



钠离子电池有机正极补钠剂研究进展

王珂¹, 许斯奋², 邹庭丰²

(¹化学与精细化工广东省实验室, ²汕头大学, 广东 汕头 515063)

摘要: 钠离子电池预钠化技术提供活性钠离子的第二来源, 能抵消首次充电时负极不可逆的钠离子损失, 进而提升正极材料利用率, 有效缓解能量密度偏低问题。在众多预钠化技术中, 有机正极补钠法环境适应性强, 无需严格控制环境湿度, 是推动预钠化技术大规模应用的理想选择。本文系统梳理并分析了已报道的有机正极补钠剂。根据官能团特征, 本文将补钠剂划分为羧酸钠盐和酚钠盐两大类, 逐一介绍其核心特性, 并从比容量、分解电压、反应产物、原材料价格等指标横向对比, 清晰呈现各种补钠剂优劣。本文针对研究广泛的羧酸钠盐, 深入剖析其补钠机理, 详细阐释钠离子释放、有机阴离子失电子及重排的全过程, 为理解作用机制提供思路。本文讨论了有机正极补钠剂分解产气和残留等关键问题, 同时介绍了主流改善方案: 碳复合技术增强导电性、纳米化处理增大反应活性、双层涂布技术改善电极结构稳定性, 为性能及应用优化提供可行路径。最后, 提出未来有机正极补钠剂开发的设计原则, 涵盖性能、工艺和成本等维度, 期望为相关技术研发与应用提供指导。

关键词: 钠离子电池; 预钠化; 有机正极补钠剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0921

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1219-17

Research progress on organic sacrificial salts in cathodes for sodium-ion batteries

WANG Ke¹, XU Sifen², ZOU Tingfeng²

(¹Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, ²Shantou University, Shantou 515063, Guangdong, China)

Abstract: Pre-sodiation technology for sodium-ion batteries provides an additional source of active sodium ions to compensate for irreversible sodium ion loss at the anode during the first cycle. It thus improves cathode active material utilization efficiency and alleviates low energy density. Among various pre-sodiation techniques, organic sacrificial salts in cathodes are particularly attractive owing to their high environmental adaptability and no strict humidity control, making them suitable for large-scale application. This review focuses on organic sacrificial salts in cathodes, systematically surveying and analyzing the relevant literature. Based on functional groups, these organic sacrificial salts are categorized into sodium carboxylates and sodium phenoxides. Key characteristics of each type are introduced, and comparative analysis is performed using metrics such as specific capacity, decomposition voltage, reaction products, and raw material cost, thereby highlighting their strengths and

收稿日期: 2025-10-17; 修改稿日期: 2025-11-12。

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (STKJ2024091)。

第一作者及通信联系人: 王珂 (1986—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向钠离子电池补钠剂、锂离子电池补锂剂、固态电池, E-mail: wangke@cclab.com.cn。

引用本文: 王珂, 许斯奋, 邹庭丰. 钠离子电池有机正极补钠剂研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1219-1235.

Citation: WANG Ke, XU Sifen, ZOU Tingfeng. Research progress on organic sacrificial salts in cathodes for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1219-1235.

limitations. Particular attention is given to sodium carboxylates, one of the most extensively studied classes, with in-depth discussion of their compensation mechanism, including sodium ion release, organic anion oxidation, and subsequent structural rearrangement, to clarify their operational principles. Critical challenges associated with organic sacrificial salts in cathodes, including gas evolution and residue formation during decomposition, are also addressed. Mainstream performance-enhancement strategies, such as carbon compositing to improve electrical conductivity, nanonization to boost reactivity, and double-layer coating to reinforce electrode stability, are summarized. These approaches offer viable routes to optimize the performance and practicality of organic sacrificial salts in cathodes. Finally, we propose design principles for future organic sacrificial salts in cathodes, emphasizing performance, process compatibility, and cost, to guide further research and development in this field.

Keywords: sodium-ion battery; pre-sodiation strategies; organic sacrificial salts in cathodes

全球气候变化挑战日益凸显, 各国相继提出碳中和目标, 积极推动能源结构转型与新能源产业发展^[1]。在此背景下, 新能源汽车、电化学储能等新能源核心产业蓬勃发展。作为当前主流储能技术, 锂离子电池生产规模持续扩张。锂资源的稀缺性及价格波动, 给锂离子电池价值链带来前所未有的压力, 推动了锂离子电池替代技术的研发进程^[2-4]。

钠离子电池凭借资源丰富和成本低廉等显著优势, 成为极具潜力的替代技术之一, 备受学术界与产业界关注^[5-7]。然而, 其发展仍面临关键挑战: 相较于锂离子电池石墨负极约95%的首圈库仑效率, 钠离子电池常用的硬碳负极首圈库仑效率普遍较低(约90%)。负极会形成固态电解质(SEI)膜等消耗来自正极材料的有限活性钠离子, 造成钠离子电池中活性钠离子的短缺, 显著降低了正极材料利用率与电池能量密度^[8-11]。因此, 活性钠离子不可逆损失成为钠离子电池商业化进程中亟待解决的重要问题之一。

针对这一问题, 预钠化技术应运而生。该技术与预锂化技术一脉相承, 其原理是在负极、电解液或正极中引入额外的钠源, 补偿首圈充放电过程中活性钠离子的不可逆损失, 从而显著提升全电池能量密度及循环寿命^[12-19]。

根据预钠化反应发生位点, 可以把预钠化技术分为负极预钠化和正极预钠化两大类。负极预钠化涵盖化学预钠化和电化学预钠化等方式, 正极预钠化则包括富钠正极法与正极补钠剂法等。不同预钠化技术的原理、实施方式、适用范围[为更直观的介绍技术适用范围, 我们把电池生产流程分为四个阶段: 材料制备→浆料制备(湿法工艺)→电极片加

工→电池组装与激活]及优缺点如下。

负极预钠化技术原理是通过钠箔、钠粉、高活性有机钠盐与硬碳等负极材料或负极片发生化学/电化学反应, 生成嵌钠负极, 以实现预钠化^[20-23]。但预钠化负极材料活性过高, 导致其浆料制备面临显著挑战, 因此该技术极少应用在材料制备阶段, 主要在电极片加工阶段实施。尽管负极预钠化技术无残留, 但是所用金属钠或有机钠盐活性高, 操作安全性低, 对工艺控制要求严苛; 预钠化均匀性差, 易导致电池性能波动, 亟需开发适配的新设备与工艺。该技术显著增加环境控制成本及技术开发成本, 削弱了钠离子电池的低成本核心优势, 使其发展受到了限制。

正极预钠化技术原理与负极预钠化技术原理类似, 也包含化学预钠化和电化学预钠化两类。正极化学预钠化技术通常被称作富钠正极法, 在材料制备阶段实现补钠: 具有富钠相的钠电正极材料可与金属钠的混合研磨或者萘钠、联苯钠、芳香族酮钠等溶液反应合成富钠态正极。该技术可用于层状 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 材料、聚阴离子型 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 材料, 富钠态正极材料释放钠离子后自身仍作为正极材料, 不产气、无残余^[24-26]。尽管富钠正极法优势显著, 但预钠化正极材料的脱钠电位降低, 空气稳定性变差(氧气氧化导致材料比容降低), 在一定程度上受到限制。另外其普适性较差, 仅适用于部分正极材料。相比之下, 正极电化学预钠化技术(通常被称为正极补钠剂法)普适性更强。正极补钠剂通常在浆料阶段应用: 将正极补钠剂加入正极浆料, 与正极材料共同制成电极片, 待电池组装后, 在化成阶段充电至

特定电压，正极补钠剂发生不可逆氧化分解，释放钠离子与电子。其释放的钠离子与正极材料释放的钠离子一样，可嵌入负极，实现补钠效果^[27]。该技术的电化学反应发生于电池阶段，且无需开发新设备，较负极预钠化更易实现规模化。

正极补钠剂技术的核心原理可描述为通过部分有机补钠剂替代正极活性材料(如图1所示)，以实现电池体系内钠离子的补充。从能量密度优化角度分析，只有当补钠剂的比容量显著高于正极活性材料时，添加补钠剂的钠离子电池才能获得能量密度收益，因此比容量是筛选补钠剂的首要核心指标。其次，补钠剂的分解电压需与正极材料的充放电电压区间或者电解液稳定的电压区间高度匹配，这一匹配性直接影响电池的循环性能。以典型量产正极材料为例：层状氧化物正极材料 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$

充放电电压区间为2.0~4.0 V，若充电过程中电压超出该区间上限，会导致正极材料晶体结构发生不可逆破坏，进而引发循环性能的急剧衰退，因此与该材料配伍的补钠剂，其分解电压需严格控制在4.0 V以下；对于聚阴离子型正极材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，二者充放电电压区间分别为2.0~3.6 V与2.0~4.3 V，该类材料具有更强的结构稳定性，即使处于较高充电电压下也不易发生结构坍塌，此时电解液的氧化分解成为制约补钠剂应用的关键因素，故与之配合的补钠剂分解电压需低于4.3 V，以避免触发电解液的分解。此外，补钠剂的环境稳定性(如吸湿性、空气稳定性)、工艺兼容性(如与电极制备流程的适配性)、补钠后残留产物的影响以及原材料成本，共同构成其商业化应用的重要评估维度，需在材料设计与筛选过程中综合考量。

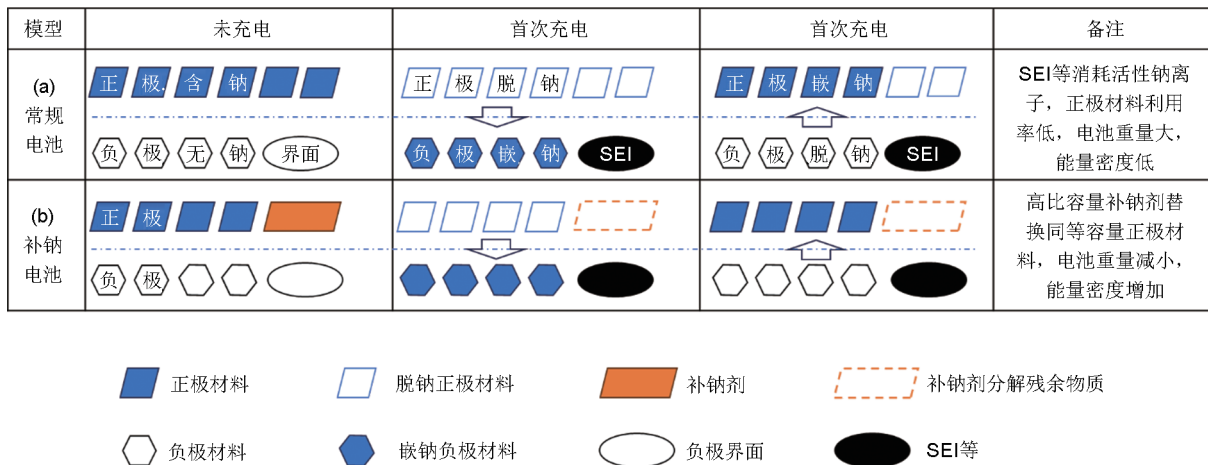


图1 正极补钠剂的补钠原理示意图：(a) 常规钠电池活性钠损失现象；(b) 正极补钠电池补钠机理

Fig. 1 Schematic illustrations of (a) Na loss phenomenon of a typical Na ion cell and (b) Na compensation mechanism with presodiation in the cathode of a Na ion full cell

正极补钠剂通常由钠离子和阴离子组成，补钠过程对应正极补钠剂电化学氧化反应过程，是阴离子被氧化同时释放钠离子的过程。根据阴离子类型，正极补钠剂可分为无机正极补钠剂和有机正极补钠剂两大类。作为无机正极补钠剂开展研究的化合物有氧化钠 Na_2O 、过氧化钠 Na_2O_2 、磷化钠 Na_3P 、硫化钠 Na_2S 、硼氢化钠 NaBH_4 、氨基钠 NaNH_2 、镍酸钠 Na_2NiO_2 、铬酸钠 NaCrO_2 、叠氮化钠 NaN_3 、碳酸钠 Na_2CO_3 、亚硝酸钠 NaNO_2 和氧掺杂硫代磷酸钠 $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$ 等^[28-39]。其中， Na_2O 、 Na_2O_2 对湿度敏感， Na_3P 在空气中不稳定且易转化为剧毒 PH_3 ， Na_2S 与 NaBH_4 吸湿性强， NaNiO_2 易

吸收空气中的水分与二氧化碳， NaNH_2 具有潮解性且能迅速吸收空气中的二氧化碳与水。此外， Na_2NiO_2 和 NaCrO_2 等比容量较低； NaN_3 剧毒且具爆炸性，给电池生产带来安全隐患。综上，受空气稳定性差、比容量低或者安全风险高等因素制约，现阶段真正具备产业化应用潜力的无机正极补钠剂十分有限。

有机正极补钠剂通常指由有机阴离子与钠离子构成的化合物，其补钠原理为充电过程中有机阴离子被氧化并释放钠离子。有机化合物因其分子结构丰富多样，为高性能正极补钠剂的设计提供了广阔空间。相对于无机补钠剂，有机补钠剂比容量有所

降低,但表现出优异的环境稳定性(见表1),本文聚焦有机正极补钠剂展开综述,正是基于其优异的环境稳定性。本综述旨在系统总结有机正极补钠剂的研究进展,通过对比不同有机补钠剂的性能,评估其在提升钠离子电池性能中的优势与局限性,为补钠剂的选型提供科学参考。针对研究广泛的羧酸钠盐,深入剖析其补钠机理,详细阐释钠离子释

放、有机阴离子失电子及重排的全过程,为理解作用机制提供清晰思路。同时,本文介绍了主流性能改善方案:碳复合技术可增强导电性,纳米化处理能增大反应活性,为性能优化提供可行路径。最后提出未来研究方向与改进策略,为后续研究提供明确指导,推动该技术从实验室研究向实际应用的高效转化,加速钠离子电池的商业化进程。

表1 无机和有机补钠剂稳定性及比容量对比

Table 1 Comparison of stability and specific capacity between inorganic and organic sacrificial salts in cathodes

补钠剂类型	化合物	环境稳定性	比容量/(mAh/g)	总结
无机补钠剂	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_3\text{P}/\text{Na}_2\text{S}/\text{NaBH}_4/\text{NaNH}_2/\text{Na}_2\text{NiO}_2/\text{NaCrO}_2/\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$ $\text{NaN}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaNO}_2$	遇水分解,干燥无法恢复活性 遇水再干燥后恢复活性	243~864	比容量较高,大部分遇水分解,干燥也无法恢复活性
有机补钠剂	$\text{CHO}_2\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}/\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Na}_2/\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2/$ $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Na}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Na}/\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4\text{Na}_2/\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4\text{Na}_2/$ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5/\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_6/\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_5/$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_5/\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4/\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	遇水再干燥可恢复活性(可以在水溶液中合成) 易被空气氧化	266~400	比容量较低,绝大部分遇水再干燥可恢复活性

1 有机正极补钠剂的研究现状

根据有机阴离子官能团类型,本文将有机正极补钠剂分为羧酸钠类和酚钠类。其中,羧酸钠类又分为烷基羧酸钠和含官能团的羧酸钠两个亚类。

1.1 羧酸钠类

羧酸钠类是目前研究最为广泛的有机正极补钠剂,其结构中含有羧基($-\text{COO}$),在充电过程中羧酸根 $-\text{COO}$ 被氧化释放钠离子。

1.1.1 烷基羧酸钠

甲酸钠(HCOONa)作为结构最简单的羧酸钠,其理论比容量为394.1 mAh/g,分解电压范围在4.19~4.29 V^[40-41],甲酸钠分解电压曲线如图2(a)。Zhao等人^[40]通过红外光谱分析发现,在充放电循环2次后,电极上 $-\text{COO}$ 的特征峰消失,表明甲酸钠发生了不可逆分解。

乙酸钠(CH_3COONa)和丙酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$),从分子结构上看,是在甲酸钠基础上增加亚甲基($-\text{CH}_2-$),二者分解电压曲线如图2(b)~(c)。相对于甲酸钠,二者的比容量降低(乙酸钠为326.7 mAh/g,丙酸钠为279.0 mAh/g),分解电压随 $-\text{CH}_2-$ 数量的增加略有下降(实测分解电压乙酸钠为4.0~4.18 V^[41-42],丙酸钠为4.10 V^[41])。Zou等

人^[41]认为乙酸钠和丙酸钠的分解基于Kolbe电解的经典机理,乙酸钠分解产物为乙烷(C_2H_6)、二氧化碳(CO_2)和钠离子,无固体产物。Hu等人^[42]则通过原位差分电化学质谱(DEMS)这一检测表征手段,明确了乙酸钠分解产物包含氢气(H_2)和二氧化碳(CO_2)气体。这三款烷基羧酸钠的原料甲酸、乙酸和丙酸价格分别约为2900元/吨、2700元/吨和6700元/吨,具有成本低廉、环境友好等优势,展现出一定的产业化应用潜力。

草酸钠(NaOCCOONa)是多元羧酸钠中的典型代表,其理论比容量为400.0 mAh/g,实测分解电压为3.70~4.41 V^[41,43-45]。草酸钠的分解电压曲线如图3(a)。Niu等人^[44]认为草酸钠分解机理是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$,产物仅有二氧化碳。草酸钠具有环境稳定性好、成本低(原材料草酸约3000元/吨)、补钠后无残留等优点,但其分解电压较高,降低分解电压成为草酸钠补钠剂的研究热点。

丙二酸钠($\text{NaOOCCH}_2\text{COONa}$)、丁二酸钠($\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$)与戊二酸钠($\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$)的分解电压曲线如图3(b)~(d)。从分子结构上看,这三种物质是在草酸钠碳链中插入一个或者多个亚甲基($-\text{CH}_2-$)。它们的理论比容量分别为362.1、330.8、304.4 mAh/g。丙二酸钠

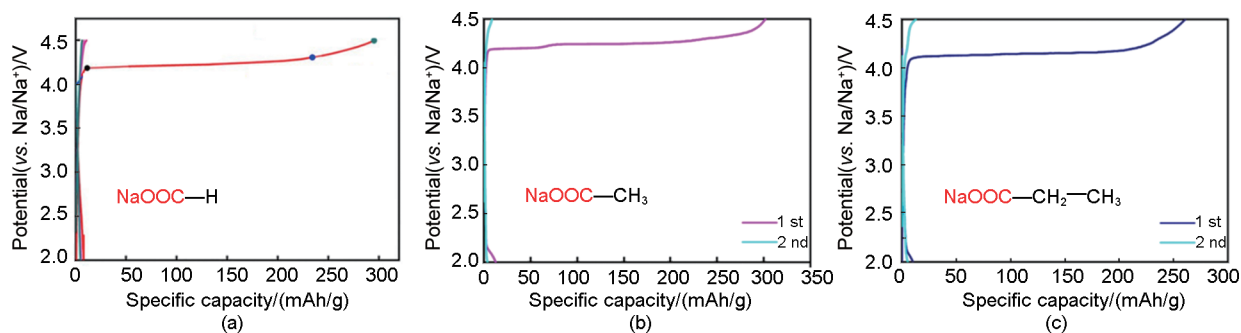


图2 (a) 甲酸钠电极在 100 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[40]; (b) 乙酸钠电极在 100 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[41]; (c) 丙酸钠电极在 100 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[41]

Fig. 2 (a) Charge and discharge curves of sodium formate at 100 mA/g^[40]; (b) charge and discharge curves of sodium acetate at 100 mA/g^[41]; (c) charge and discharge curves of sodium propionate at 100 mA/g^[41]

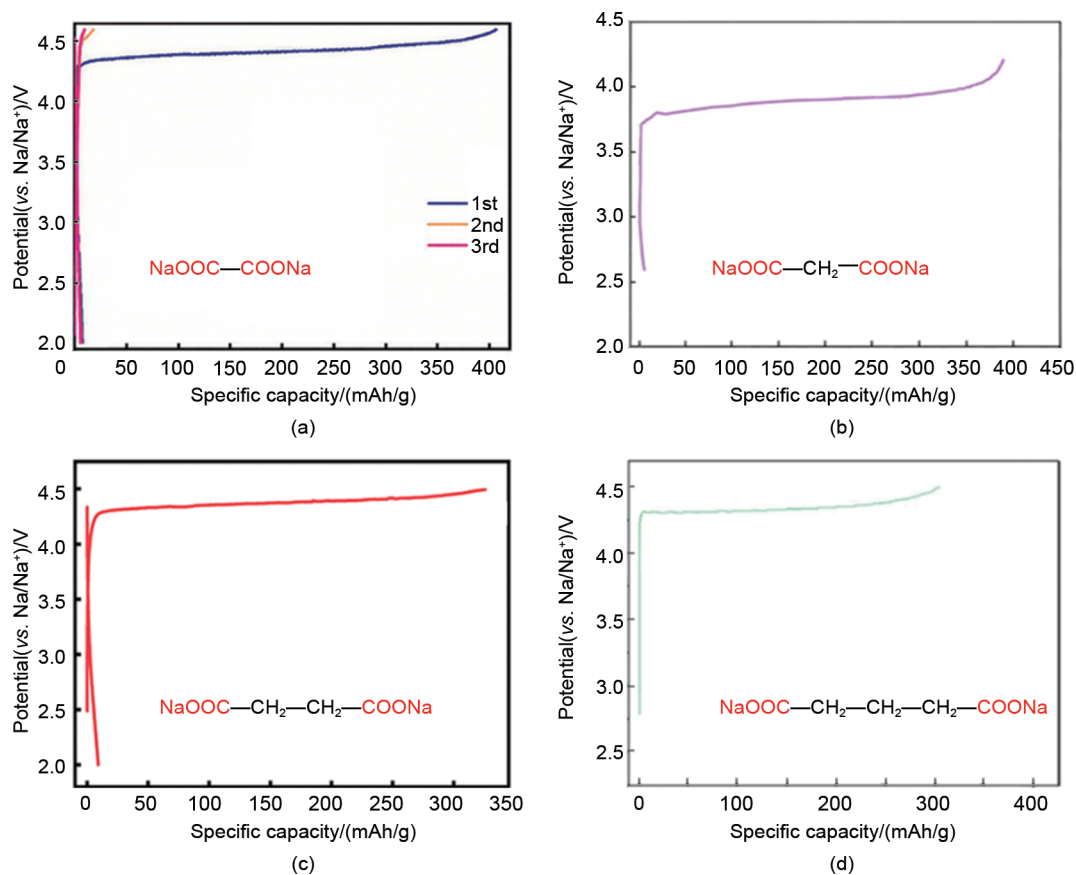


图3 (a)草酸钠电极在 0.2 C 倍率下的充/放电曲线^[44]; (b) 丙二酸钠电极在 0.05 C 电流密度下的充/放电曲线^[46]; (c) 丁二酸钠电极在 20 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[47]; (d) 戊二酸钠电极在 0.1 C 电流密度下的充电曲线^[48]

Fig. 3 (a) Charge and discharge curves of sodium oxalate at 0.2 C^[44]; (b) charge and discharge curves of sodium malonate at 0.05 C^[46]; (c) charge and discharge curves of sodium succinate at 20 mA/g^[47]; (d) charge curve of disodium glutarate at 0.1 C^[48]

实测分解电压为 3.82~3.98 V^[41-46], 从分解电压角度来看, 其作为商业补钠剂潜力较大。丁二酸钠和戊二酸钠比容量实测分解电压分别为 4.39 V 和 4.30 V, 分解电压偏高, 比容量发挥接近理论值^[47-48]。关于分解产物, 仅有丁二酸钠有详细的研究, Yang 等

人^[47]通过 DEMS 检测到丁二酸钠分解产生二氧化碳, 同时通过红外光谱在电池隔膜上检测到 C=C 键峰, 由此判断有烯烃产物生成, 并推导出丁二酸钠的分解机理为 $2C_4H_4O_4Na_2 \rightarrow C_4H_8 \uparrow + 4CO_2 \uparrow + 4Na^+ + 4e^-$ 。这三款二元羧酸钠的原材料丙二酸、

丁二酸和戊二酸的价格分别约为27000元/吨、9700元/吨和38000元/吨,其中丙二酸和戊二酸价格较高,性价比需要探讨。这三款钠盐均具有环境友好、空气稳定、补钠后无残留(根据丁二酸钠研究结果做出的推断)的特点。

通过对现有研究数据的梳理(见表2)可发现,烷基羧酸钠的比容量与其分子结构中烷基链的碳原子数量存在明确相关性:对于一元烷基羧酸钠,当烷基链中碳原子数(即烷基数)大于2时,其理论比容量降至300 mAh/g以下;而在二元烷基羧酸钠体系中,这一临界值为烷基数大于3,超出该范围后比容量同样低于300 mAh/g。基于此规律,当前对烷基羧酸钠的研究多集中于烷基数小于或等于3的体系,对烷基数更多的该类化合物的探索则相对

较少。

值得注意的是,在多元烷基羧酸钠范畴内,仍存在部分理论比容量超过300 mAh/g但尚未被系统研究的潜在材料,典型代表包括乙烷四羧酸钠($C_6H_2O_8Na_4$,理论比容量364.6 mAh/g)、丙烷四羧酸钠($C_7H_4O_8Na_4$,理论比容量345 mAh/g)、丙三酸三钠($C_6H_5O_6Na_3$,理论比容量332 mAh/g)、丁烷四羧酸钠($C_8H_6O_8Na_4$,理论比容量330 mAh/g)、环丙烷二羧酸二钠($C_5H_4O_4Na_2$,理论比容量308 mAh/g)及环丁烷四羧酸钠($C_8H_4O_8Na_4$,理论比容量335 mAh/g)。受限于此类化合物的非大宗化学品属性,其基础物理化学特性(如溶解性、热稳定性、电化学窗口等)及工业化生产成本数据尚未形成公开、可靠的数据库,这也一定程度上限制了其在当前阶段的研究优先级。

表2 烷基羧酸钠关键参数对比表

Table 2 Comparisons of the key parameters of various sodium alkylcarboxylate

名称	化学式	CAS	摩尔质量/(g/mol)	理论比容量/(mAh/g)	实测分解电压/V	参考文献
甲酸钠	CHO_2Na	141-53-7	68.01	394.1	4.19~4.29	[41]
乙酸钠	$C_2H_3O_2Na$	127-09-3	82.03	326.7	4.00~4.18	[42]
丙酸钠	$C_3H_5O_2Na$	137-40-6	96.06	279.0	4.10	[41]
草酸钠	$Na_2C_2O_4$	62-76-0	134.00	400.0	3.70~4.41	[41,43-45]
丙二酸钠	$C_3H_2O_4Na_2$	141-95-7	148.03	362.1	3.82~3.98	[41,46]
丁二酸钠	$C_4H_4O_4Na_2$	150-90-3	162.05	330.8	4.39	[47]
戊二酸钠	$C_5H_6O_4Na_2$	13521-83-0	176.08	304.4	4.30	[48]

1.1.2 含官能团的羧酸钠

含官能团的羧酸钠也被用于补钠剂研究,其中含氮和氧官能团的羧酸钠研究较多,含氮官能团的羧酸钠(以下简称含氮羧酸钠)包括氨基乙酸钠、亚

氨基二乙酸二钠、*N*-甲基亚氨二乙酸二钠、四水合乙二胺四乙酸四钠、二乙烯三胺五乙酸五钠等^[48-51]。其比容量和实测分解电压见表3,分解电压曲线如图4。

表3 含氮羧酸钠关键参数对比表

Table 3 Comparisons of the key parameters of sodium carboxylates modified with nitrogen-containing functional groups

名称	化学式	CAS	摩尔质量/(g/mol)	理论比容量/(mAh/g)	实测分解电压/V	参考文献
氨基乙酸钠	$C_2H_4NO_2Na$	6000-44-8	97.05	276.1	3.85	[49]
亚氨基二乙酸二钠	$C_4H_5NO_4Na_2$	928-72-3	177.06	302.7	3.82	[48]
<i>N</i> -甲基亚氨二乙酸二钠	$C_5H_7NO_4Na_2$	—	191.09	280.5	3.60	[48]
四水合乙二胺四乙酸四钠	$C_{10}H_{12}N_2O_8Na_4 \cdot 4H_2O$	64-02-8	380.17	282.0	3.80	[50]
二乙烯三胺五乙酸五钠	$C_{14}H_{18}N_3O_{10}Na_5$	140-01-2	503.26	266.3	4.00	[51]

这几种含氮羧酸钠基本上均以氨基乙酸钠为基本结构单元,官能团类型涵盖氨基、亚氨基、次氨基和氨甲基等。相较于烷基羧酸钠,含氮羧酸钠比容量有所降低,理论比容量在266~303 mAh/g(实测四水合乙二胺四乙酸四钠和二乙烯三胺五乙酸五钠均超过理论比容量,Jo等人^[50-51]认为是结晶水或者残存在盐中

的水分解导致),分解电压则大幅下降,实测分解电压区间为3.60~3.80 V。关于含氮羧酸钠的补钠反应产物,Lin等人^[48]对亚氨基二乙酸二钠的分解进行了详细研究,通过原位差分电化学质谱(DEMS)检测表征手段明确了其气体分解产物为二氧化碳(CO_2)。同时,利用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)检测表

明, 正极表面 C_2NH 片段的信号强度显著增强, 表明亚氨基二乙酸二钠在电化学氧化分解过程中, 生成了含氮的固体产物。氨基乙酸钠的原材料氨基乙酸价格约为 11000 元/吨, 亚氨基二乙酸二钠价格约为 52000 元/吨。*N*-甲基亚氨基二乙酸二钠并非大宗化工产品, 其真实价格不易获取。工业上的大宗乙二胺四

乙酸钠盐主要以四水合钠盐形式存在, 价格约为 12000 元/吨。二乙烯三胺五乙酸五钠多以水溶液形式存在, 价格约为 10000 元/吨。对于钠离子电池应用, 含氮的羧酸钠成本和分解产物均较为友好, 但是含氮的无水多元羧酸钠吸湿性较强, 在保存和使用过程中需严格控制环境湿度。

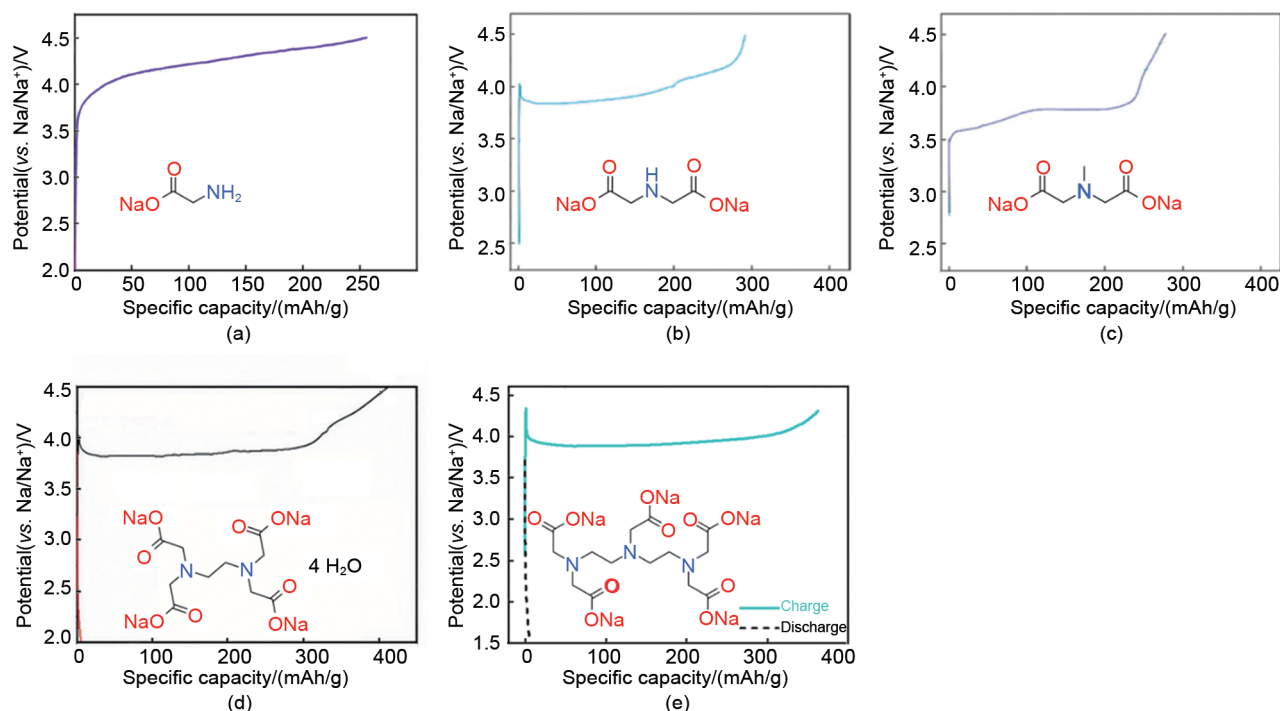


图4 (a) 甘氨酸钠电极在 0.1 A/g 下的充电曲线^[49]; (b) 亚氨基二乙酸二钠电极在 0.1 C 倍率下的充电曲线^[48]; (c) *N*-甲基亚氨基二乙酸二钠电极在 0.1 C 倍率下的充电曲线^[48]; (d) 四水合乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na·4H₂O)电极在 15 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[50]; (e) 二乙烯三胺五乙酸五钠(DTPA-5Na)电极以 10 mA/g 电流密度下的充/放电曲线^[51]

Fig. 4 (a) Charge profile of sodium glycinate at 0.1A/g^[49]; (b) charge curve of disodium iminodiacetic acid at 0.1 C^[48]; (c) charge curve of disodium *N*-methyliminodiacetate at 0.1 C^[48]; (d) charge and discharge curves of EDTA-4Na·4H₂O at 15 mA/g^[50]; (e) charge and discharge curves of DTPA-5Na at 10 mA/g^[51]

除上述已被研究的化合物外, 还有亚氨基二琥珀酸四钠(318.02 mAh/g)、氨基三乙酸三钠(312.76 mAh/g)、*N,N*-二(羧甲基)- β -氨基丙酸三钠(296.56 mAh/g)、谷氨酸二乙酸四钠(305.34 mAh/g)及 2-(二羧甲基)丙二酸四钠(346.88 mAh/g)等具有类似结构的含氮多羧酸钠盐^[52], 可推测其在电池体系

中的氧化分解产物具有相似性, 其理论比容量与工业化成本特征显示出作为有机正极补钠剂的应用潜力。

作为补钠剂研究的含氧官能团的羧酸钠有草酸钠、二甘醇酸二钠、羟基丁二酸二钠、柠檬酸三钠, 官能团有羰基、醚和羟基。其比容量和实测分解电压见表 4, 分解电压曲线如图 5。

表4 含氧官能团的羧酸钠关键参数对比表

Table 4 Comparisons of the key parameters of sodium carboxylates modified with oxygen-containing functional groups

名称	化学式	CAS	摩尔质量/(g/mol)	理论比容量/(mAh/g)	实测分解电压/V	参考文献
中草酸钠	Na ₂ C ₃ O ₅	7346-13-6	162.01	330.8	4.00	[53-54]
二甘醇酸二钠	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₅	—	178.05	301.0	4.35	[48]
羟基丁二酸二钠	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₅	676-46-0	178.05	301.0	4.05	[47]
柠檬酸三钠	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	68-04-2	258.07	311.5	4.02	[55]

从分子结构上看, 中草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_5$)是在草酸钠碳链中插入羰基, 其理论比容量为330.8 mAh/g, 实测分解电压为4.0 V^[53-54]。Fernández-Ropero 等人^[53]认为中草酸钠的分解反应为 $\text{Na}_2\text{C}_3\text{O}_5 \rightarrow 2.5\text{CO}_2 \uparrow + 0.5\text{C} + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ 。分解产物包括用于补钠的

Na^+ 、气体产物 CO_2 和固体产物单质碳C。该化合物在商业上以水合中草酸钠形态存在, 需在200℃真空加热得到无水化合物。中草酸钠空气稳定性好, 少量固体产物对导电性有提升, 大宗价格不易获取, 低成本合成方法值得研究。

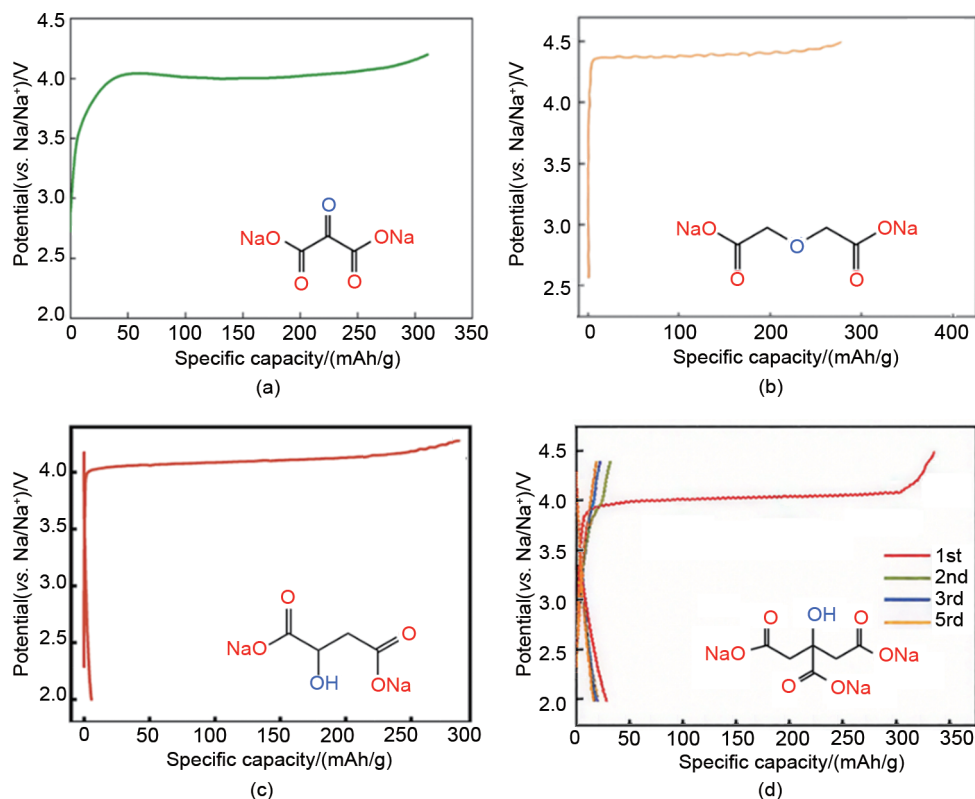


图5 (a) 中草酸钠电极在0.1 C的倍率下的充电曲线^[53]; (b) 二甘醇酸二钠电极在0.1 C倍率下的充电曲线^[48]; (c) 羟基丁二酸钠电极在20 mA/g电流下的充/放电曲线^[47]; (d) 柠檬酸三钠电极在20 mA/g电流下的充/放电曲线^[55]

Fig. 5 (a) Charge curve of sodium mesoxalate at 0.1 C^[53] (b) charge curve of disodium diglycolate at 0.1 C^[48]; (c) charge and discharge curves sodium malate at 20 mA/g^[47]; (d) charge and discharge curves of the sodium citrate at 20 mA/g^[55]

二甘醇酸二钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_5$)含有醚键, 理论比容量为301.0 mAh/g, 实测分解电压为4.35 V^[48]。羟基丁二酸二钠(苹果酸钠 $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_5$)和柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)含有羟基, 二者比容量分别为301.0 mAh/g和311.5 mAh/g, 实测分解电压分别为4.05 V和4.02 V^[47,55]。Yang 等人^[47]的研究表明, 羟基丁二酸二钠分解会产生二氧化碳气体, 同时在隔膜上检测到含羟基产物。Zhang 等人^[55]研究则发现, 柠檬酸三钠分解会产生一氧化碳和氢气, 并且在隔膜上观察到黄色固体残留物质, 推断其分解反应为 $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8 + 6\text{CO} \uparrow + 3\text{H}_2 \uparrow + 6\text{Na}^+ + 6\text{e}^-$ 。二甘醇酸二钠和羟基丁二酸二钠的大宗报价未查到, 试剂价格可参考原材料苹果酸价格约

14000元/吨。无水柠檬酸三钠吸湿性较强, 工业上以二水合柠檬酸钠形式生产销售, 二水合柠檬酸钠价格为5000元/吨。羟基丁二酸二钠和柠檬酸三钠补钠反应后均有残留, 对电池长期性能的影响值得关注。

在含官能团的羧酸钠补钠剂中, 除含氮、氧类型外, 含硫的羧酸钠亦构成重要研究分支。这类材料通过在分子结构中引入硫醚键(—S—)等官能团, 形成如硫代二乙酸钠、硫代二丙酸钠等代表性化合物, 其比容量为276.12 mAh/g和241.21 mAh/g, 实测分解电压约为4.0 V和3.8 V^[56]。二者实测比容量均超过理论比容量, 具体机理尚待研究。

1.2 酚钠类

方酸钠、玫棕酸钠和邻苯二酚钠都含有芳香

环, 因此归纳为酚钠类。该三种补钠剂的比容量和实测分解电压见表5, 分解电压曲线如图6。

方酸钠($\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$)的相关研究论文较多, 其在3.6 V发生不可逆分解, 理论比容量约为339.19 mAh/g, 分解产生二氧化碳、一氧化碳和碳^[57-59]。其氧化反应方程式为 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4 \rightarrow x\text{CO}_2 \uparrow + x\text{C} + (4 - 2x)\text{CO} \uparrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ 。方酸钠的环境稳定性和产物残留等均能满足电池需求。然而, 方酸钠的原材料方酸作为精细化工产品, 尚未实现量产, 目前试剂价格极高(约2500元/kg), 短期内难以满足钠离子电池大规模应用的需求。

玫棕酸钠($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$)理论比容量为250.42 mAh/g, 也是备受关注的补钠剂。实验测试结果表明, 其分解电压在3.75 V, 容量达到300 mAh/g, 超过了理

论比容量^[60-61]。当添加到层状氧化物钠电正极材料中时, 充电过程电压曲线出现波动, 研究认为可能是产生二氧化碳气体所致。玫棕酸钠氧化部分产物为环己六酮, 可溶解在电解液中, 这之前众多文献描述一致^[63]。玫棕酸钠与方酸钠情况类似, 同样存在价格过高(试剂价格约3240元/kg), 难以满足钠电池应用需求的问题。

邻苯二酚钠($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)理论比容量为347.89 mAh/g, 分解电压在2.4~2.8 V, 分解原理为 $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{邻苯二酮}) + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ 。其产物邻苯二酮在电解液中溶解度较高^[62]。邻苯二酚钠价格约为13000元/吨, 钠离子电池应用易于接受。邻苯二酚钠在空气中稳定性欠佳, 易被缓慢氧化为邻苯二酮, 实际应用中可能存在风险。

表5 酚钠关键参数对比表

Table 5 Comparisons of the key parameters of sodium salts with phenolic-like structural features

名称	化学式	CAS	摩尔质量/(g/mol)	理论比容量/(mAh/g)	实测分解电压/V	参考文献
方酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$	—	158.02	339.2	3.60	[57-59]
玫棕酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$	523-21-7	214.04	250.4	3.75	[60-61]
邻苯二酚钠	$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	—	154.07	347.9	2.40	[62]

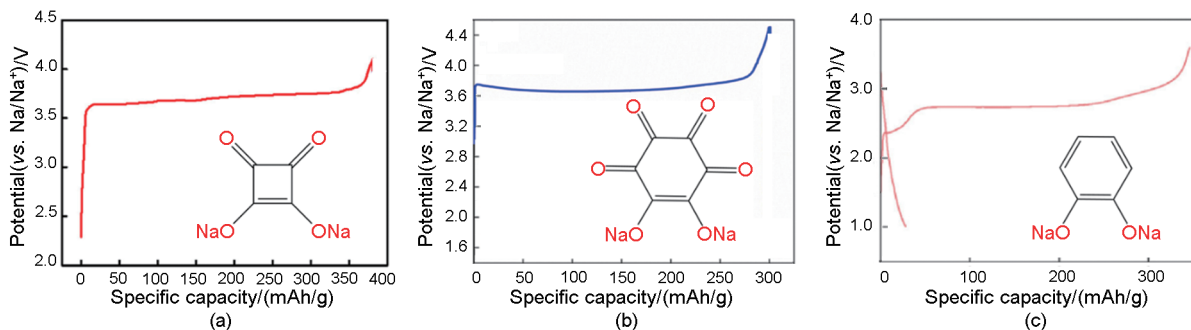


图6 (a) 方酸钠电极在0.05 C倍率下的充电曲线^[59]; (b) 玫棕酸钠电极在0.1 C倍率下的充电曲线^[61]; (c) 邻苯二酚钠电极充/放电曲线^[62]

Fig. 6 (a) Charge curve of disodium squarate at 0.05 C^[59]; (b) charge curve of disodium rhodizonate at 0.1 C^[61]; (c) charge and discharge curves of 1,2-dihydroxybenzene Na salt^[62]

如上文所述, 含官能团的羧酸钠(尤其是含氮官能团羧酸钠)具有氧化还原电位较低的显著优势。与之类似的, 在酚钠类化合物中引入氮、硫等元素构建的杂环酚钠类化合物(如羟基吡啶钠、羟基噻吩钠等及其衍生物)也可能展现出独特的电化学特性。值得注意的是, 酚类化合物固有的化学稳定性问题(如易氧化), 仍是该类材料作为补钠剂应用前需重点攻克的关键技术要点。

当前有机正极补钠剂研究的各类材料在分子结构、关键性能、产业化潜力及应用瓶颈上呈现显著

差异, 具体可归纳为以下三方面。①性能与结构强关联, 规律特征显著。有机正极补钠剂的比容量、分解电压等核心性能与分子结构存在明确依赖关系。②产业化潜力分化, 成本与稳定性成关键制约。烷基羧酸钠中的甲酸钠、草酸钠等凭借原材料低成本优势(价格总结见表6)和环境友好特性, 成为最具产业化前景的候选材料。③研究空白与方向明确, 机理与应用优化需突破。在机理研究层面, 多数材料的分解机理尚未明确; 在材料体系层面, 仍有部分潜在材料尚未被研究, 可能存在性能突破的空间。

表6 补钠剂或原料大宗报价(2024-11-04—2025-11-04)

(单位:元/吨)

Table 6 Bulk quotations of organic sacrificial salts in cathodes or their raw materials from Nov 4, 2024 to Nov 4, 2025

(Unit: yuan/ton)

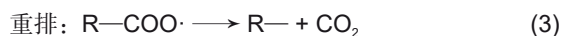
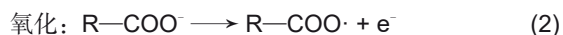
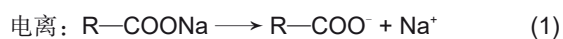
补钠剂/原料	日均价	最小值	最大值	中位值	平均值
甲酸	2830	2400	3550	2975	2929
甲酸钠	2642	2471	2781	2626	2635
乙酸	2420	2350	3030	2690	2703
无水乙酸钠	5700	5700	6025	5862	5813
丙酸	5429	5429	7733	6581	6787
草酸	2986	2850	3257	3054	3049
丙二酸	26750		未查到年度报价统计数据		
丁二酸	9760		未查到年度报价统计数据		
丁二酸二钠	10750	10750	11000	10875	10969
戊二酸	38000		未查到年度报价统计数据		
氨基乙酸	10550		未查到年度报价统计数据		
亚氨基二乙酸二钠	52000		未查到年度报价统计数据		
N-甲基亚氨基二乙酸		未查到大宗报价, 试剂价格约 722.8 元/kg			
乙二醇四乙酸钠	11633	11400	11925	11662	11731
二乙烯三胺五钠水溶液(50%)	9840		未查到年度报价统计数据		
中草酸/中草酸钠		未查到大宗报价, 原材料中草酸二乙酯试剂价格约为 1800 元/kg			
二甘醇酸/二甘醇酸钠		未查到大宗报价, 原材料二甘醇酸试剂价格约为 1226 元/kg			
羟基丁二酸	14200		未查到年度报价统计数据		
一水柠檬酸	4750	4750	5188	4969	4948
柠檬酸钠	5167	5117	5180	5148	5141
方酸		未查到大宗报价, 方酸试剂价格约 2500 元/kg			
玫棕酸钠		未查到大宗报价, 玫棕酸钠试剂价格约 3240 元/kg			
邻苯二酚	12700		未查到年度报价统计数据		

2 有机正极补钠剂分解关键问题

根据文献中描述的现象及其归纳的分解方程式, 有机正极补钠剂氧化分解释放钠离子的原理如下。

2.1 羧酸钠分解机理

以烷基羧酸钠分解为例, 可以简化为以下 3 个步骤:



Zou 等^[41]研究人员关注电离过程, 认为氧金属键(O—Na)断裂(电离)是实现有机酸钠分解的重要因素, 氧金属键合强度决定了分解电位。研究提供了甲酸钠、乙酸钠、苯甲酸钠、草酸钠、丙二酸钠和丁烯二酸钠的键合能数据对比(见表 7), 说明在一定范围内, O—Na 键能增强, 羧酸钠的氧化电势增加。但也能看到一些数据偏离规律, 这 5 种化合

物对比, 乙酸钠是 O—Na 键能最小的, 但是其分解电压并非最低。因此可以推断, 影响分解电压的因素不仅包括氧金属键(O—Na)的键能, 还存在其他因素值得进一步探究。

Lin 等^[48]研究人员更关注氧化过程, 认为分子最高占据轨道(HOMO)能级是化合物氧化电势的关

表7 羧酸盐的 O—Na 键能和分解电压^[41]Table 7 The calculated bonding energy of O—Na moiety and decomposition potentials for various carboxylates^[41]

名称	化学式	O—Na 键能/eV	实测分解电压/V
甲酸钠	CHO ₂ Na	6.04	4.29
乙酸钠	C ₂ H ₃ O ₂ Na	2.74	4.18
苯甲酸钠	C ₇ H ₅ O ₂ Na	5.88	4.22
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	5.84	4.19
丙二酸钠	C ₃ H ₂ O ₄ Na ₂	5.66	3.98
丁烯二酸钠	C ₄ H ₂ O ₄ Na ₂	5.93	4.36

键影响因素。该研究分别对比了二甘醇酸二钠、戊二酸二钠、亚氨基二乙酸二钠、*N*-甲基亚氨基二乙酸二钠的分子最高占据分子轨道(HOMO)能级(见

表8)。研究发现,随着HOMO能级增大,化合物分解电势降低。此外,O—Na键能也与分解电势呈现相关性,O—Na键能越大,分解电势越高。

表8 羧酸盐的O—Na键能、HOMO和分解电压^[48]

Table 8 The calculated bonding energy of O—Na moiety, HOMO energy and decomposition potentials for various carboxylates^[48]

名称	化学式	O—Na键能/eV	HOMO/eV	实测分解电压/V
二甘醇酸二钠	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₅	3.536	-0.223	4.35
戊二酸钠	C ₅ H ₆ O ₄ Na ₂	3.300	-0.218	4.30
亚氨基二乙酸二钠	C ₄ H ₅ NO ₄ Na ₂	2.480	-0.184	3.82
<i>N</i> -甲基亚氨基二乙酸二钠	C ₅ H ₇ NO ₄ Na ₂	2.455	-0.181	3.60

Yang等^[47]则关注重排过程,计算并对比了丁烯二酸钠、丁二酸钠和羟基丁二酸钠的碳碳键(C—COONa)的键能,发现随着键能减小,氧化分解电势降低。

从各个方面来看,官能团同时影响了HOMO能级、O—Na键能和C—COONa的键能,供电子官能团有利于降低添加剂的氧化电位,这一规律的发现为补钠剂分子设计提供了方向。

2.2 补钠产物残留和产气问题

在有机正极补钠剂的研究与应用中,残留与产气问题始终是重点关注问题(如图7),这两大问题若未得到妥善解决,可能导致电池性能快速衰减甚至失效。补钠剂残留本质在于补钠剂分解产物在电解液中的溶解性相对应,不同类别材料的残留特性直接决定了对电池性能的干扰程度。据此有机正极补钠剂具体可分为3类:第一类是“无残留”(气体产物)补钠剂,以烷基羧酸钠为典型代表。其分解产物以烷烃和二氧化碳为主,这类物质在碳酸酯、醚类等常用电解液中溶解度低,大部分随排气操作排出电池,对电池性能几乎无负面影响,如草酸钠、乙酸钠经多次循环测试后,电极界面未检测到明显残留物质,电池容量保持率仍能维持较高水平。若气体排出不完全则会成为有害残留,阻碍钠离子传导导致界面黑斑、析出钠枝晶、电池衰退加速等不良后果,甚至引起电池鼓包等安全问题。负压化成或者化成后剪开气袋再真空封装是避免气体残留的有效方案^[42]。第二类是“难溶解残留”补钠剂(不溶固体产物),涵盖中草酸钠、方酸钠、*N*-甲基亚氨基二乙酸二钠等。它们的分解产物中,二氧化碳、一氧化碳等气体成分易逸出,仅残留少量不溶于电解液的固态物质(如中草酸钠和方酸钠分解

产生的微量碳、*N*-甲基亚氨基二乙酸二钠生成的CN₃碎片)。这些固态残留不会在电解液中迁移,对电池性能的影响较小。第三类是“可溶解残留”补钠剂(溶解产物)。例如羟基丁二酸钠分解产物含羟基^[47],柠檬酸钠分解产物含羧基^[59],玫瑰酸钠分解产物为环己六酮^[63],邻苯二酚钠分解产物为邻苯醌。羟基、羧基、羰基等在低电位下均不稳定,大概率会与负极的钠金属或嵌钠负极材料发生反应生成对应的醇钠、羧酸钠或者酚钠盐,消耗活性钠离子。从补钠角度来看,这类材料的可溶性残留对电池性能的干扰最为显著,是目前产业化应用中需重点规避的类型。当然某些可溶性副产物如邻苯醌在负极表面生成COONa或者CONa官能团可以改善电池动力学,展现出有益的一面^[62]。

关于产气,其对电池性能的影响具有“双向性”,需结合产气程度与电池结构综合判断。一方面,过量产气会引发明显的负面效应。有机补钠剂分解产生的二氧化碳、烷烃等气体,若在密闭电池体系内大量积累,会增加电池阻抗,甚至导致电池黑斑、析锂等问题;更直接的影响是气体逸出时会在电极片上留下孔洞,若产气速率过快、产气量过大,孔洞会相互连通形成裂缝,导致活性物质与集流体脱离,甚至电极片整体剥离。Yang等人^[47]研究显示,丁二酸二钠添加量从10%增加到20%时,电极表面甚至出现明显裂纹,循环中容量衰减速率加快。另一方面,适度产气形成的孔洞也存在积极作用。若产气量可控,电极片上形成的微小孔洞可作为离子传输通道,有效提升电解液浸润性,减少浓差极化。Hu等人^[42]通过压汞法测试发现,乙酸钠补钠后电极孔隙率提升,电池在倍率充放电电压差值较无补钠剂体系有显著改善。此外,这些孔洞

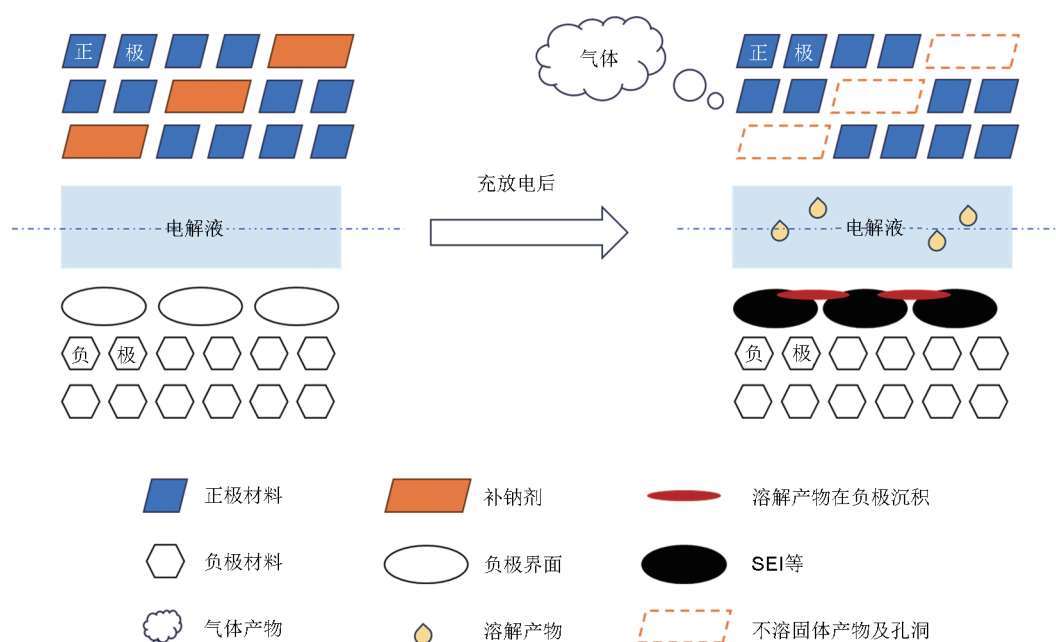


图7 添加有机正极补钠剂的钠离子电池充放电后可能的状态

Fig. 7 Possible states of sodium-ion batteries after charge-discharge cycles with organic sacrificial salts in cathodes

还能缓解电极材料在充放电过程中的体积膨胀，间接提升循环稳定性。

2.3 全电池补钠效率(补钠剂分解效率)问题

为了量化补钠剂的利用率和评估全电池补钠效果，本文参考电池库仑效率或者能量效率的计算公式，提出补钠效率的概念：补钠的“产出投入比”，也就是实测补钠容量(通过全电池充电测试得到的补钠剂容量)与理论补钠容量(补钠剂添加量乘补钠剂容量核算出的补钠剂容量)的比值，表述为式(4)：

$$x = \frac{C_{\text{实测补钠容量}}}{C_{\text{理论补钠容量}}} = \frac{C_{\text{(实测正极 + 补钠剂充电容量)}} - C_{\text{(实测正极充电容量)}}}{m_{\text{(补钠剂添加量)}} \times c_{\text{(补钠剂比容量)}}} \quad (4)$$

$$= \frac{C_{\text{(实测正极 + 补钠剂充电比容量)}} - C_{\text{(实测正极充电比容量)}}}{w\%_{\text{(补钠剂比例)}} \times c_{\text{(补钠剂比容量)}}}$$

如图8在 $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{O}_2$ 正极中添加10%亚氨基二乙酸二钠补钠剂，电池充电比容量从96.3 mAh/g(未添加补钠剂实测正极材料比容量)增加到189.2 mAh/g(添加补钠剂实测正极+补钠剂比容量)^[48]。根据式(4)，核算补钠效率 $x = (189.4 - 96.3)/(10\% \times 302.9) = 307.4\%$ 。

经系统调研现有文献发现，多数研究未对补钠效率展开详细探讨，且可用于补钠效率计算的关键数据(如补钠剂实际贡献容量、正极材料基准容量等)较为匮乏。为此，本文通过提取相关文献中全电池性能图的关键数据，依据前文提出的补钠效率

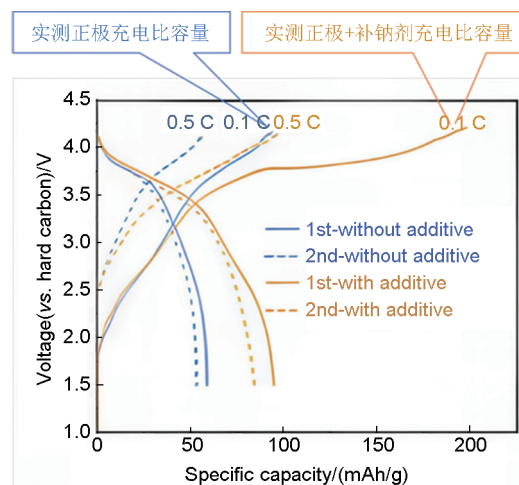


图8 添加10%亚氨基二乙酸二钠的全电池0.1 C充放电曲线(橙色)和未添加亚氨基二乙酸二钠的全电池0.1 C充放电曲线(蓝色)^[48]

Fig. 8 Charge-discharge profiles of the full cells without or with 10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\text{Na}_2$ with a current density of 0.1 C^[48]

计算公式，核算了补钠效率结果见表9。

从计算结果可见，补钠效率分布范围较宽。补钠效率低于100%较容易理解，即为补钠剂分解不完全。另外，大量补钠效率计算结果大于100%，甚至可达300%。结合所提出的补钠效率计算公式(补钠效率与实测总容量呈正相关)分析，补钠效率超出100%的核心原因在于实测总容量(补钠剂贡献

容量与正极材料容量之和)偏高。本研究认为,这一现象可能源于补钠剂在全电池体系中除发生预期的分解补钠反应外,还引发了其他副反应(如补钠剂的多级分解、电解液组分参与电化学反应、补钠剂与电极界面发生额外氧化还原反应等),进而产生了额外的容量贡献。

表9 补钠剂在全电池中补钠效率

Table 9 Sodium supplement efficiency in full cells

补钠剂	正极材料	补钠剂比例/%	实测正极+补钠剂充电比容量/(mAh/g)	实测正极充电比容量/(mAh/g)	补钠剂理论比容量/(mAh/g)	补钠效率/%
CHO ₂ Na ^[40]	Na _{0.66} Ni _{0.26} Zn _{0.07} Mn _{0.67} O ₂	15	193	102	394.1	153.9
Na ₂ C ₂ O ₄ ^[44]	Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O ₂	10	180	120	400.0	150.0
C ₃ H ₂ O ₄ Na ₂ ^[46]	Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O ₂	20	250	120	362.1	179.5
C ₄ H ₅ NO ₄ Na ₂ ^[46]	P2-Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O ₂	10	189.4	96.3	302.7	307.3
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ^[55]	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ /rGO	10	160	115	311.5	144.4
Na ₂ C ₄ O ₄ ^[57]	P2-Na _{2/3} Mn _{1/2} Fe _{1/2} O ₂	31	185	101	339.2	79.9
Na ₂ C ₆ O ₆ ^[62]	P2-Na _{0.67} Mn _{0.6} Fe _{0.25} Co _{0.15} O ₂	20	210	120	250.4	179.7

值得注意的是,前文提及的部分补钠剂(如DTPA-5Na、玫棕酸钠等)单独测试时已出现实测比容量超过理论比容量的情况,这一现象与补钠效率偏高的结果相互印证,进一步表明有机正极补钠剂在全电池中的反应机制具有复杂性。因此,要实现有机正极补钠剂的高效应用,亟需通过更多表征技术深化其在复杂电池体系中的反应机理研究,明确容量来源及副反应路径,为补钠剂的性能优化提供理论支撑。

3 有机正极补钠剂性能优化和应用优化

有机正极补钠剂性能优化的主要工作聚焦于降低补钠剂的分解电压,包括降低欧姆极化和电化学极化。

在降低欧姆极化方面,科研人员采用的方案包括选用高比表面导电剂或者增加导电剂用量。有机补钠剂的电子电导率一般比较低,例如草酸钠电子电导率 10^{-10} S/cm。Niu等人^[44]研究了碳种类和碳含量对草酸钠在电池中的分解电位的影响,如图9,实验选用4种典型碳基导电添加剂:传统超P炭黑(SP,低比表面积)、短多壁碳纳米管(s-MWCNTs)、科琴黑(KB,高比表面积多孔碳)及有序介孔碳(CMK-3,超高比表面积有序孔结构)。实验结果表明高比表面积碳材料可有效降低Na₂C₂O₄的氧化过电位。高比表面积、多孔结构的碳材料(如KB、CMK-3)可提供更多活性位点,促进均匀分散,为电荷转移提供高效通道。在碳种类确定的前提下,

增加碳含量可强化导电网络的连续性,进一步降低极化过电位。当与碳添加剂的质量比为8:1(碳含量低)时,Na₂C₂O₄的氧化分解电位为4.38 V;随着碳含量增加(质量比为2:1),分解电位逐步降低至4.15 V。根据市场调研,一般情况下,使用高比表面积的导电剂或者增加导电剂的用量也意味着成本增加,因此在应用时需要寻找性能与成本之间的最佳平衡点。

在降低电化学极化方面,采用的方案包括控制补钠剂粒径以及开发催化技术等。He等人^[43]通过重结晶这一“自下而上”的方式将草酸钠粒径降低到1微米以下。Jo等人^[50]通过球磨这一“自上而下”的破碎工艺将EDTA-4Na·4H₂O的粒径从50微米左右降低至3微米,随后再开展电化学研究。有机盐大多在水中溶解度较高,在结晶过程中,晶体容易生长变大,除非采取措施抑制晶核生长,如反溶剂法。不过,即便如此,在干燥步骤中仍存在团聚的风险。相比之下,“自上而下”的破碎方式在工业上应用更为广泛,纳米研磨设备常用于锂/钠电池正极材料和导电剂浆料的制备过程,对于补钠剂的研发生产而言,这是一种成本较低且易于实现的控制粒径方案,值得借鉴。催化技术开发方面,Niu等^[44]采用商业的二氧化钌RuO₂催化剂降低草酸钠的分解电压到3.98 V。He等人^[43]深入探讨了碳纳米管/二氧化锰(CNT/MnO₂)催化剂降低草酸钠分解电压的机理,发现MnO₂在催化草酸钠(Na₂C₂O₄)分解过程中遵循Mars-Van Krevelen机制。具体反应过程如下:首先,草酸钠分子吸附在

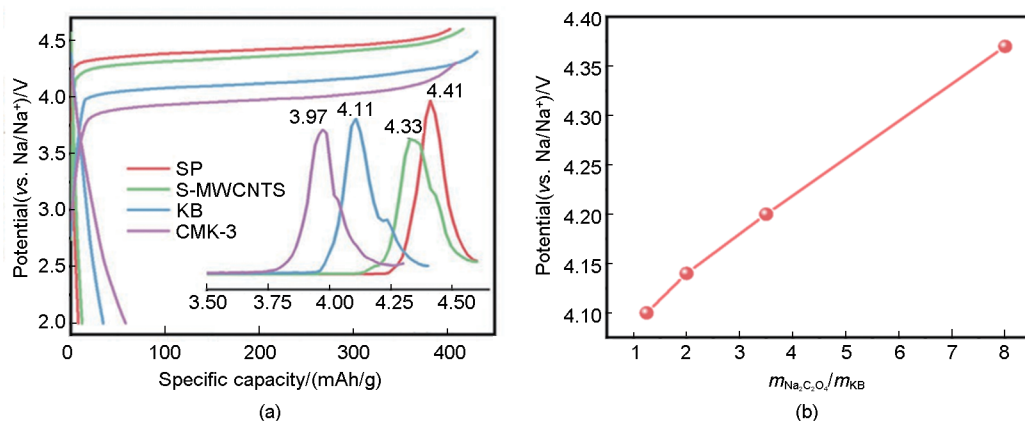


图9 (a) 导电剂(类型或者比表面积差异)对 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电化学氧化电位的影响; (b) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 电化学氧化电位与导电添加剂用量的关系^[44]

Fig. 9 (a) Effect of different conductive additives on electrochemical oxidation potential of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; (b) relationship between $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oxidation potential and amount of conductive additive^[44]

MnO_2 表面;接着发生氧化反应形成中间物种;最后中间物种进一步氧化并释放产物。在这一过程中, MnO_2 富含表面活性氧位点,能够有效降低草酸钠分解过程的能垒,从而促进反应顺利进行。催化反应的一般前提是催化剂与补钠剂之间能有效接触或吸附。现有文献中报道的正极补钠剂和催化剂通常均为固态形式,这使得二者在微观层面上的接触界面存在缺陷。即使补钠剂颗粒外层能够与催化剂接触并优先发生反应,但当外层反应结束后,次外层甚至内部的补钠剂如何与催化剂接触便成为问题,持续的催化反应究竟如何发生或者说补钠剂是否可以完全反应,需要深入且严谨地探讨。另外,补钠剂分解后催化剂会残留在电池中,在一定程度上会催化电解液分解,对于电池长期性能影响也值得考虑。

有机正极补钠剂应用优化的典型工作为双层电极结构研究。传统补钠策略多将补钠剂直接混入正极活性物质中,补钠剂的分解产物如 CO_2 气体破坏正极膜片导电网络,进而降低循环稳定性。He等^[43]提出补钠催化复合层与正极层分别涂布的双层正极结构,补钠剂的分解集中在顶层,其分解产物气体排出不影响正极层结构,确保正根本征容量与循环稳定性不受影响。该技术用到了喷涂工艺和二次辊压,补钠浆料的喷涂可采用现有电池生产线的自动喷涂设备,无需新增特殊设备;辊压是电极制备的标准工序,可直接整合到现有流程中。

4 结论与展望

有机正极补钠剂在钠离子电池中具有重要的作

用,能够有效解决钠离子电池首次充电时钠离子的不可逆损失问题,提高电池的能量密度和循环寿命。目前的研究已经取得了一些显著的成果,开发出了多种具有不同结构和性能的有机补钠剂,并对其作用机理有了较为深入的理解。然而,基于成本、环境稳定性、兼容性、安全性、长期可靠性等因素,尚有一款补钠剂实际应用于钠离子电池,未来开发的有机正极补钠剂应满足以下基本要求。

(1) 比容量高。相同质量或者体积的补钠剂能够提供比正极材料更多的钠离子,一般要求比容量是正极材料比容量的2倍以上。

(2) 分解电压低。补钠剂分解电压应低于电解液分解电压和正极材料过充电压,一般要求在 $4.0\text{ V}(\text{vs. Na}^+/\text{Na})$ 以内,以避免在电池工作过程中引发副反应。

(3) 稳定性好。在自然环境中稳定性好,不会与空气中的水、氧、二氧化碳等发生反应而变性,便于储存和运输,降低生产成本。

(4) 工艺兼容性好。在电池生产过程中不会与NMP、黏结剂、正极材料、铝箔、电解液等发生反应而影响电池制成。同时,不会恶化正极膜片的黏结力和压实密度,确保电池的结构稳定性和性能一致性。

(5) 残留少且无害。补钠剂分解后残留少或者不会留下恶化电池电性能或者安全性能的残留物,避免对电池的长期性能产生负面影响。

(6) 成本低。作为钠离子电池添加剂,低成本是商业化最基本的条件。补钠剂的价格应合理,使

其在钠离子电池的整体成本中占据较小比例, 以提高钠离子电池的市场竞争力。

参考文献

- [1] KITTNER N, LILL F, KAMMEN D M. Energy storage deployment and innovation for the clean energy transition[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17125. DOI:10.1038/nenergy.2017.125.
- [2] EFTEKHARI A, KIM D W. Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 395: 336-348. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.089.
- [3] NAYAK P K, YANG L T, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2018, 57(1): 102-120. DOI:10.1002/anie.201703772.
- [4] HU Y S, LI Y Q. Unlocking sustainable Na-ion batteries into industry[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(11): 4115-4117.
- [5] YADAV P, PATRIKE A, WASNIK K, et al. Strategies and practical approaches for stable and high energy density sodium-ion battery: A step closer to commercialization[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100385. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100385.
- [6] RUDOLLA A, RENNIE A J R, HEAP R, et al. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(13): 8279-8302.
- [7] DELMAS C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1703137. DOI:10.1002/aenm.201703137.
- [8] MENG J Q, JIA G F, YANG H J, et al. Recent advances for SEI of hard carbon anode in sodium-ion batteries: A mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 986541. DOI: 10.3389/fchem.2022.986541.
- [9] HE H N, SUN D, TANG Y G, et al. Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 233-251. DOI:10.1016/j.ensm.2019.05.008.
- [10] ARAVINDAN V, LEE Y S, MADHAVI S. Best practices for mitigating irreversible capacity loss of negative electrodes in Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1602607. DOI:10.1002/aenm.201602607.
- [11] PAN Y, ZHANG Y Z, PARIMALAM B S, et al. Investigation of the solid electrolyte interphase on hard carbon electrode for sodium ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 799: 181-186. DOI:10.1016/j.jelechem.2017.06.002.
- [12] LIN K, LIU M, QIN X Y, et al. Practical evaluation of presodiation techniques for high energy sodium-based batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(18): 17062-17086. DOI: 10.1021/acsnano.5c02104.
- [13] DEWAR D, GLUSHENKOV A M. Optimisation of sodium-based energy storage cells using pre-sodiation: A perspective on the emerging field[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1380-1401.
- [14] SONG Z R, ZOU K Y, XIAO X H, et al. Presodiation strategies for the promotion of sodium-based energy storage systems[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2021, 27(65): 16082-16092. DOI:10.1002/chem.202102433.
- [15] WANG Z, CHEN S M, QIU J M, et al. Full-cell presodiation strategy to enable high-performance Na-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(45): 2302514. DOI: 10.1002/aenm.202302514.
- [16] ZHANG S H, CAO R Y, PU X J, et al. Access to advanced sodium-ion batteries by presodiation: Principles and applications [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 92: 162-175. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.01.029.
- [17] ZOU K Y, DENG W T, CAI P, et al. Pre-lithiation/presodiation techniques for advanced electrochemical energy storage systems: Concepts, applications, and perspectives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(5): 2005581. DOI: 10.1002/adfm.202005581.
- [18] MU J J, LIU Z M, LAI Q S, et al. An industrial pathway to emerging presodiation strategies for increasing the reversible ions in sodium-ion batteries and capacitors[J]. *Energy Materials*, 2022, 2(6): 200043. DOI:10.20517/energymater.2022.57.
- [19] CHEN W H. Emerging presodiation strategies for long-life sodium-ion batteries[J]. *Energy Lab*, 2023, 1: 230008. DOI: 10.54227/elab.20230008.
- [20] WANG H B, XIAO Y Z, SUN C, et al. A type of sodium-ion full-cell with a layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ cathode and a pre-sodiated hard carbon anode[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(129): 106519-106522.
- [21] TANG J L, KYE D K, POL V G. Ultrasound-assisted synthesis of sodium powder as electrode additive to improve cycling performance of sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 476-482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.067.
- [22] MOEEZ I, JUNG H G, LIM H D, et al. Presodiation strategies and their effect on electrode-electrolyte interphases for high-performance electrodes for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41394-41401.
- [23] LIU X X, TAN Y C, LIU T C, et al. A simple electrode-level chemical presodiation route by solution spraying to improve the energy density of sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1903795. DOI:10.1002/adfm.201903795.
- [24] MIRZA S, SONG Z H, ZHANG H Z, et al. A simple pre-sodiation strategy to improve the performance and energy density of sodium ion batteries with $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as the cathode material[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(44): 23368-23375.
- [25] LIU Y, WU X Y, MOEEZ A, et al. Na-rich $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes for long cycling rechargeable sodium full cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(3): 2203283. DOI:10.1002/aenm.202203283.
- [26] ZHANG S H, WANG J, CHEN K A, et al. Aromatic ketones as mild presodiating reagents toward cathodes for high-performance

- sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(10): e202317439. DOI: 10.1002/anie.202317439.
- [27] 徐硕炯, 张俊喜, 张世明. 钠离子电池正极材料的研究进展[J]. *电池*, 2013, 43(4): 239-241. DOI:10.3969/j.issn.1001-1579.2013.04.017.
- XU S J, ZHANG J X, ZHANG S M. Research progress in the sodium-ion battery cathode material[J]. *Battery Bimonthly*, 2013, 43(4): 239-241. DOI:10.3969/j.issn.1001-1579.2013.04.017.
- [28] JEŹOWSKI P, CHOJNACKA A, PAN X, et al. Sodium amide as a "zero dead mass" sacrificial material for the pre-sodiation of the negative electrode in sodium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 375: 137980. DOI:10.1016/j.electacta.2021.137980.
- [29] LIU X X, TAN Y C, WANG W Y, et al. Ultrafine sodium sulfide clusters confined in carbon nano-polyhedrons as high-efficiency presodiation reagents for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27057-27065.
- [30] GUO Y J, NIU Y B, WEI Z, et al. Insights on electrochemical behaviors of sodium peroxide as a sacrificial cathode additive for boosting energy density of Na-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2772-2778.
- [31] ZHANG B, DUGAS R, ROUSSE G, et al. Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10308. DOI: 10.1038/ncomms10308.
- [32] CHEN Y L, ZHU Y L, SUN Z F, et al. Achieving high-capacity cathode presodiation agent via triggering anionic oxidation activity in sodium oxide[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2407720. DOI:10.1002/adma.202407720.
- [33] SATHIYA M, THOMAS J, BATUK D, et al. Dual stabilization and sacrificial effect of Na₂CO₃ for increasing capacities of Na-ion cells based on P2-Na_xMO₂ electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(14): 5948-5956.
- [34] JEŹOWSKI P, CROSNIER O, BROUSSE T. Sodium borohydride (NaBH₄) as a high-capacity material for next-generation sodium-ion capacitors[J]. *Open Chemistry*, 2021, 19(1): 432-441. DOI: 10.1515/chem-2021-0040.
- [35] PAN X X, CHOJNACKA A, JEŹOWSKI P, et al. Na₂S sacrificial cathodic material for high performance sodium-ion capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 471-478. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.086.
- [36] PARK K, YU B C, GOODENOUGH J B. Electrochemical and chemical properties of Na₂NiO₂ as a cathode additive for a rechargeable sodium battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6682-6688. DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02684.
- [37] LIAO J H, ZHANG F P, LU Y, et al. Sodium compensation and interface protection effects of Na₃PS₃O for sodium-ion batteries with P2-type oxide cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135275. DOI:10.1016/j.cej.2022.135275.
- [38] SHEN B L, ZHAN R M, DAI C L, et al. Manipulating irreversible phase transition of NaCrO₂ towards an effective sodium compensation additive for superior sodium-ion full cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 524-529. DOI:10.1016/j.jcis.2019.06.056.
- [39] MARTINEZ DE ILARDUYA J, OTAEGUI L, LÓPEZ DEL AMO J M, et al. NaN₃ addition, a strategy to overcome the problem of sodium deficiency in P2-Na_{0.67}[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ cathode for sodium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 197-203. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.10.084.
- [40] ZHAO B Y, ZHANG F P, LI W L, et al. Sodium formate as a highly efficient sodium compensation additive for sodium-ion batteries with a P2-type layered oxide cathode[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2024, 53(4): 1964-1974. DOI: 10.1007/s11664-024-10938-9.
- [41] ZOU K Y, SONG Z R, GAO X, et al. Molecularly compensated pre-metallation strategy for metal-ion batteries and capacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(31): 17070-17079. DOI:10.1002/anie.202103569.
- [42] HU L, CHEN Y F, ZHANG Q F, et al. Sodium acetate as residual-free presodiation additive for enhancing the energy density of sodium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(3): 1148-1157. DOI:10.1021/acsenerylett.3c02744.
- [43] HE W H, GUO Y J, WANG E H, et al. Boosting sodium compensation efficiency via a CNT/MnO₂ catalyst toward high-performance Na-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(15): 18971-18979.
- [44] NIU Y B, GUO Y J, YIN Y X, et al. High-efficiency cathode sodium compensation for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(33): 2001419. DOI:10.1002/adma.202001419.
- [45] SUN C K, ZHANG X, LI C, et al. A safe, low-cost and high-efficiency presodiation strategy for pouch-type sodium-ion capacitors with high energy density[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 64: 442-450. DOI:10.1016/j.jechem.2021.05.010.
- [46] CAO J, YE J, LIU J, et al. Bulk-to-interface electronic engineering in organic self-sacrificing additives unlocks high-energy sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2025, 145: 111476. DOI:10.1016/j.nanoen.2025.111476.
- [47] YANG Z Y, SHI Q H, YU X, et al. High-efficacy multi-sodium carboxylate self-sacrificed additives for high energy density sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103511. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103511.
- [48] LIN X T, ZHOU J, LIU J, et al. Electronic structure modulation enables sodium compensation in cathode organic additives for sodium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(2): 798-806.
- [49] ZOU K Y, SONG Z R, LIU H Q, et al. Electronic effect and regiochemistry of substitution in pre-sodiation chemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(49): 11968-11979.
- [50] JO J H, CHOI J U, PARK Y J, et al. New insight into ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt as a sacrificing sodium ion source for sodium-deficient cathode materials for full cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5957-5965.
- [51] JO J H, CHOI J U, PARK Y J, et al. A new pre-sodiation additive for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32:

- 281-289. DOI:10.1016/j.ensm.2020.07.002.
- [52] 牛玉斌, 林锡涛, 周静, 等. 钠离子电池正极用有机链状补钠剂及其制备方法和正极极片及电池. CN118005524A[P]. 2024-05-10.
- [53] FERNÁNDEZ-ROPERO A J, ZARRABEITIA M, BARALDI G, et al. Improved sodiation additive and its nuances in the performance enhancement of sodium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(10): 11814-11821.
- [54] CANAL-RODRÍGUEZ M, ARNAIZ M, MARTIN S, et al. Sodium mesoxalate as pre-sodiation agent for sodium-ion capacitors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 335: 130512. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130512.
- [55] ZHANG R, TANG Z, SUN D, et al. Sodium citrate as a self-sacrificial sodium compensation additive for sodium-ion batteries [J]. Chemical Communications, 2021, 57(35): 4243-4246.
- [56] 西南大学. 金属补偿添加剂及其制备方法、金属离子电池正极极片、金属离子电池和电池包: 202410997088.2[P]. 2024-11-15.
- [57] MARTÍNEZ DE ILARDUYA J, OTAEGUI L, GALCERÁN M, et al. Towards high energy density, low cost and safe Na-ion full-cell using P2-Na_{0.67}[Fe_{0.5}Mn_{0.5}]O₂ and Na₂C₄O₄ sacrificial salt[J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134693. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.134693.
- [58] SHANMUKARAJ D, KRETSCHMER K, SAHU T, et al. Highly efficient, cost effective, and safe sodiation agent for high-performance sodium-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2018, 11(18): 3286-3291. DOI:10.1002/cssc.201801099.
- [59] PAN X X, CHOJNACKA A, BÉGUIN F. Advantageous carbon deposition during the irreversible electrochemical oxidation of Na₂C₄O₄ used as a presodiation source for the anode of sodium-ion systems[J]. Energy Storage Materials, 2021, 40: 22-30. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.04.048.
- [60] ZOU K Y, CAI P, TIAN Y, et al. Voltage-induced high-efficient *in situ* presodiation strategy for sodium ion capacitors[J]. Small Methods, 2020, 4(3): 1900763. DOI:10.1002/smt.201900763.
- [61] MARELLI E, MARINO C, BOLLI C, et al. How to overcome Na deficiency in full cell using P2-phase sodium cathode—A proof of concept study of Na-rhodizonate used as sodium reservoir[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227617. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227617.
- [62] WU W, HU Z L, ZHAO Z F, et al. A functional cathode sodium compensation agent for stable sodium-ion batteries[J]. Green Energy & Environment, 2025, 10(1): 173-182. DOI: 10.1016/j.gee.2024.02.009.
- [63] LU Y, HOU X S, MIAO L C, et al. Cyclohexanehexone with ultrahigh capacity as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(21): 7020-7024. DOI:10.1002/anie.201902185.