



游离钠对钠离子电池制程及电化学性能的影响

王宇作^{1,2}, 邵海涛², 罗飞², 周家莉^{2,3}, 杨军¹, 李文州¹, 乔志军², 阮殿波^{1,2}, 周丽萍^{2,3}
(¹银贮(阜阳)科技有限公司, 安徽 阜阳 236000; ²宁波大学先进储能技术与装备研究院, 浙江 宁波 315000; ³益佳通新能源股份有限公司, 安徽 宣城 242000)

摘要: 为研究层状氧化物正极材料中游离钠含量对钠离子电池工程化制备及电化学性能的影响, 选取高、低游离钠含量的两种层状氧化物正极材料, 系统分析其浆料流变行为、极片制程一致性、界面结合稳定性及电芯性能变化规律。结果表明, 两种正极浆料均表现出典型的剪切变稀特征, 满足连续涂布的基本工艺要求, 但高游离钠含量会增强浆料内部颗粒相互作用和结构化程度, 使浆料表现出更高黏度、更明显的静置增稠行为, 并更早出现初步凝胶化和完全凝胶化现象。极片测试结果显示, 高游离钠体系在涂布及辊压过程中边缘区域厚度波动更明显, 极片一致性相对较差, 且剥离强度低于低游离钠体系, 表明其涂层与集流体之间的界面结合稳定性较弱。电化学测试结果表明, 低游离钠体系具有更高初始放电容量和更低的交流内阻和直流内阻, 在倍率性能、低温放电性能及长期循环稳定性方面均表现更优; 循环800周后, 低游离钠体系容量保持率接近92%, 高于高游离钠体系的约90%。研究表明, 层状氧化物正极材料游离钠含量会通过影响浆料稳定性和极片结构均匀性, 进一步影响电池极化行为及循环稳定性, 降低游离钠含量有利于提升钠离子电池工程化制备稳定性及综合电化学性能。

关键词: 钠离子电池; 游离钠; 浆料稳定性; 极片一致性; 电化学性能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0484

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 10-3851-09

Effects of free sodium on electrode manufacturing and electrochemical performance of sodium-ion batteries

WANG Yuzuo^{1,2}, SHAO Haitao², LUO Fei², ZHOU Jiali^{2,3}, YANG Jun¹, LI Wenzhou¹,
QIAO Zhijun², RUAN Dianbo^{1,2}, ZHOU Liping^{2,3}

(¹Yinchu (Fuyang) Technology Co., Ltd., Fuyang 236000, Anhui, China; ²Institute of Advanced Energy Storage Technology and Equipment, Ningbo University, Ningbo 315000, Zhejiang, China; ³EIKTO New Energy Co., Ltd., Xuancheng 242000, Anhui, China)

Abstract: To investigate the effects of free sodium content in layered oxide cathode materials on the engineering fabrication and electrochemical performance of sodium-ion batteries, two layered oxide cathodes with high and low free sodium contents were selected. We systematically analyzed their slurry rheological behavior, electrode manufacturing consistency, interfacial adhesion stability, and cell performance evolution. The results show that both

收稿日期: 2026-06-04; 修改稿日期: 2026-06-24。

基金项目: 超长寿命磷酸铁锂电池及储能系统关键技术研发及产业化 (202306e08020009), 国家自然科学基金 (52402270), 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目 (2026C04028)。

第一作者: 王宇作 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为钠离子电池, E-mail: wangyuzuo@nbu.edu.cn; 通信作者: 周丽萍, 高级工程师, 研究方向为储能电池, E-mail: zhoulp@eikto.cn。

引用本文: 王宇作, 邵海涛, 罗飞, 等. 游离钠对钠离子电池制程及电化学性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(10): 3851-3859.

Citation: WANG Yuzuo, SHAO Haitao, LUO Fei, et al. Effects of free sodium on electrode manufacturing and electrochemical performance of sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(10): 3851-3859.

cathode slurries exhibit typical shear-thinning behavior and meet the basic processing requirements for continuous coating. However, a higher free sodium content increases particle interactions and structuralization within the slurry, resulting in higher viscosity, more pronounced thickening during standing, and earlier initial and complete gelation. Electrode testing showed that the high-free-sodium system exhibits greater thickness fluctuations at the edge regions during coating and calendaring, as well as poorer electrode consistency and lower peel strength compared to the low-free-sodium system. This suggests weaker interfacial adhesion stability between the coating layer and current collector. Electrochemical tests demonstrate that the low-free-sodium system achieves higher initial discharge capacity, lower alternating current resistance, and lower direct current internal resistance, along with better rate capability, low-temperature discharge performance, and long-term cycling stability. After 800 cycles, the capacity retention of the low-free-sodium system remains close to 92%, surpassing the approximately 90% retention of the high-free-sodium system. These findings indicate that free sodium content in layered oxide cathode materials significantly affects battery polarization behavior and cycling stability by influencing slurry stability and electrode structural uniformity. Therefore, reducing free sodium content is advantageous in enhancing the engineering fabrication stability and overall electrochemical performance of sodium-ion batteries.

Keywords: sodium-ion battery; free sodium; slurry stability; electrode consistency; electrochemical performance

随着新能源产业及大规模储能技术的快速发展,开发兼具低成本、高安全性和长循环寿命的新型储能体系已成为当前电化学储能领域的重要研究方向。相比于锂离子电池,钠离子电池因钠资源储量丰富、分布广泛及成本较低等优势,在储能、电动两轮车及低速动力领域展现出良好的应用前景^[1-3]。层状氧化物正极材料由于具有较高的工作电压、较大的理论比容量以及相对成熟的合成工艺,被认为是最具产业化应用潜力的钠离子电池正极体系之一^[4-6]。然而,随着钠离子电池逐渐向规模化制造与工程应用方向发展,材料本身的物化特性会进一步影响浆料稳定性、极片制程一致性以及电池性能稳定性,因此相关工艺适配性问题逐渐成为研究重点^[7-8]。

目前针对层状氧化物正极材料的研究主要集中在元素掺杂、表面包覆、结构调控及电化学性能优化等方面^[9-10]。随着钠离子电池逐渐向规模化制造与工程应用方向发展,材料本身的物化特性对极片制备工艺及电芯一致性的影响也受到越来越多关注^[11]。颗粒粒径、比表面积、表面化学状态以及材料分散特性等因素会影响浆料流变行为、涂布均匀

性及辊压后极片结构稳定性,并进一步影响电池的极化行为与循环性能^[12-13]。然而,目前相关研究更多集中于材料结构与电化学性能提升,对于层状氧化物材料表面游离钠及残碱组分在工程化制备过程中的影响关注相对不足^[14]。层状氧化物材料在空气环境中容易与水分和 CO_2 发生反应,在颗粒表面形成 NaOH 和 Na_2CO_3 等游离钠化合物。该类组分不同于层状氧化物晶格中的可逆脱嵌 Na^+ ,其在材料储存、制浆及电池充放电过程中更容易参与副反应,但其作用机制及对工程化制备过程的影响仍缺乏系统研究。因此,从工程制备角度研究层状氧化物正极材料游离钠对浆料行为、极片均匀性及电化学性能的影响,对于提升钠离子电池产业化制造稳定性具有重要意义^[15-17]。

基于此,本研究选取两种游离钠含量不同的层状氧化物正极材料,结合硬碳负极构建20 Ah钠离子方形电池体系,系统研究了正极材料游离钠含量对浆料静置稳定性、涂布面密度、极片厚度分布、辊压后剥离力以及电芯电化学性能的影响规律,以期层状氧化物钠离子电池的工程化制备与工艺优化提供参考。

1 实验概述

1.1 实验材料

本研究选取两种层状氧化物正极材料低游离钠 NaL 和高游离钠 NaH 作为研究对象；负极材料采用 Type-2 硬碳（日本可乐丽公司）。正负极材料的基本物性参数如表 1 所示。

表 1 主要材料物性参数					
Table 1 Main material property parameters					
材料	类别	体系	D50 /μm	BET /(m ² /g)	特征
NaL	正极	层状氧化物	4.41	0.79	游离钠 0.0363% (以 Na 计, 酸碱滴定法)
NaH	正极	层状氧化物	7.93	0.71	游离钠 0.0821% (以 Na 计, 酸碱滴定法)
Type-2	负极	硬碳	5.01	6.62	灰分 0.52%, Span 约 1.68

1.2 电极制备与电池组装

正极分别以 NaL 和 NaH 层状氧化物为活性材料，采用 Super P Li 和 50HE 导电胶构建复合导电网络，PVDF 作为黏结剂，NMP 作为溶剂制备正极浆料。正极浆料中活性材料、50HE 导电胶、Super P Li、PVDF 及 NMP 的质量配比为 100：20：2.5：2.3：81.0，理论固含量为 51.5%。负极以 Type-2 硬碳为活性材料，Super P Li 为导电剂，CMC/SBR 为复合黏结体系，去离子水为主要溶剂制备负极浆料。负极浆料中硬碳、CMC、Super P Li、SBR、NMP 及去离子水的质量配比为 100：1.92：2.5：5.5：2：76.1，理论固含量为 56.7%，正、负极浆料均采用“粉体预混-高固含捏合-稀释分散-真空脱泡”工艺制备，浆料制备完成后，在室温条件下静置，并定时测试浆料黏度变化以评价浆料稳定性。脱泡后的正极浆料分别涂覆于铝箔集流体表面，制备 NaL 正极片和 NaH 正极片；负极浆料涂覆于铜箔集流体表面制备硬碳负极片。正负极均采用双面连续涂布方式，涂布速度为 5 m/min。涂布干燥后的极片经辊压处理后进行分切，正极辊压压力为 60 T，辊压速度为 10 m/min；负极辊压压力为 30 T，辊压速度为 45 m/min。采用 NaL/Type-2 和 NaH/Type-2 分别组装 20 Ah 层状氧化物/硬碳钠离子方形电池，电芯采用卷绕结构，按照负极包覆正极原则进行极片尺寸设计，电芯壳体尺寸为 19 mm × 124 mm × 121 mm。电芯装配完成后进行真空烘烤，控制电芯水分含量 ≤300 ppm

(1 ppm=10⁻⁶ μg/g)，随后采用分步注液工艺进行电解液注入，电解液注液量为 118.2 g，注液系数为 6.0。注液完成后进行高温静置、化成及分容处理。

1.3 浆料与极片性能测试

游离钠含量采用酸碱滴定法测定，以正极材料表面及晶界处可提取碱性钠组分中 Na 元素的质量分数表示。将一定质量的正极材料经无水乙醇/去离子水混合溶剂提取后过滤，取滤液用经标定的 HCl 标准溶液滴定，并根据滴定终点计算 NaOH、Na₂CO₃ 等残碱组分对应的钠含量，每组样品平行测试 3 次取平均值。采用旋转流变仪测试浆料静置过程中黏度变化情况，以评价浆料储存稳定性及凝胶化行为。采用面密度测量仪对涂布后极片进行面密度测试，沿极片横向和纵向均匀取样，在直径为 25 mm 区域内测量极片单面及双面面密度，并统计其均值与极差。采用测厚仪对涂布后及辊压后极片厚度进行测试，沿极片横向均匀选取 8 个测试点，并随着走带方向每隔 10 s 进行实时测量，分析极片厚度分布及一致性。采用万能材料试验机测试辊压后极片剥离力变化。

1.4 电化学性能测试

电芯电化学性能测试采用武汉市蓝电电子股份有限公司 CT5002AQ 电池测试系统。测试电压窗口为 2.5~3.95 V，充电过程采用恒流-恒压（CC-CV）方式，先以设定倍率恒流充电至 3.95 V，随后转为恒压充电，直至电流降至 0.05 C；放电过程采用恒流（CC）方式，以设定倍率恒流放电至 2.5 V。测试内容包括预充分容特性、倍率性能、高低温充放电性能和循环性能。

容量和内阻测试在 25℃ 下进行，记录电芯初始放电容量、交流内阻（alternating current resistance, ACR）、直流内阻（direct current internal resistance, DCIR）和首次效率，评价初始容量发挥及极化特性；倍率性能测试在 25℃ 下进行，测试电芯在 0.5 C、1 C 和 2 C 倍率下的放电容量，并以 0.5 C 容量为基准计算容量保持率；高低温充放电测试在 -30℃、-20℃、-10℃、0℃、5℃、15℃、25℃、45℃ 条件下进行，放电倍率为 0.5 C，以 25℃ 放电容量为基准计算容量保持率；循环性能测试在 25℃ 下进行，充放电倍率为 0.5 C，循环周数为 800 周。容量保持率按式(1)计算：

$$R=C_{\#}/C_0\times100\%$$

(1)

式中, R 为容量保持率, %; C_0 为初始放电容量, Ah; C_n 为循环或不同测试条件下的放电容量, Ah。

2 结果与讨论

2.1 浆料流变行为分析

为分析不同层状氧化物正极材料在工程制浆过程中的流变行为差异, 对 NaL 和 NaH 浆料进行了黏度曲线、振荡幅度扫描及三阶段触变恢复测试。由图 1(a) 可知, 随着剪切速率增加, 两种浆料黏度均逐渐下降, 表现出典型的剪切变稀特征, 说明浆料体系属于非牛顿流体, 该特性有利于浆料在涂布过程中降低流动阻力。NaH 浆料整体黏度高于 NaL 浆料, 且在低剪切区域差异更明显, NaH 浆料内部颗粒间相互作用更强。结合材料参数可知, NaH 正极材料游离钠含量为 0.0821%, 高于 NaL 的 0.0363%, 较高的游离钠及残碱组分可能促进颗粒桥联和黏结剂链段缠结, 增强浆料内部网络结构, 从而导致黏度升高。图 1(b) 显示, 随着振荡应力增大, 两种浆料的储能模量和损耗模量均经历稳定平台后快速下降, 说明浆料内部结构在外力作用下逐渐被破坏。低应力区域内, NaH 浆料储能模量明显高于 NaL 浆料, 表明其弹性网络结构更强, 静置过程中更易形成结构化体系并产生凝胶倾向。当应力继续增大时, 两种浆料均出现储能模量与损耗模量交叉, 体系由弹性主导转变为黏性流动主导。图 1(c) 为浆料三阶段触变恢复测试结果, 在初始低剪切阶段, 两种浆料均保持较高黏度; 进入高剪切阶段后, 浆料黏度迅速下降, 说明内部颗粒——黏结剂网络结构被明显破坏; 再次恢复至低剪切阶段后, 两种浆料均表现出一定的触变恢复能力。NaH 浆料恢复后的黏度相较其初始低剪切阶段仍有所下降, 表明高剪切作用后其内部结构存在一定不可逆破坏, 恢复完整性弱于 NaL 浆料, 而 NaL 浆料恢复后的黏度基本接近初始水平, 说明其结构恢复过程更加稳定。结合 NaH 浆料在低剪切区域具有更高黏度和更强弹性响应可知, 较高游离钠含量增强了浆料内部颗粒间相互作用和结构化程度, 使浆料在静置过程中更易增稠和凝胶化, 剪切破坏后的可逆恢复能力差。结合图 1(d)、(e) 浆料实物状态以及表 2 可知, 两种浆料均具有较好的流动性和挂壁状态, 基本满足涂布要求, 表 2 所示浆料凝胶化状态分为“初步凝胶”和

“完全凝胶”两个阶段。初步凝胶阶段浆料黏度显著升高, 宏观流动性明显下降, 出现较强挂壁或弱流动状态, 但仍可通过搅拌或取样进行测试; 完全凝胶阶段浆料基本失去宏观流动性, 倾斜容器后不发生明显流动, 无法满足后续正常涂布和取样测试要求。NaH 浆料更早出现初步凝胶和完全凝胶现象, 说明其静置稳定性较差。而 NaL 和 NaH 除游离钠含量外, 粒径和比表面积也存在差异, 相关研究指出小粒径、高 BET 更易增加颗粒接触和固液界面作用, 从而导致浆料黏度升高^[18]。而本研究中 NaH 浆料反而表现出更高黏度和更明显的静置增稠、凝胶化现象, 说明粒径和比表面积并不能完全解释其流变差异。表面残碱性钠组分可能通过增强颗粒间相互作用、影响 PVDF 在颗粒表面的吸附与分布, 进一步提高浆料内部网络结构强度, 导致浆料黏度升高、触变恢复完整性下降及凝胶倾向增强, 从而降低浆料储存稳定性, 并影响后续涂布均匀性和极片制程一致性。

2.2 极片一致性及力学性能分析

涂布面密度及厚度分布结果如图 2、图 3 和表 3 所示。两种正极材料的单双面涂布面密度均控制在工艺标准范围内。为评价涂布均匀性, 采用均值和极差对面密度波动进行统计, 其中极差 R 定义为测试数据最大值 $x_{\max}$ 与最小值 $x_{\min}$ 之差, 如式(2)。

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2)$$

式中, $x_{\max}$ 为测试数据最大值, $x_{\min}$ 为最小值。NaL 单面面密度范围为 150.93~152.97 g/m², 极差为 2.04 g/m², 均值为 152.41 g/m²; NaH 单面面密度范围为 150.17~153.78 g/m², 极差为 3.61 g/m², 均值为 151.90 g/m²。两种材料双面面密度极差均约为 2.8 g/m², 整体波动较小, 双面连续涂布均匀性较好。

由图 3 箱线图可知, 两种极片横向各测试区域的面密度和厚度分布整体较为集中, 未出现明显“左厚右薄”或“头厚尾薄”等系统性偏差, 但局部区域仍存在一定波动, 其中 NaL 主要在中间及边缘区域波动略大, 而 NaH 边缘区域离散程度更加明显, 其边缘涂布稳定性相对较差。结合流变结果可知, NaH 浆料黏度较高、结构化程度更强, 且剪切破坏后的恢复完整性相对较差, 涂布过程中流平和边缘补偿能力不足, 容易引起局部厚度波动。进一步分析辊压后厚度分布可见, NaL 各区域标准差

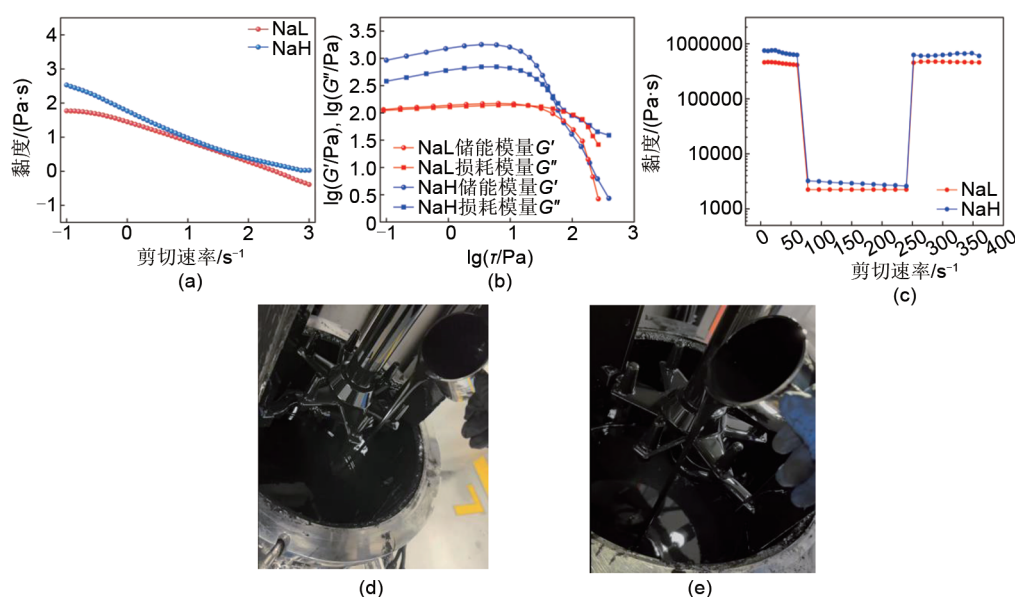


图1 浆料流变行为结果: (a) 黏度曲线; (b) 振荡幅度扫描曲线; (c) 应力松弛 (三区间触变性测试) 曲线; 浆料状态: (d) NaL; (e) NaH

Fig. 1 Rheological behavior and appearance of the slurries: (a) viscosity curves; (b) oscillatory amplitude sweep curves; (c) three-interval thixotropy test (3ITT) curves; slurry state: (d) NaL; (e) NaH

表2 浆料静置黏度变化 (单位: mPa·s)

Table 2 Change in slurry viscosity during standing (unit: mPa·s)

材料	初始	静置时间			
		0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
NaL	3883	5631	9175	10763 (初步凝胶)	完全凝胶
NaH	4216	7350	11897 (初步凝胶)	完全凝胶	—

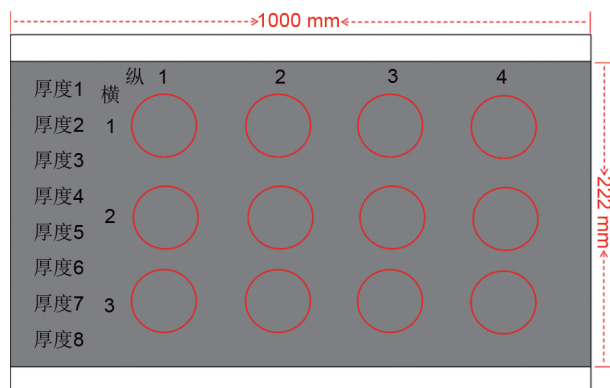


图2 涂布面密度与厚度采点示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling points for coated surface density and thickness

和极差差异较小, 辊压厚度均匀性更优; 而 NaH 边缘区域标准差较高, 较高游离钠含量会增强浆料结构化行为和局部流动阻力, 进而影响涂布边缘稳定性及辊压后极片厚度一致性。

极片剥离强度测试结果如图4所示。NaL 极片整体剥离强度明显高于 NaH 极片, 稳定阶段为 80~95 N/m, 而 NaH 极片主要维持在 50~60 N/m, NaL 体系具有更强的涂层结合力和更好的界面稳定性。这是因为 NaH 材料游离钠含量较高, 容易引起浆料增稠, 残碱组分可能影响 PVDF 在活性颗粒表面的吸附与包覆, 削弱涂层内部黏结网络, 导致浆料流平性下降及局部涂布均匀性不足, 从而影响辊压后涂层致密性和黏结剂分布均匀性。

2.3 电池电化学性能测试

电芯初始电化学性能统计结果如图5所示。两种体系电池均能够满足 20 Ah 钠离子方形电池的基本应用需求。NaL 体系的初始放电容量略高于 NaH 体系, 活性材料利用率更高。这是因为 NaL 浆料在静置过程中黏度增长较缓, 涂布过程中厚度波动较小, 更有利于形成均匀稳定的电极结构, 降低局部极化并提高容量发挥。首次库仑效率方面, NaH 体系略低, 可能与其较高的游离钠及残碱含量有关, 较多的碱性组分在首次充放电过程中更容易诱发界面副反应, 导致不可逆容量损失增加, 从而降低首次效率。从内阻结果来看, NaH 体系的 ACR 和 DCIR 均高于 NaL 体系, 其中 DCIR 差异更加明显, NaH 电池具有更高的极化程度。结合浆料流变和涂布结果分析可知, 较高的游离钠含量会增强浆料结

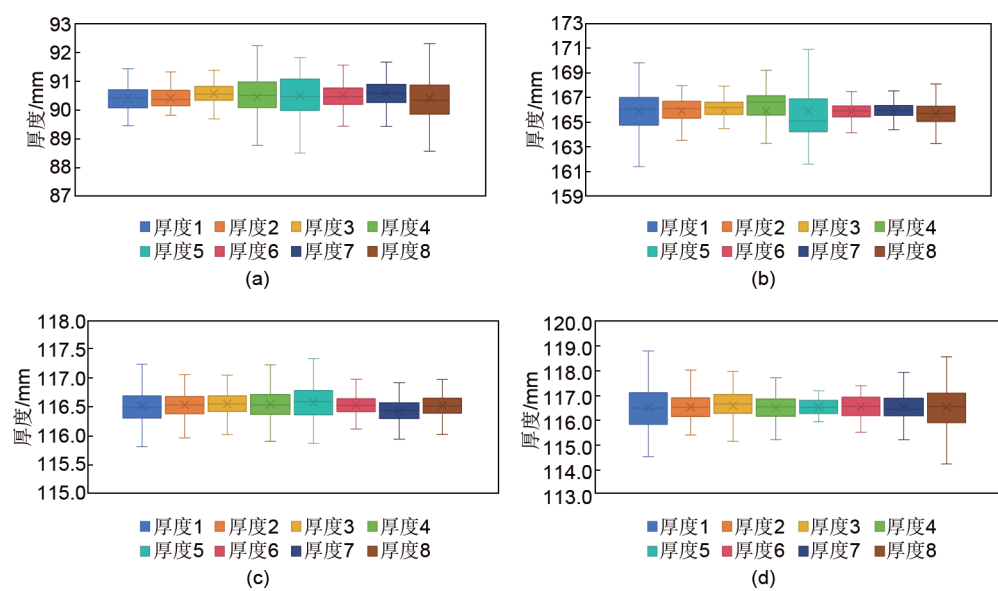


图3 正极单双面涂布厚度：(a) NaL，(b) NaH；正极片辊压厚度：(c) NaL，(d) NaH

Fig. 3 Thickness distribution of single-side and double-side coated positive electrodes: (a) NaL and (b) NaH; thickness distribution of calendered positive electrodes: (c) NaL and (d) NaH

表3 正极涂布面密度值								(单位: g/m ²)
Table 3 Positive electrode coating surface density value								(unit: g/m ²)
材料	测试项目	统计量	纵1	纵2	纵3	纵4	极差	均值
NaL	单面面密度 152.2±2.3	横1	152.13	152.52	152.94	151.75	152.97-150.93=2.04	152.41
		横2	152.92	150.93	151.77	151.35		
		横3	152.53	152.94	152.97	152.18		
	双面面密度 304.3±4.6	横1	304.55	305.72	305.39	305.77	306.52-303.74=2.78	305.43
		横2	305.72	304.53	305.74	304.96		
		横3	306.13	305.36	306.52	303.74		
NaH	单面面密度 152.2±2.3	横1	150.57	151.73	152.74	151.32	153.78-150.17=3.61	151.90
		横2	152.12	151.76	152.55	152.94		
		横3	150.17	151.36	153.78	152.53		
	双面面密度 304.3±4.6	横1	304.52	305.74	305.33	305.76	306.54-303.72=2.82	305.49
		横2	305.78	304.53	305.92	304.97		
		横3	306.17	305.35	306.54	303.72		

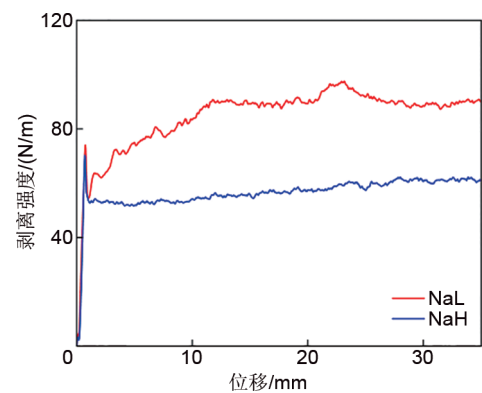


图4 剥离强度测试

Fig. 4 Peel strength curves of the positive electrodes

构化和增稠行为，导致浆料流平性下降，并进一步引起极片局部厚度波动及致密化程度不一致，这种结构不均匀性会影响导电网络和离子传输路径的连续性，从而增加电池内部传输阻抗。相比ACR主要反映电子导通能力，DCIR同时受到界面极化、电解液浸润以及离子扩散行为的影响，对极片制程一致性更加敏感。

倍率性能测试结果如图6所示。随着放电倍率由0.5 C提高至2 C，两种体系电池的放电容量均逐渐降低，高倍率条件下电池内部极化加剧，离子扩散和电荷传输受到一定限制。NaL体系在各倍率

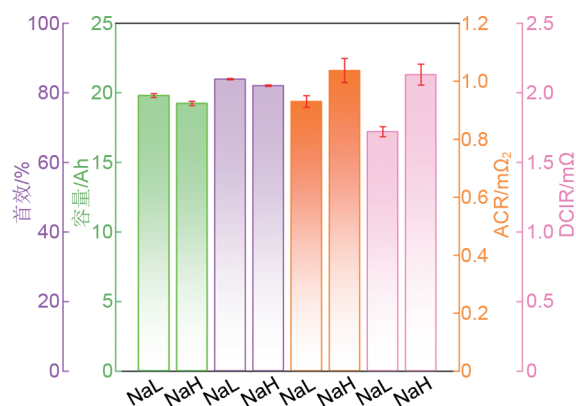


图 5 电池容量、内阻与首效的平均值

Fig. 5 Comparison of the discharge capacity, internal resistance, and ICE of the batteries

下的放电容量均高于 NaH 体系，且在 2 C 条件下仍保持较高容量输出。这是因为 NaH 体系较高的 ACR 和 DCIR 会限制其快速放电能力，NaH 材料游离钠含量较高，引起浆料增稠和涂布流平性下降，

造成导电剂和黏结剂分布不均，更容易形成极化集中，从而导致容量下降和平台降低。而 NaL 浆料稳定性较好，涂布和辊压一致性更优，有利于形成连续的导电网络和均匀的离子传输路径，表现出更好的倍率性能。

图 7(a)给出了两种体系电池在 $-30\sim 45^\circ\text{C}$ 条件下的归一化容量保持率，容量保持率以 25°C 下 0.5 C 放电容量为基准计算。随着温度降低，两种电池的容量保持率均逐渐下降，说明低温条件下离子传输动力学受限，电池极化明显增加。图 7(b)和(c)表明，NaH 体系在低温下平台下降更加明显，曲线整体偏移更大，表明其低温条件下离子传输阻抗更高。这主要与正极一致性导致导电网络和离子传输路径的均匀性有关。电极局部结构不均匀容易引起浓差极化和电荷传输受限，从而导致放电平台下降和容量衰减更加明显。

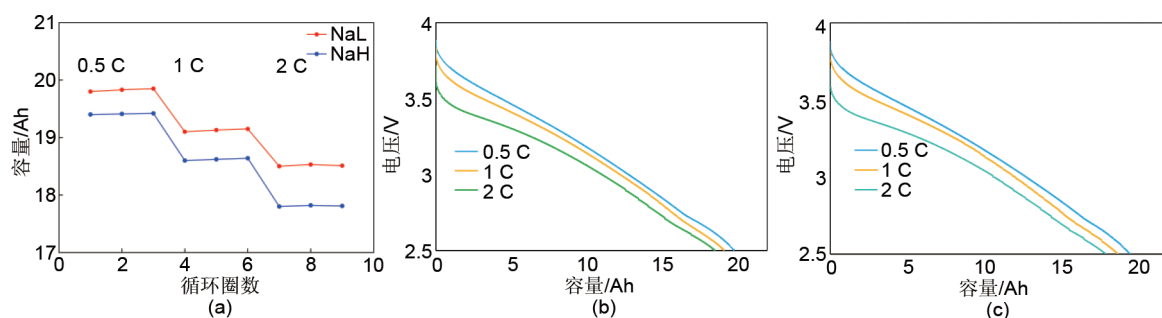
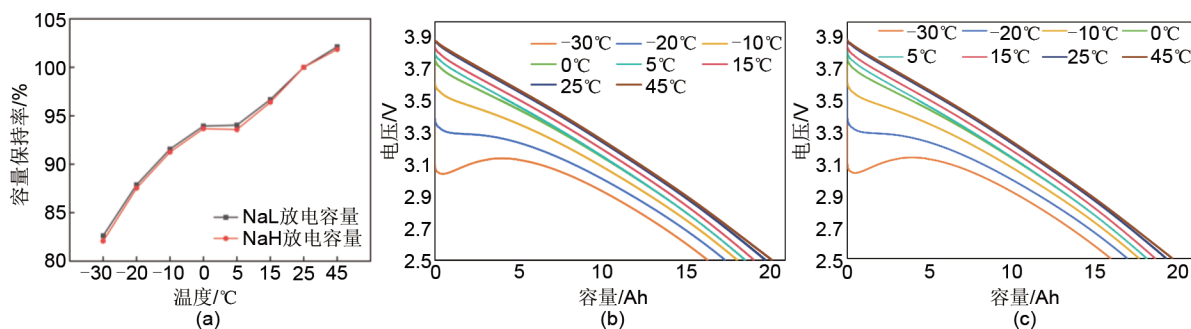
图 6 (a) 25°C 下电池不同倍率放电曲线；(b) NaL 不同倍率放电曲线；(c) NaH 不同倍率放电曲线Fig. 6 (a) Discharge curves of the batteries at different rates at 25°C ; (b) discharge curves of the NaL battery at different rates; (c) discharge curves of the NaH battery at different rates

图 7 (a) 不同温度下电池 0.5 C 归一化容量保持率；(b) NaL 不同温度放电曲线；(c) NaH 不同温度放电曲线

Fig. 7 Temperature-dependent discharge performance of the batteries: (a) normalized capacity retention at 0.5 C under different temperatures; (b) discharge curves of the NaL battery at different temperatures; (c) discharge curves of the NaH battery at different temperatures

图 8 展示了两种体系电池在 25°C 、0.5 C 条件下的循环性能变化情况。随着循环次数增加，两种

电池的容量保持率均逐渐下降，但整体衰减趋势较为平稳，说明层状氧化物/硬碳体系具有较好的循

环稳定性。**NaL**体系在整个循环过程中始终保持更高的容量保持率,循环800周后容量保持率仍接近92%,而**NaH**体系约为90%。两种体系在前期循环中的容量衰减均较缓,随着循环持续进行,**NaH**体系衰减速度逐渐加快,并在中后期出现更加明显的波动现象。为进一步分析两种体系循环稳定性差异,对循环后的电芯进行了EIS测试,结果表明,**NaH**体系循环后界面阻抗/电荷转移阻抗更高,说明其循环过程中极化增长更明显。结合前述浆料流变、极片一致性及剥离强度结果可知,**NaH**体系中后期容量衰减加快和波动增强可能与界面阻抗积累、局部接触不均及极化加剧有关。

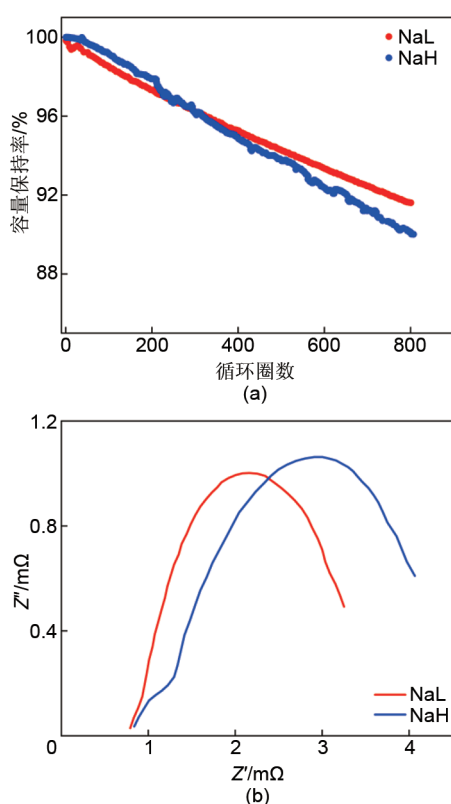


图8 25℃下0.5 C电池循环性能及循环后EIS谱图: (a) 归一化容量保持率; (b) 循环后EIS谱图

Fig. 8 Cycling performance and post-cycling EIS spectra of the batteries at 0.5 C and 25℃: (a) normalized capacity retention; (b) post-cycling EIS spectra

3 结论

本工作以两种游离钠含量不同的层状氧化物正极材料**NaL**和**NaH**为研究对象,系统分析了游离钠对正极浆料行为、极片制程一致性及20 Ah钠离

子方形电池电化学性能的影响。结果表明,较高游离钠含量会增强浆料内部颗粒间相互作用,使**NaH**浆料表现出更高的黏度、更明显的凝胶倾向和更差的结构恢复能力;相比之下,**NaL**浆料流动性和储存稳定性更优,更有利于后续连续涂布过程控制。涂布与辊压结果显示,两种正极材料的面密度均满足工艺要求,但**NaH**极片边缘区域波动更明显,辊压后厚度一致性相对较差,说明较高游离钠含量会通过影响浆料流变行为进一步降低极片制程稳定性。剥离强度测试表明,**NaL**极片剥离强度稳定在80~95 N/m,高于**NaH**极片的50~60 N/m,说明低游离钠正极更有利于形成稳定的涂层结合结构。电化学测试结果表明,**NaL**体系具有更高的初始容量、更低的ACR和DCIR,并在倍率、低温及循环测试中表现出更优的性能。循环800周后,**NaL**体系容量保持率仍接近92%,高于**NaH**体系的约90%。综合来看,降低层状氧化物正极材料游离钠含量有助于提升浆料稳定性、极片均匀性和界面结合强度,从而改善电池倍率性能、低温适应性及长期循环稳定性。需要指出的是,**NaL**和**NaH**材料在粒径及比表面积方面仍存在一定差异,相关因素可能对浆料流变、极片制程及电化学性能产生影响;但**NaL**具有更小粒径和略高比表面积,理论上更易导致浆料黏度升高,而本实验中**NaH**表现出更明显的增稠和凝胶化现象,进一步说明高游离钠/残碱组分在浆料结构化过程中具有重要作用。后续仍需采用粒径、比表面积和形貌更加接近的材料体系进一步验证游离钠含量的独立影响。本研究可为层状氧化物钠离子电池工程化制备及材料选型提供参考。

参考文献

- [1] QIAN J F, WU C, CAO Y L, et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(17): 1702619. DOI: 10.1002/aenm.201702619.
- [2] YOU Y, MANTHIRAM A. Progress in high-voltage cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(2): 1701785. DOI: 10.1002/aenm.201701785.
- [3] WANG P F, YOU Y, YIN Y X, et al. Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Phase transition, air stability, and performance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1701912. DOI: 10.1002/aenm.201701912.

- [4] YU T Y, KIM J, HWANG J Y, et al. High-energy $\text{O}_3\text{-Na}_{1-2x}\text{Ca}_x[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathodes for long-life sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(27): 13776-13786. DOI: 10.1039/d0ta04847j.
- [5] YOU Y, DOLOCAN A, LI W D, et al. Understanding the air-exposure degradation chemistry at a nanoscale of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(1): 182-188. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b03637.
- [6] HUANG Y F, ZHANG W J, ZHOU Y F, et al. Air corrosion of layered cathode materials for sodium-ion batteries: Cation mixing and a practical suppression strategy[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(20): 13106-13116. DOI: 10.1021/acsnano.4c01962.
- [7] ZHANG J, QIAO J S, SUN K N, et al. Balancing particle properties for practical lithium-ion batteries[J]. *Particuology*, 2022, 61: 18-29. DOI: 10.1016/j.partic.2021.05.006.
- [8] JIA X B, PENG Q Q, LIU Y F, et al. Design principles of practical industrial-scale layered oxide cathodes with air/water stability for sustainable sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 10477. DOI: 10.1038/s41467-025-65480-x.
- [9] BRACONNIER J J, DELMAS C, FOUASSIER C, et al. Comportement électrochimique des phases Na_xCoO_2 [J]. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15(12): 1797-1804. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90199-3.
- [10] FU F, LIU X, FU X G, et al. Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2826. DOI: 10.1038/s41467-022-30113-0.
- [11] 彭波. 钠离子电池层状氧化物正极的改性及其电化学性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- [12] XU W L, DANG R B, ZHOU L, et al. Conversion of surface residual alkali to solid electrolyte to enable Na-ion full cells with robust interfaces[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(42): 2301314. DOI: 10.1002/adma.202301314.
- [13] ZHANG T, KONG J, SHEN C, et al. Converting residual alkali into sodium compensation additive for high-energy Na-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(11): 4753-4761. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c02075.
- [14] 杨佺, 陆雅翔, 胡勇胜. 钠离子层状氧化物空气失效机理与改性策略[J]. *物理*, 2024, 53(9): 642-645. DOI: 10.7693/wl20240907.
- YANG Y, LU Y X, HU Y S. Air failure mechanism and modification strategy of sodium ion layered oxide[J]. *Physics*, 2024, 53(9): 642-645. DOI: 10.7693/wl20240907.
- [15] ZHAO Y S, LIU Q, DENG X H, et al. Insight on morphology structure and electrochemical performance of $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ layered oxide cathode material[J]. *Solid State Ionics*, 2024, 410: 116547. DOI: 10.1016/j.ssi.2024.116547.
- [16] XU X Q, CHEN J Y, JIANG Y, et al. Origins of high air sensitivity and treatment strategies in O_3 -type $\text{NaMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(32): 22374-22386. DOI: 10.1021/jacs.4c05255.
- [17] LIU Y F, HAN K, PENG D N, et al. Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: From air stability, interface chemistry to phase transition[J]. *InfoMat*, 2023, 5(6): e12422. DOI: 10.1002/inf2.12422.
- [18] 欧阳丽霞, 武兆辉, 王建涛. 锂离子电池浆料的制备技术及其影响因素[J]. *材料工程*, 2021, 49(7): 21-34. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000088.
- OUYANG L X, WU Z H, WANG J T. Fabricating technology and influence factors of slurries in Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(7): 21-34. DOI: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000088.