学性能. 通过理论计算表明, 羟基化的 MXene 材料具有与金属钠原子更强的结合能(图 8(b)). 当电流密度为  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,  $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  的初始成核能为  $6 \text{ mV}$ , 比裸 Cu 和 CNTs 初始成核能小得多(图 8(c)).  $\text{h-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  对称电池在  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  的



**图 7** (a) 钠金属在 CF@ZnO 上的成核和沉积过程<sup>[82]</sup>; (b) CF@ZnO 界面局部电流密度分布的多物理场仿真模拟<sup>[82]</sup>; (c) 钠在 Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> 上的电荷密度<sup>[82]</sup>; (d) 钠在纯 Na、Na<sub>2</sub>O 和 Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> 上的结合能<sup>[83]</sup>; (e) 钠金属在 Na-Sn 合金/Na<sub>2</sub>O 载体上的沉积/溶解示意图<sup>[83]</sup>; (f) Na 在 CNF 上的沉积示意图<sup>[75]</sup>

**Fig.7** (a) Schematic of the Na nucleation and deposition processes on CF@ZnO<sup>[82]</sup>; (b) COMSOL simulation of the local current density distribution at the substrate/electrolyte interface of CF@ZnO<sup>[82]</sup>; (c) charge density for Na on Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub><sup>[82]</sup>; (d) bar chart on the summary of the calculated binding energy of Na on pure Na, Na<sub>2</sub>O, and Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub><sup>[83]</sup>; (e) Na stripping and plating process on the Na-Sn alloy/Na<sub>2</sub>O framework<sup>[83]</sup>; (f) schematic of Na stripping/plating on CNF<sup>[75]</sup>

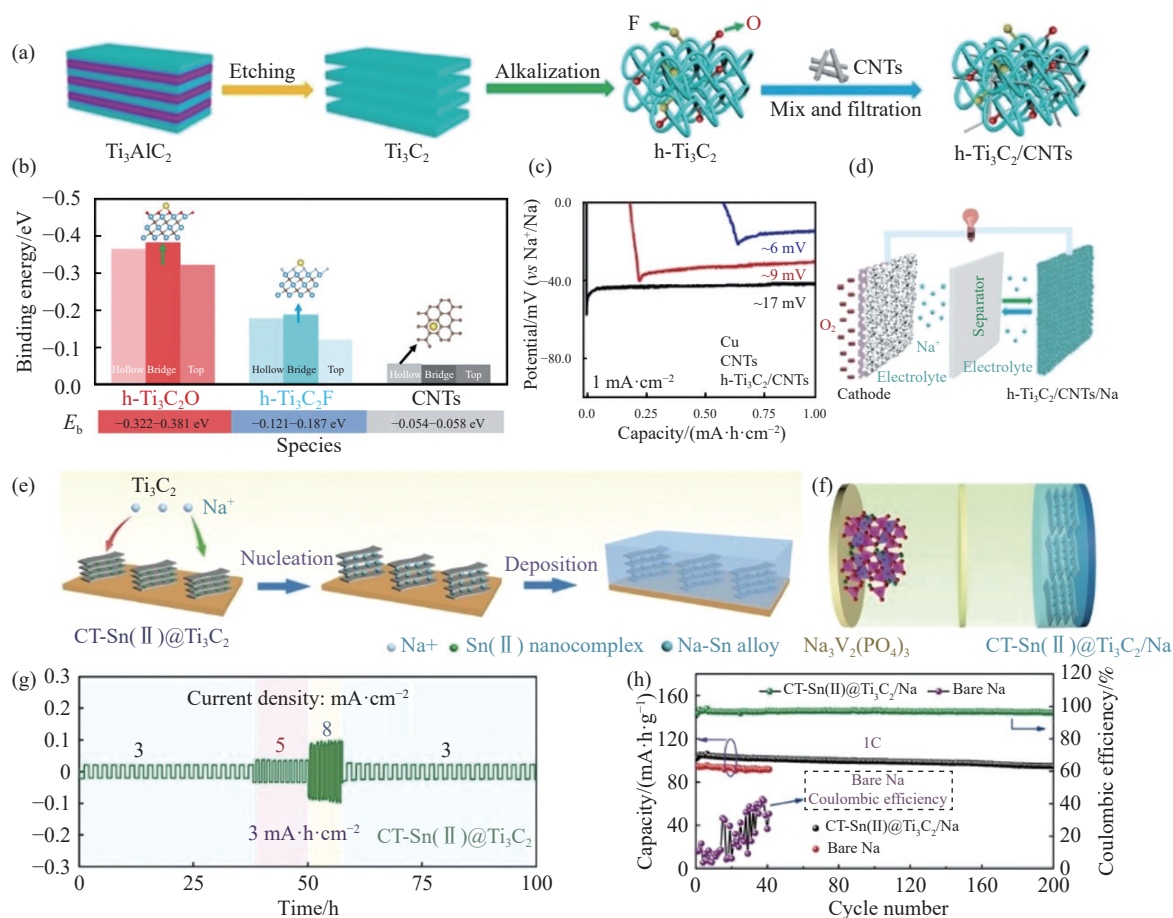
条件下, 稳定循环 4000 h. 此外, 以 h-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/CNTs/Na 为负极构建了 Na-O<sub>2</sub> 电池 (图 8(d)), 在限定放电容量为 1000 mA·h·g<sup>-1</sup> 时, Na-O<sub>2</sub> 电池稳定循环 70 次, 库伦效率高达 93.3%.

此外, 将金属离子引入 MXene 层中, 可使 MXene 层间距变宽, 降低 Na<sup>+</sup> 在 MXene 基体中的迁移阻力<sup>[85-86]</sup>. 例如, Luo 等<sup>[86]</sup> 制备出带有 Sn<sup>2+</sup> 柱支撑的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(CT-Sn(II)@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), 作为高性能无枝晶钠金属负极的沉积载体. 如图 8(e) 所示, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层的 Sn<sup>2+</sup> 不仅诱导了 Na<sup>+</sup> 在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层间的成核和生长, 而且利用“支柱效应”给 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 提供了更大的层间空间来容纳沉积的钠金属, 有利于钠的均匀沉积. 在 4 mA·cm<sup>-2</sup>, 5 mA·h·cm<sup>-2</sup> 的高面积容量下, CT-Sn(II)@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极可以稳定循环 300 圈, 库伦效率为 99.1%. 此外, CT-Sn(II)@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 对称电池具有优异的倍率性能 (图 8(g)). 以 Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 为正极, CT-Sn(II)@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Na 为负极构建了全电池 (图 8(f)). 该全电池

在 1C (1C = 117 mA·g<sup>-1</sup>) 下稳定循环 200 圈, 可逆容量为 95 mA·h·g<sup>-1</sup> (图 8(h)).

总之, 先前的研究为构建高效稳定的 3D 载体结构提供了极有价值的基础. 稳定的具有亲钠性的 3D 载体可以从根本上提高钠金属负极的电化学稳定性, 也可以有效解决钠金属负极的安全问题. 表 1 总结了各种 3D 载体结构的电化学性能.

本文总结了不同的导电载体 (图 9), 并比较了不同结构的优缺点. 3D 碳基载体具有原料丰富、成本低、导电性好、表面积大等优点. 然而, 碳材料加工性较差. 金属载体结构具有结构稳定性好、机械强度高、易加工、导电性高等优点. 然而, 其高密度降低了电池的能量密度. MXenes 基载体具有高导电性和低离子扩散能垒的优点, 且表面的端基具有亲钠性, 但对其的研究仍处于初期阶段. 因此, 单一种类的载体结构并不能完全解决钠金属负极存在的所有问题. 因此, 开发具有协同作



**图 8** (a)  $h\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  的合成示意图<sup>[84]</sup>; (b) 钠原子与碳原子 (CNTs)、氧原子 ( $h\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}$ ) 和氟原子 ( $h\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{F}$ ) 的结合能<sup>[84]</sup>; (c) 钠在 Cu、CNTs 和  $h\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  载体上的初始成核能<sup>[84]</sup>; (d)  $\text{Na}/\text{O}_2$  电池示意图<sup>[84]</sup>; (e) 钠金属在  $\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  载体上的成核和沉积示意图<sup>[86]</sup>; (f)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Na}$  全电池示意图<sup>[86]</sup>; (g)  $\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  对称电池的倍率性能<sup>[86]</sup>; (h)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}$  和  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Na}$  全电池在 1C 条件下的循环性能<sup>[86]</sup>

**Fig.8** (a) Synthesis of  $h\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$ <sup>[84]</sup>; (b) corresponding binding energies of a Na atom with C atom (CNTs), O atom ( $h\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{O}$ ) and F atom ( $h\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{F}$ )<sup>[84]</sup>; (c) nucleation overpotentials for Na plating on Cu, CNTs, and  $h\text{-Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$  hosts (at  $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )<sup>[84]</sup>; (d) graph of the  $\text{Na}/\text{O}_2$  battery<sup>[84]</sup>; (e) schematics for the comparison of Na nucleation and deposition in  $\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  matrixes<sup>[84]</sup>; (f) full-cell configurations of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Na}$  cells<sup>[86]</sup>; (g) rate performance of the  $\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2$  symmetric cell<sup>[86]</sup>; (h) cycling performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{bare Na}$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CT-Sn(II)}@/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Na}$  cells at 1C<sup>[86]</sup>

用的复合载体结构是研究新一代钠金属负极的有效策略, 未来还需要对金属钠的沉积行为进行进一步的探索.

#### 4 总结与展望

金属钠具有高的理论容量和低的氧化还原电位, 被认为是一种理想的钠离子电池负极材料. 由于生成的 SEI 不够稳定强健, 以及在循环过程中金属钠体积的剧烈变化, 导致了一系列不可逆的界面副反应, 这也直接诱发了钠枝晶的生成. 金属钠负极存在的上述问题导致电池库仑效率低, 循环性能差, 甚至存在严重的安全隐患, 这严重阻碍了金属钠在实际当中的应用. 将三维骨架应用于钠金属负极是一种很有前途的策略, 它较大的比

表面积可以有效地降低局部电流密度, 也减轻了金属钠体积膨胀对电池性能的影响. 在三维骨架表面引入亲钠层, 不仅可以提高三维骨架对钠的润湿性, 而且促进电场的均匀分布, 导致  $\text{Na}^+$  的均匀扩散, 通过调控金属钠的成核及沉积行为, 有效抑制了钠枝晶的生长. 本文综述了近年来应用于金属钠负极的三维骨架材料的研究进展, 包括碳基骨架、金属骨架和 MXene 基骨架. 到目前为止, 金属钠负极的研究虽然取得了一些显著的进展, 但仍面临许多挑战. 在此, 我们提出了三维导电载体在金属钠负极中应用的潜在前景和未来发展方向.

(1) 不同导电载体对抑制钠枝晶生长和提高电化学性能有不同的作用. 到目前为止, 还没有完全揭示不同导电载体钠枝晶的形成和演化过程.

表1 使用不同3D导电载体的钠金属电池(SMBs)的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance parameters of different 3D conductive frameworks for SMBs

Ref.	Materials	Electrolyte	Current density/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	Capacity/ (mA·h·cm <sup>-2</sup> )	Time/ h	Coulombic efficiency/%
19	O-CCF	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	5	5	4000	99.80
54	Na@rGO	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	1	1	600	
56	PRGO	NaPF <sub>6</sub> in EC/DMC	1	1	1000	99.50
58	PN-G	NaClO <sub>4</sub> in EC/PC	5	3	600	
59	NG-NF	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	0.5	1	800	>99
60	NaF/SiO <sub>2</sub> @rGO	NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> in diglyme	1	0.5	3000	99.87
61	rGO/CNT	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	1	1	800	99.50
62	CNT-Na	NaClO <sub>4</sub> in EC/DMC	0.5	1	700	
63	NSCNT	NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> in diglyme	1	1	500	99.80
64	O <sub>r</sub> -CNTs	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	1	1	4000	
67	Na/C	NaClO <sub>4</sub> in EC/PC	1	2	27000	
71	D-HCF	NaSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> in diglyme	0.5	1	700	
77	Au/CF	NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in diglyme	2	1	1000	99.50
80	CuNW-Cu	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	1	2	1400	97.50
82	CF@ZnO	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	1	3	500	99.50
83	Na-Sn alloy/Na <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub> in EC/PC	1	1	160	
84	h-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /CNTs	NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in diglyme	1	1	4000	99.20
86	CT-Sn(II)@Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	NaPF <sub>6</sub> in diglyme	4	4	500	83.70

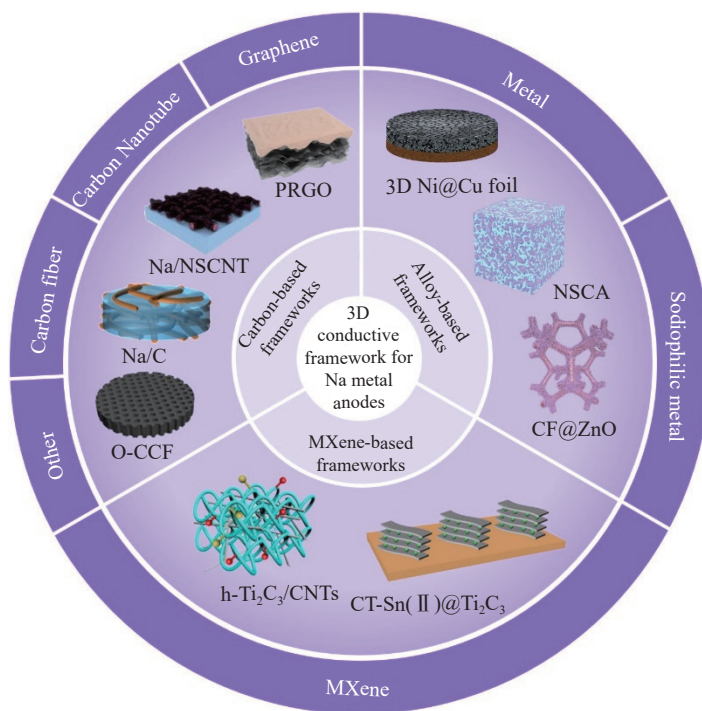


图9 3D导电载体应用于钠金属负极

Fig.9 Optimization strategy of a 3D conductive framework for Na metal anodes

因此, 阐明亲钠导电骨架表面性质与钠枝晶生长机理之间的潜在关系, 需要加强相关的理论研究.

同时, 为了揭示钠沉积/溶解过程中载体的结构演变规律, 有必要建立原位/非原位技术协同研究的

方法,更好地了解钠金属在 3D 导电载体中的成核和生长。

(2) 为了使电池的能量密度最大化,应限制 3D 导电载体在整个复合电极中的重量和体积百分比。优化载体结构与钠的质量/体积之间的定量关系,以及对电池循环性能、枝晶抑制和能量密度的影响还需要进一步研究。

(3) 3D 导电载体的顶部  $\text{Na}^+$  浓度较高, 输运阻力较低, 当  $\text{Na}^+$  大量沉积时, 易于局部堆积。为了解决局部富集沉积和钠枝晶生长的问题, 应充分利用 3D 亲钠载体的底部结构, 引导钠的梯度沉积, 自下向上促进钠的生长, 从而降低钠枝晶形成的可能性。

综上所述, 采用 3D 导电载体材料可显著提高钠金属负极的安全性和循环寿命。采用多种策略相结合的研究方法将促进钠金属负极的实用化进程。我们相信, 通过不断的努力, 钠金属负极必将实现商业化应用。

## 参 考 文 献

- [1] Delmas C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(17): 1703137
- [2] Lee B, Paek E, Mitlin D, et al. Sodium metal anodes: Emerging solutions to dendrite growth. *Chem Rev*, 2019, 119(8): 5416
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334(6058): 928
- [4] Liu T F, Zhang Y P, Jiang Z G, et al. Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(5): 1512
- [5] Zhou T, Shen J D, Wang Z S, et al. Regulating lithium nucleation and deposition via MOF - derived Co@C - modified carbon cloth for stable Li metal anode. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(14): 1909159
- [6] Ponrouch A, Monti D, Boschini A, et al. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 22
- [7] Gür T M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2696
- [8] Liu T F, Zhang Y P, Chen C, et al. Sustainability-inspired cell design for a fully recyclable sodium ion battery. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1965
- [9] Xia C, Black R, Fernandes R, et al. The critical role of phase-transfer catalysis in aprotic sodium oxygen batteries. *Nat Chem*, 2015, 7(6): 496
- [10] Wei S Y, Choudhury S, Xu J, et al. Highly stable sodium batteries enabled by functional ionic polymer membranes. *Adv Mater*, 2017, 29(12): 1605512
- [11] Ma Q X, Chen Z J, Zhong S W, et al. Na-substitution induced oxygen vacancy achieving high transition metal capacity in commercial Li-rich cathode. *Nano Energy*, 2021, 81: 105622
- [12] Schafzahl L, Mahne N, Schafzahl B, et al. Singlet oxygen during cycling of the aprotic sodium- $\text{O}_2$  battery. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(49): 15728
- [13] Patrike A, Yadav P, Shelke V, et al. Research progress and perspective on Lithium/Sodium metal anodes for next-generation rechargeable batteries. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): e202200504
- [14] Liu W, Sun Q, Yang Y, et al. An enhanced electrochemical performance of a sodium-air battery with graphene nanosheets as air electrode catalysts. *Chem Commun*, 2013, 49(19): 1951
- [15] Hartmann P, Bender C L, Vračar M, et al. A rechargeable room-temperature sodium superoxide ( $\text{NaO}_2$ ) battery. *Nat Mater*, 2013, 12(3): 228
- [16] Zhang Z J, Chen Y F, Sun S H, et al. Recent progress on three-dimensional nanoarchitecture anode materials for lithium/sodium storage. *J Mater Sci Technol*, 2022, 119: 167
- [17] Wang H, Matios E, Luo J M, et al. Combining theories and experiments to understand the sodium nucleation behavior towards safe sodium metal batteries. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(12): 3783
- [18] Zhang Y, Wang C W, Pastel G, et al. 3D wettable framework for dendrite - free alkali metal anodes. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(18): 1800635
- [19] Li T J, Sun J C, Gao S Z, et al. Superior sodium metal anodes enabled by sodiophilic carbonized coconut framework with 3D tubular structure. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(7): 2003699
- [20] Ma C Y, Xu T T, Wang Y. Advanced carbon nanostructures for future high performance sodium metal anodes. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 811
- [21] Zeng L Y, Zhou T, Xu X J, et al. General construction of lithiophilic 3D skeleton for dendrite-free lithium metal anode via a versatile MOF-derived route. *Sci China Mater*, 2022, 65(2): 337
- [22] He W X, Zuo S Y, Xu X J, et al. Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries. *Mater Chem Front*, 2021, 5(5): 2201
- [23] Yao S Y, Zeng L Y, Liu J. Research progress in structure design and interface enhancement of lithium anode for high-performance lithium metal batteries. *Mater Rep*, 2022(16): 1  
(姚诗言, 曾立艳, 刘军. 高性能锂金属电池负极结构设计及界面强化研究进展. 材料导报, 2022(16): 1)
- [24] Zheng X Y, Gu Z Y, Liu X Y, et al. Bridging the immiscibility of an all-fluoride fire extinguishant with highly-fluorinated electrolytes toward safe sodium metal batteries. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(6): 1788
- [25] Kreissl J J A, Langsdorf D, Tkachenko B A, et al. Incorporating diamondoids as electrolyte additive in the sodium metal anode to mitigate dendrite growth. *ChemSusChem*, 2020, 13(10): 2661
- [26] Zhao Y, Liang J W, Sun Q, et al. *In situ* formation of highly controllable and stable  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  as a protective layer for Na metal anode. *J Mater Chem A*, 2019, 7(8): 4119
- [27] Zheng X Y, Fu H Y, Hu C C, et al. Toward a stable sodium metal

- anode in carbonate electrolyte: A compact, inorganic alloy interface. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(4): 707
- [28] Wang H, Wang C L, Matios E, et al. Facile stabilization of the sodium metal anode with additives: Unexpected key role of sodium polysulfide and adverse effect of sodium nitrate. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2018, 57(26): 7734
- [29] Rakov D A, Chen F F, Ferdousi S A, et al. Engineering high-energy-density sodium battery anodes for improved cycling with superconcentrated ionic-liquid electrolytes. *Nat Mater*, 2020, 19(10): 1096
- [30] Chen Q W, He H, Hou Z, et al. Building an artificial solid electrolyte interphase with high-uniformity and fast ion diffusion for ultralong-life sodium metal anodes. *J Mater Chem A*, 2020, 8(32): 16232
- [31] Luo W, Lin C F, Zhao O, et al. Ultrathin surface coating enables the stable sodium metal anode. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(2): 1601526
- [32] Xie Y Y, Hu J X, Zhang Z A. A stable carbon host engineering surface defects for room-temperature liquid NaK anode. *J Electroanal Chem*, 2020, 856: 113676
- [33] Ju Z J, Nai J W, Wang Y, et al. Biomacromolecules enabled dendrite-free lithium metal battery and its origin revealed by cryo-electron microscopy. *Nat Commun*, 2020, 11: 488
- [34] Lee M E, Kwak H W, Kwak J H, et al. Catalytic pyroprotein seed layers for sodium metal anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(13): 12401
- [35] Hou Z, Wang W H, Yu Y K, et al. Poly(vinylidene difluoride) coating on Cu current collector for high-performance Na metal anode. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 588
- [36] Zhai L, Yang K, Jiang F Y, et al. High-performance solid-state lithium metal batteries achieved by interface modification. *J Energy Chem*, 2023, 79: 357
- [37] Xi L, Zhang D C, Liu J. Research progress of composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Mater China*, 2021, 40(8): 607  
(刁磊, 张德超, 刘军. 应用于全固态锂电池的复合固态电解质研究进展. *中国材料进展*, 2021, 40(8): 607)
- [38] Yu X W, Xue L G, Goodenough J B, et al. All-solid-state sodium batteries with a polyethylene glycol diacrylate- $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  composite electrolyte. *Adv Energy Sustain Res*, 2021, 2(1): 2000061
- [39] Yang J, Liu G Z, Avdeev M, et al. Ultrastable all-solid-state sodium rechargeable batteries. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(9): 2835
- [40] Oh J A S, Sun J G, Goh M, et al. A robust solid-solid interface using sodium-tin alloy modified metallic sodium anode paving way for all - solid - state battery. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(32): 2101228
- [41] Liu P, Hao H, Celio H, et al. Multifunctional separator allows stable cycling of potassium metal anodes and of potassium metal batteries. *Adv Mater*, 2022, 34(7): e2105855
- [42] Cui J Y, Wang A X, Li G J, et al. Correction: Composite sodium metal anodes for practical applications. *J Mater Chem A*, 2020, 8(31): 16024
- [43] Liu S, Tang S, Zhang X Y, et al. Porous Al current collector for dendrite-free Na metal anodes. *Nano Lett*, 2017, 17(9): 5862
- [44] Xiong W S, Xia Y, Jiang Y, et al. Highly conductive and robust three-dimensional host with excellent alkali metal infiltration boosts ultrastable lithium and sodium metal anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(25): 21254
- [45] Eng A Y S, Soni C B, Lum Y, et al. Theory-guided experimental design in battery materials research. *Sci Adv*, 2022, 8(19): eabm2422
- [46] Lu X, Luo J M, Matios E, et al. Enabling high-performance sodium metal anodes via a sodiophilic structure constructed by hierarchical  $\text{Sb}_2\text{MoO}_6$  microspheres. *Nano Energy*, 2020, 69: 104446
- [47] Xie Y Y, Hu J X, Han Z X, et al. Encapsulating sodium deposition into carbon rhombic dodecahedron guided by sodiophilic sites for dendrite-free Na metal batteries. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 1
- [48] Sun B, Xiong P, Maitra U, et al. Design strategies to enable the efficient use of sodium metal anodes in high-energy batteries. *Adv Mater*, 2020, 32(18): e1903891
- [49] Zhao Y, Adair K R, Sun X L. Recent developments and insights into the understanding of Na metal anodes for Na-metal batteries. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(10): 2673
- [50] Wang Y, Zhu M, Liu H X, et al. Carbon-based current collector materials for sodium metal anodes. *New Carbon Mater*, 2022, 37(1): 93
- [51] Fan L L, Li X F. Recent advances in effective protection of sodium metal anode. *Nano Energy*, 2018, 53: 630
- [52] Wu F, Zhou J H, Luo R, et al. Reduced graphene oxide aerogel as stable host for dendrite-free sodium metal anode. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 376
- [53] Wang H, Wang C L, Matios E, et al. Critical role of ultrathin graphene films with tunable thickness in enabling highly stable sodium metal anodes. *Nano Lett*, 2017, 17(11): 6808
- [54] Wang A, Hu X, Tang H, et al. Processable and moldable sodium-metal anodes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(39): 11921
- [55] Lee Y, Lee J, Lee J, et al. Fluoroethylene carbonate-based electrolyte with 1 M sodium bis(fluorosulfonyl)imide enables high-performance sodium metal electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(17): 15270
- [56] Yan k, Zhao S Q, Zhang J Q, et al. Dendrite-free sodium metal batteries enabled by the release of contact strain on flexible and sodiophilic matrix. *Nano Lett*, 2020, 20(8): 6112
- [57] Liu W, Li P Y, Wang W W, et al. Directional flow-aided sonochemistry yields graphene with tunable defects to provide fundamental insight on sodium metal plating behavior. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 12255
- [58] Wang H, Wang C L, Matios E, et al. Enabling ultrahigh rate and capacity sodium metal anodes with lightweight solid additives.

- Energy Storage Mater*, 2020, 32: 244
- [59] Bao C Y, Wang B, Xie Y, et al. Sodiophilic decoration of a three-dimensional conductive scaffold toward a stable Na metal anode. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(14): 5452
- [60] Jin X, Zhao Y, Shen Z H, et al. Interfacial design principle of sodiophilicity-regulated interlayer deposition in a sandwiched sodium metal anode. *Energy Storage Mater*, 2020, 31: 221
- [61] Yan J, Zhi G, Kong D Z, et al. 3D printed rGO/CNT microlattice aerogel for a dendrite-free sodium metal anode. *J Mater Chem A*, 2020, 8(38): 19843
- [62] Kim Y J, Lee J H, Yuk S, et al. Tuning sodium nucleation and stripping by the mixed surface of carbon nanotube-sodium composite electrodes for improved reversibility. *J Power Sources*, 2019, 438: 227005
- [63] Sun B, Li P, Zhang J, et al. Dendrite-free sodium-metal anodes for high-energy sodium-metal batteries. *Adv Mater*, 2018, 31: e1801334
- [64] Ye L, Liao M, Zhao T C, et al. A sodiophilic interphase-mediated, dendrite-free anode with ultrahigh specific capacity for sodium-metal batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(47): 17054
- [65] Zhao Y, Yang X F, Sun Q, et al. Dendrite-free and minimum volume change Li metal anode achieved by three-dimensional artificial interlayers. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 415
- [66] Wang J J, Zhang W H, Zhang C S. Versatile fabrication of anisotropic and superhydrophobic aerogels for highly selective oil absorption. *Carbon*, 2019, 155: 16
- [67] Chi S S, Qi X G, Hu Y S, et al. 3D flexible carbon felt host for highly stable sodium metal anodes. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(15): 1702764
- [68] Go W, Kim M H, Park J, et al. Nanocrevasse-rich carbon fibers for stable lithium and sodium metal anodes. *Nano Lett*, 2019, 19(3): 1504
- [69] Li P R, Xu T H, Ding P, et al. Highly reversible Na and K metal anodes enabled by carbon paper protection. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 8
- [70] Zhao C L, Liu L L, Lu Y X, et al. Revealing an interconnected interfacial layer in solid-state polymer sodium batteries. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(47): 17026
- [71] Zheng X Y, Li P, Cao Z, et al. Boosting the reversibility of sodium metal anode via heteroatom-doped hollow carbon fibers. *Small*, 2019, 15(41): e1902688
- [72] Yoon H J, Kim N R, Jin H J, et al. Macroporous catalytic carbon nanotemplates for sodium metal anodes. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(6): 1701261
- [73] Xiong W S, Jiang Y, Xia Y, et al. A robust 3D host for sodium metal anodes with excellent machinability and cycling stability. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54(68): 9406
- [74] Li S Y, Liu Q L, Zhou J J, et al. Hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofiber-carbon sheet skeleton with superior Na/Li-philic property enabling highly stable alkali metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(19): 1808847
- [75] Sun J C, Zhang M, Ju P, et al. Long-life sodium metal anodes achieved by cuprous oxide-modified Ni foam host. *Energy Technol*, 2020, 8(3): 1901250
- [76] Ye H, Wang C Y, Zuo T T, et al. Realizing a highly stable sodium battery with dendrite-free sodium metal composite anodes and  $\text{O}_3^-$  type cathodes. *Nano Energy*, 2018, 48: 369
- [77] Wu J X, Zou P C, Ihsan-Ul-Haq M, et al. Sodiophilically graded gold coating on carbon skeletons for highly stable sodium metal anodes. *Small*, 2020, 16(40): e2003815
- [78] Chen J Y, Xu X, He Q, et al. Advanced Current collectors for alkali metal anodes. *Chem Res Chin Univ*, 2020, 36(3): 386
- [79] Xu Y L, Menon A S, Harks P P R M L, et al. Honeycomb-like porous 3D nickel electrodeposition for stable Li and Na metal anodes. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 69
- [80] Wang T S, Liu Y C, Lu Y X, et al. Dendrite-free Na metal plating/stripping onto 3D porous Cu hosts. *Energy Storage Mater*, 2018, 15: 274
- [81] Zhang D, Dai A, Fan B F, et al. Three-dimensional ordered macro/mesoporous Cu/Zn as a lithiophilic current collector for dendrite-free lithium metal anode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(28): 31542
- [82] Yang W, Yang W, Dong L B, et al. Hierarchical ZnO nanorod arrays grown on copper foam as an advanced three-dimensional skeleton for dendrite-free sodium metal anodes. *Nano Energy*, 2021, 80: 105563
- [83] Zheng X Y, Yang W J, Wang Z Q, et al. Embedding a percolated dual-conductive skeleton with high sodiophilicity toward stable sodium metal anodes. *Nano Energy*, 2020, 69: 104387
- [84] He X, Jin S, Miao L C, et al. A 3D hydroxylated MXene/carbon nanotubes composite as a scaffold for dendrite-free sodium-metal electrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(38): 16705
- [85] Fang Y Z, Lian R Q, Li H P, et al. Induction of planar sodium growth on MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ )-modified carbon cloth hosts for flexible sodium metal anodes. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8744
- [86] Luo J M, Wang C L, Wang H, et al. Pillared MXene with ultralarge interlayer spacing as a stable matrix for high performance sodium metal anodes. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(3): 1805946