

钠离子电池电解液的应用研究进展

李霞

(多氟多新材料股份有限公司, 河南 焦作 454001)

[摘要] 钠盐作为钠离子电池的重要组成部分, 提供着自由穿梭的离子并承担电池内部传输离子的作用, 在很大程度上决定着钠离子电池的容量、循环性能及能量密度等性能。从钠离子电池电解液性质, 常用钠离子电池电解质盐, 六氟磷酸钠的性质及作用机制、合成方法以及六氟磷酸钠电解液市场等方面分别进行阐述, 六氟磷酸钠在溶剂中具有很好的溶解性, 具有很好的化学及电化学稳定性, 因其价格低廉、离子导电性优异、对环境友好成为钠盐中较好的选择, 同时明确了随着钠离子电池市场的拓展, 以六氟磷酸钠为电解质盐的电解液未来将拥有广阔的应用前景。

[关键词] 钠离子电池; 电解液; 六氟磷酸钠; 应用

[中图分类号] TQ131.1*2

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 07-0088-07

Research progress on application of electrolyte in sodium-ion batteries

LI Xia

(Do-Fluoride New Materials Co., Ltd., Jiaozuo 454001, China)

Abstract: Sodium salts, as critical components of sodium-ion batteries (SIBs), serve as mobile ion carriers and dominate ion transport within the battery system. Their properties largely determine key performance metrics of SIBs, including capacity, cycling stability and energy density. The following aspects such as properties of electrolytes for SIBs, commonly used sodium-based electrolyte salts, the physicochemical properties and mechanism of sodium hexafluorophosphate (NaPF_6), synthesis method of NaPF_6 , and the market landscape of NaPF_6 -based electrolytes are systematically elaborated. NaPF_6 exhibits exceptional solubility in conventional solvents and maintains robust chemical and electrochemical stability. Owing to its cost-effectiveness, superior ionic conductivity and environmental compatibility, NaPF_6 has emerged as a preferred sodium salt for advanced SIBs electrolytes. At the same time, with the rapid expansion of the SIBs market, NaPF_6 -based electrolytes will have broad application prospects in the future.

Key words: sodium-ion batteries; electrolyte; sodium hexafluorophosphate; application

0 引言

二次电池的代表锂离子电池以其高能量密度、长循环寿命、清洁无污染、充电速度快和轻量化等突出性能征服了储能市场。但锂离子电池也存在一定的安全风险, 可能发生过热、燃烧或爆炸等问题, 同时也存在成本较高、锂资源有限等问题, 这些问题的存在严重阻碍了其可持续发展。目前, 国内外对能源需求量仍处于迅速增长状态。寻找新的资源替代锂元素迫在眉睫。钠元素与锂元素作为同一主族的碱金属元素, 化学性质相似, 钠离子电池的工作原理也与锂离子电池相似, 而且钠离子电池具有丰富的钠资源基础, 再加上低成本和优异的储能性能, 被认为是最有前景的锂离子电池替代品

之一。

电解液作为电池的重要组成部分, 成为近几年的研究热点之一。常见的钠离子电池电解液主要由钠盐、溶剂和添加剂组成。钠盐作为钠离子电池的重要组成部分, 提供着自由穿梭的离子并承担电池内部传输离子的作用, 在很大程度上决定着钠离子电池的容量、循环性能及能量密度等性能。从目前可用的钠盐的选择来看, 六氟磷酸钠 (NaPF_6) 拥有大半径阴离子, 阴阳离子间缔合作用弱, 在溶剂中具有很好的溶解性, 在氧化还原中具有很好的

[收稿日期] 2025-04-08

[作者简介] 李霞(1983-), 女, 河北张家口人, 高级工程师, 从事氟化工研究工作。

化学及电化学稳定性, 价格低廉, 对环境友好等, 尽管最佳溶剂和浓度仍有广泛争议, 目前仍是钠盐中较好的选择。

近年来, 关于锂盐的相关研究较多, 也较为系统, 而关于钠盐的相关报道则较少。研究表明, NaPF_6 是高度吸水的, 并且容易水解产生 NaF 、 HF 和其他磷酸盐物质 (例如 POF_3), 这些高度不溶的水解产物会严重影响电解质的真实浓度, 对电池性能产生不利影响。在一定程度上, 这一特性也加大了 NaPF_6 的制备难度, 因此笔者梳理了 NaPF_6 作为钠离子电池电解液的关键材料在制备技术及应用方面的研究进展, 为实现高品质 NaPF_6 的可持续且可扩展的合成路线及钠离子电池更深入的研究提供思路和参考。

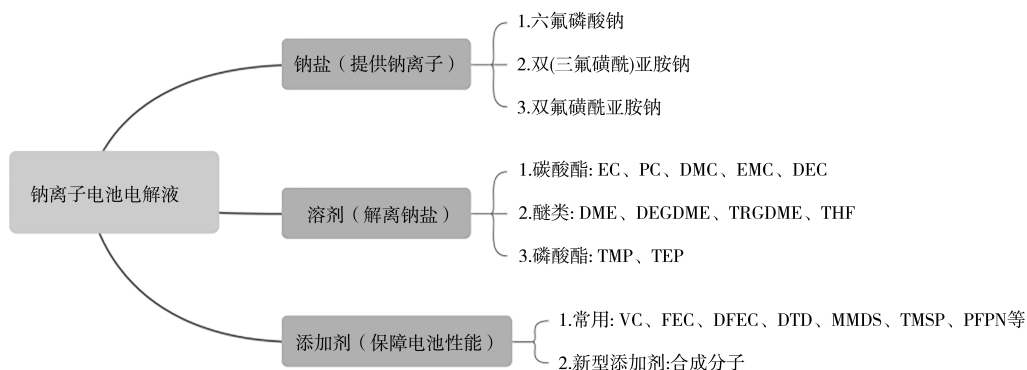
1 钠离子电池电解液

电解质/电解液是钠离子传输极为重要的一环, 电解质作为连接正负极的桥梁, 承担着在正负极之间传输离子的作用, 是电池的重要组成部分, 对电池的倍率、循环寿命、安全性和自放电等性能

都起着至关重要的作用。钠离子电池电解质可分为液体电解质和固体电解质, 其中液体电解质又习惯性地被称为电解液, 电解液主要由溶剂、溶质和添加剂构成, 三者共同决定了电解液的性质。

钠离子电池电解液的主要组分如图1所示。一般来说, 用于钠离子电池的电解液往往需要满足以下特征。

(1) 熔点低、沸点高, 即具有较宽的液程。电解液的熔沸点主要由溶剂的性质所决定, 随着电池体系应用范围扩大, 对电解液体系的液程要求越来越高, 需要保证电解液在使用温度范围内一直保持稳定的液态。有机溶剂液态温度范围的上限和下限通常是同步变化的, 高沸点的溶剂其熔点也相应较高。同时, 高沸点的溶剂一般具有高介电常数、高极性、高钠盐溶解度以及低挥发性等优势; 低熔点的溶剂一般黏度比较低, 对电极材料的浸润性较好。两种或者多种溶剂混溶是实现电解液具备高沸点和低熔点的重要途径。



EC, 碳酸乙烯酯; PC, 碳酸丙烯酯; DMC, 碳酸二甲酯; EMC, 碳酸甲乙酯; DEC, 碳酸二乙酯; DME, 乙二醇二甲醚; DEGDME, 二乙二醇二甲醚; TRGDME, 三乙二醇二甲醚; THF, 四氢呋喃; TMP, 磷酸三甲酯; TEP, 磷酸三乙酯; VC, 碳酸亚乙烯酯; FEC, 氟代碳酸乙烯酯; DFEC, 二氟代碳酸乙烯酯; DTD, 硫酸乙烯酯; MMDS, 甲磺酸; TMSP, 磷酸三(三甲基硅烷)酯; PFPN, 五氟苯基腈

图1 钠离子电池电解液组成

Fig. 1 Composition of electrolyte for sodium-ion battery

(2) 离子电导率高, 钠离子迁移数高, 电子绝缘。离子电导率高意味着电解液能有效传输离子, 钠离子迁移数高, 表明 Na^+ 相对于阴离子迁移更快, 电子绝缘则能减少自放电。电解液的离子电导率主要与载流子数以及整体的黏度有关, 有机电解液体系的离子电导率一般在 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$, 水系电解液的离子电导率一般在 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 。

(3) 化学稳定性好。化学稳定性指的是电解液本身基本不与电池中其他材料发生化学反应的性质, 电解液的化学稳定性决定了电解液与电池体系

内其他材料的兼容性。

(4) 电化学稳定性好。电化学稳定性指的是电解液在一定电压范围内不会因为电化学反应而被持续氧化或者还原的性质。这一性质主要表现在电化学窗口上, 即电解液发生氧化反应和还原反应间的电势差, 电化学窗口越宽, 电解液的电化学稳定性越强。电池体系的能量密度由正负极材料的比容量和工作电压共同决定, 而电解液的电化学窗口决定了电池工作电压的上限。

(5) 热稳定性好、可燃性低。有机电解液的溶

剂一般都是以C、H、O 3种元素为主，具有很高的可燃性，存在安全隐患。发展在较宽温度范围内稳定、不易燃易爆的电解液体系是必然趋势。

(6) 成本低、毒性低。电解液的成本和毒性也是需要考虑的因素，是新型电解液开发的方向。

在溶剂方面，目前应用于钠离子电池电解液的溶剂主要为酯类溶剂和醚类溶剂。酯类溶剂是较为常用的一类溶剂，尤其以环状和链状碳酸酯最为常用。采用碳酸酯类溶剂的电解液往往具有离子电导率高和抗氧化性好的优点，环状碳酸酯介电常数显著高于其他类溶剂，能够较好地溶解钠盐，但其黏度相对较高。醚类溶剂介电常数远低于环状碳酸酯，但高于链状碳酸酯，黏度较低，抗氧化能力相对较差，在高电压下易分解，在实际应用中受到一定限制。醚类溶剂与金属钠等负极兼容性较好，且能够与钠离子共嵌入石墨并表现出良好的可逆性，使得在酯类溶剂中无法嵌钠的石墨在该类溶剂体系中也作为负极使用。如JACHE等^[1]比较了传统碳酸酯类电解液中Li || 石墨和Na || 石墨电池的电压曲线，结果显示石墨无嵌钠活性，而使用二乙二醇二甲醚作溶剂时，[Na-diglyme]可以共嵌到石墨中。在实际使用过程中，将两种甚至多种溶剂混合使用是较为常见的一种方法，可以综合各种溶剂的优点，但也不可避免地集合了各自的缺点，因此控制不同溶剂的比例显得尤为重要。

在钠盐方面，拥有大半径阴离子，阴阳离子间缔合作用弱的钠盐是较好的选择，该特征能够保证钠盐在溶剂中较好地溶解，提供足够的离子电导率，从而获得良好的离子传输性能。常用的钠盐包含无机钠盐和有机钠盐两类，无机钠盐较为常用，但也存在氧化性较强和易分解等问题，有机钠盐热稳定性较好，但存在腐蚀集流体或成本相对较高等缺点。ZHENG等^[2]对比了NaPF₆及三氟甲基磺酸钠(NaCF₃SO₃)与四硫化钒/还原氧化石墨烯复合负极材料(VS4/rGO)的相容性，模拟结果表明Na⁺在NaPF₆/二乙二醇二甲醚中的溶剂化壳层更小，可促进Na⁺快速脱/嵌，同时由于较小的Na⁺溶剂化壳层结构有利于VS4链状结构的保持，因此提升了电池的倍率性能及循环性能。

添加剂的使用能够弥补上述溶剂或钠盐存在的一些缺点，将少量添加剂加入电解液中就能起到在电极材料表面形成保护膜、降低有机电解液可燃性以及防止过充等某一个或某几个方面的作用，这也使得添加剂的研究愈发重要。YANG等^[3]引入二氟

二草酸磷酸钠(NaPO₂F₂)添加剂使得硬碳负极循环性能明显提升；张鼎等^[4]以0.025 mol/L NaODFB作为添加剂显著提升NaClO₄/EC+PC电解液的氧化分解电压；FAN等^[5]发现添加剂丁二酸酐的引入有助于在正极表面形成均匀、连续包覆的界面膜，从而在充放电循环过程中提高正极材料的结构稳定性。

含有大量有机溶剂的电解液通常具有很高的可燃性，存在安全隐患。为了提升电解液安全性，除了添加阻燃添加剂外，使用水系电解液、高盐浓度电解液以及离子液体电解液等新型电解液体系也能够增强电解液的阻燃性。除阻燃性外，这些新型电解液体系也具有其他优势，例如，水系电解液成本相对较低，高盐浓度电解液具有良好的界面成膜性质，离子液体电解液电化学窗口较宽等。然而水系电解液电化学窗口较窄，高盐浓度电解液和离子液体电解液黏度较高且成本较高等劣势也使得这些新型电解液在实际应用中受到一定限制^[6]。

2 钠离子电池电解质钠盐

钠盐是钠离子电池组成中不可缺少的组成部分，对电池的最终性能有着深远的影响。和锂离子电池相似，电解质钠盐是提供钠离子的源泉，保证电池在充放电循环过程中有足够的钠离子在正负极材料间来回往返，从而实现可逆循环。因此必须保证电极与电解液之间没有副反应发生。理想的钠盐应具有在电解质中完全溶解和解离的能力，其中溶解的离子，特别是钠离子，可以在没有能量和动能障碍的情况下运动。此外，钠盐应该保持对电池其他组分具有电化学惰性的特点，例如电极、隔膜和集流体等。常用的钠盐及其相关物理与化学性质如表1^[7]所示。

表1 钠离子电池常用电解质钠盐及其性质

Table 1 Commonly used sodium salts for sodium-ion batteries and their properties

钠盐	分解温度/ ℃	温度(失重率)/ ℃(%)	离子电导率/ (mS·cm ⁻¹)
NaPF ₆	302	400(8.14)	7.98
NaClO ₄	472	500(0.09)	6.40
NaTFSI	263	400(3.21)	6.20
NaFSI	122	300(16.15)	

早期NaClO₄和NaPF₆盐是最常被研究的两种钠盐。NaClO₄是一种难以干燥且易致爆的盐，使用时，对碳材料做负极的电池，能够有较高的克容量和库伦效率。而NaPF₆对水很敏感，很容易产生强

腐蚀性的氢氟酸，氢氟酸的存在一方面会继续与溶剂反应，另一方面会与电池中已经产生的固态电解质层（SEI）和电极材料反应，破坏电极材料和界面膜的原有结构，导致电极材料性能降低，最终电池容量衰减。

除了上述两种常用的无机钠盐，三氟甲基磺酰亚胺钠（NaTFSI）和双氟磺酰亚胺钠（NaFSI）作为有机钠盐虽然具有较高的热稳定性和无毒安全性，但是很少单独用作电解质钠盐，主要是因为这两种有机电解质盐的阴离子易对铝箔集流体造成腐蚀，同时使配置的电解液黏度增加，降低电解质的导电性。

ESHETU等^[8]对不同钠盐（ NaX （ $\text{X}=\text{PF}_6$ 、 ClO_4 、TFSI等）的热稳定性进行了对比分析，发现纯盐的热稳定性依次为 $\text{NaClO}_4 > \text{NaTFSI} > \text{NaPF}_6 > \text{NaFSI}$ ， NaClO_4 热稳定性最好，但其易爆特性限制了应用。ESHETU等^[9]利用深度XPS测试技术研究了电解质盐阴离子对钠离子电池固体电解质界面形成的影响。用无黏结剂和添加剂的硬碳（HC）对SEI膜进行XPS分析，排除了活性物质以外的杂质干扰，在283 eV处出现的峰的强度可以直接作为SEI膜厚度的参数。结果表明，与 NaPF_6 和 NaTFSI 基电解液相比，以 NaClO_4 作为钠盐的电解液在硬碳表面形成更厚的SEI膜，其表面成分主要由电解液溶剂降解产生的有机物质组成，而SEI膜深层主要由钠盐降解产生的无机物组成。实验检测电解液成分减少的顺序为 $\text{NaPF}_6 > \text{NaClO}_4 > \text{NaTFSI} > \text{NaFSI}$ ，表明高氟化钠盐（ NaPF_6 ）更易通过阴离子分解贡献无机物，而含磺酰基的钠盐（ NaTFSI 、 NaFSI ）分解倾向较低。

总之，对于钠盐的选择不仅要考虑钠盐本身的物化性能，包括黏度、电导率、热稳定性等，还需要考虑其与溶剂混合后与电极的兼容性，包括电化学稳定性及电极电解液界面的热稳定性等。当前，从应用角度来看，无论是应用于低温、高温、高压还是其他特殊环境要求，电解液中除了添加不同的添加剂，常见的主盐基本上都是六氟磷酸钠，如2024年1月公开的专利CN117438652A^[10]，一种电解液及其应用；2024年7月公开的专利CN117497852B^[11]，一种具有负极成膜添加剂的电解液以及钠离子电池；2025年2月公开的专利CN119542554A^[12]，一种用于高压钠离子电池的低成本电解液；2025年3月公开的专利CN119674248A^[13]，一种适用于低温下的非选择性

的钠离子电池电解液及其制备方法。而从市场经济角度考虑，六氟磷酸钠在生产工艺/设备和过程成本上同六氟磷酸锂基本一致，且钠离子电池电解液的生产体系可基本沿用现有的锂离子电池体系，实现产能共享，这为六氟磷酸钠作为钠离子电池的关键电解质材料打下坚实的基础。

3 六氟磷酸钠的性质及作用机制

六氟磷酸钠，无色结晶性粉末或白色至浅灰色晶体；极易溶于水，可溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂；常温下稳定，高温下可能分解；与强酸不相容，与水反应生成六氟磷酸和氢氟酸，能与许多金属离子发生反应，生成相应的六氟磷酸盐。其在钠离子电池中的作用机制主要体现在以下几个方面：

(1) 为 Na^+ 在正负极之间的移动提供通道，稳定电池内部的化学环境，防止电池中的其他成分发生不可逆反应。

(2) NaPF_6 的添加量和浓度对电池电位、倍率性能等具有调节作用。通过优化这些参数，可以进一步提高电池的能量密度和功率密度。

(3) NaPF_6 具有优异的离子导电性能，这是影响电池性能的关键因素之一。其离子导电性能越好，电池的充放电效率就越高，循环寿命也越长。

(4) NaPF_6 与正负极材料的相容性避免了电池内部反应失控，从而影响电池的安全性和循环寿命。

4 六氟磷酸钠的合成方法

传统的六氟磷酸钠生产工艺与 LiPF_6 接近，通过 HF 与 PCl_5 反应制备 PF_5 ，再与 LiF/NaF 的溶液反应生成 $\text{LiPF}_6/\text{NaPF}_6$ ，然后进行结晶提纯。目前，制备 NaPF_6 的方法主要包括直接合成法、离子交换法和其他方法。

4.1 直接合成法

直接合成法是最常用的制备 NaPF_6 的方法之一，早期研究者大多采用该方法制备 NaPF_6 。该方法主要利用五氟化磷（ PF_5 ）与金属钠或氟化钠（ NaF ）等原料在高温下进行反应，生成 NaPF_6 。

早在1950年，WOYSKI等^[14]报道了一种采用钠和 PCl_5 的混合物与液态 HF 发生氟化反应制备 NaPF_6 的方法。1957年，CLIFFORD等^[15]以红磷、 HF 和 ClF_3 为原料先制备 PF_5 ，随后与 NaF 反应得到 NaPF_6 。南非核能公司的一项专利^[16]使用吡啶六氟磷酸盐（由 HF 、磷酸和吡啶合成）与氢氧化钠反

应制备 NaPF₆ 的方法。然而, 这些合成路线都包含许多危险或昂贵的步骤, 使得在没有特殊控制措施和专门设备或充足的资金预算的情况下无法合成 NaPF₆。

2021年, 剑桥大学 WRIGHT D S 课题组展示了一种新的克级 NaPF₆ 制备方法^[17], 该方法中 NaPF₆ 的合成路线如下: 首先将六氟磷酸铵 (NH₄PF₆) 溶解在四氢呋喃 (THF) 溶剂中, 然后将溶液逐滴添加到悬浮在 THF 中的新切割金属钠中, 期间会产生大量的氨气和氢气。将反应加热回流 6 h, 然后在 50 °C 下搅拌 16 h, 过滤除去多余的钠并真空干燥后即可得到高品质的 NaPF₆, 产率高达 89%。这种合成方法有效地避免了 HF 的使用, 且制备的 NaPF₆ 纯度高, 不含不溶性杂质 NaF。

以上报道均为实验室研发或克级制备, 而批量制备工艺几乎没有报道。近年来, 也陆续有专利公开批量生产六氟磷酸钠的方法。在 2021年, 多氟多新材料股份有限公司实现六氟磷酸钠的批量销售, 且具备千吨级六氟磷酸钠的产能。在 2023年4月的专利 CN115974109B^[18] 中将 HF、氟化氢钠与五氧化二磷在超临界流体中反应生成六氟磷酸钠, 反应结束后除去流体, 得到六氟磷酸钠固体。通过考察温度、压力、原料物质的量比、时间等因素对 NaPF₆ 合成效果的影响, 得出最佳制备工艺条件: 温度 37 °C, 压力 20 MPa, 投料比 $n(\text{NaHF}_2):n(\text{HF}):n(\text{P}_2\text{O}_5)=2.0:8.8:1.0$, 反应时间 1.5 h。在最佳工艺条件下, 合成 NaPF₆ 的收率为 94.8%, NaPF₆ 纯度达到 99.2%。该工艺反应快速, 结束后的分离过程较简单, 易操作和实现, 流体的残留也较少, 可实现清洁生产和安全生产。在 2024年2月, 专利 CN117486239A^[19] 在保护气氛下, 将固态 NaF 分散在卤代甲酸酯溶剂中, 得到质量分数为 25%~35% 的氟化钠混悬液; 在 200~400 Pa 微正压条件下, 控制反应温度为 -15~40 °C, 向混悬液中通入五氟化磷气体, 快速反应, 生成的 NaPF₆ 在卤代甲酸酯溶剂中以晶体形式析出, 通过过滤分离出 NaPF₆, 再进行减压干燥, 得到高纯 NaPF₆。制备的 NaPF₆ 纯度在 99.5% 以上, 游离氢氟酸质量分数在 20×10^{-6} ~ 80×10^{-6} , $w(\text{H}_2\text{O})$ 在 5×10^{-6} ~ 15×10^{-6} 。

4.2 离子交换法

采用离子交换法制备 NaPF₆ 的文献较少, 但有大量的专利为该方法提供思路和经验。

专利 CN113772694A^[20] 在氮气保护下将电池级 LiPF₆ 加入裂解釜中进行加热并保温一段时间, 确

保 LiPF₆ 完全分解后, 向合成釜中加入适量溶剂和一定量的高纯氟化钠搅拌溶解, 随后将 LiPF₆ 裂解过程产生的气体导入合成釜中进行流态化反应, 得到 NaPF₆ 合成液, 经过滤除去不溶物、母液降温结晶、再过滤、真空干燥即可得到 NaPF₆ 成品, 结晶母液回用于氟化钠溶解。

专利 CN115974107A^[21] 将干燥后的 LiPF₆ 溶解于 C1~C3 的低分子醇溶剂中形成 LiPF₆ 溶液, 并加入等摩尔量的氟化钠, 反应 8~14 h, 过滤除去不溶物, 随后在 -45~-35 °C 下重结晶, 得到白色晶体, 减压干燥即得到 NaPF₆ 产品, 其纯度可以达到 90.00%, 酸度控制在 80×10^{-6} 以下, w (不溶物) 控制在 200×10^{-6} 以下。

专利 CN115676855B^[22] 将 LiPF₆ 溶解于第一极性溶剂中, 得到锂盐溶解液; 将无水氟化钠、15-冠醚-5 和第二极性溶剂加入反应容器内; 常压下向反应容器内加入锂盐溶解液, 于 0~60 °C 搅拌下反应 1~12 h; 反应结束后减压过滤, 滤液经浓缩结晶、非极性溶剂洗涤过滤、干燥, 得到 NaPF₆。

以上采用离子交换法制备 NaPF₆, 合成过程既不使用五氟化磷气体, 也不使用氟化氢作为原料, 因而在生产操作上更具安全性与便利性, 但是, 以一种六氟磷酸盐制备另一种六氟磷酸盐, 原料本身价格昂贵, 因此很难实现大规模生产。

4.3 其他方法

专利 CN114873577A^[23] 先将五氧化二磷溶于 HF 溶液, 生成六氟磷酸溶液, 再将钠源缓慢加入六氟磷酸溶液中, 加热, 并用氮气吹脱除去水和未反应的 HF, 随后将母液加热浓缩, 将得到的 NaPF₆ 粗品溶入不良溶剂中进行重结晶, 经冷却、干燥, 得到纯度 99.87% 以上的 NaPF₆。

专利 CN116199245A^[24] 以含氟废弃物为原料, 调节废液的氟浓度、pH, 加入含钙化合物反应后得到滤渣; 将滤渣干燥至 $w(\text{H}_2\text{O}) < 20 \times 10^{-6}$, 再与五氧化二磷固相混合, 在 220~340 °C 温度下反应 0.5~4.0 h, 收集产生的五氟化磷气体 (纯度 $\geq 99\%$) 并导入含有氟化钠的无水氟化氢溶液的反应器中, 在 -15~17 °C 条件下反应得到六氟磷酸钠溶液, 经析晶、过滤、干燥, 得到六氟磷酸钠固体, 产品纯度 $\geq 99\%$ 。

以上可以看出其他方法也是使用五氟化磷气体作原料, 采用直接合成的方法制备六氟磷酸钠, 只是从成本或者环保的角度考虑, 使用的初始原料不同或者合成过程分步进行, 但最终形成产品的原

理是相同的。

5 六氟磷酸钠电解液市场

钠离子电池电解液可沿用锂离子电池电解液生产体系。钠离子电池电解液同锂离子电池电解液一样,也是由溶剂、溶质和添加剂组成,主要区别在于溶质由六氟磷酸锂替换为六氟磷酸钠。六氟磷酸钠的生产工艺/设备和过程成本与六氟磷酸锂基本一致,区别仅是其原材料用钠盐替代了碳酸锂,钠离子电池电解液的生产体系可基本沿用现有的锂离子电池体系,实现产能共享。

随着全球对可再生能源的需求不断增加,钠离子电池作为一种具有应用前景的储能技术备受瞩目。尽管目前钠离子电池市场在整个新能源市场中的占比并不高,但是随着技术提升和成本降低,钠离子电池将迎来更广阔的市场空间和更多的应用领域。

同时,不同于锂资源的极度稀缺,钠资源的丰

富性为其发展提供了基础保障。据统计,截至2023年6月,全国已经投产的钠离子电池专用产能达到10 GW·h,预计到2025年年底,这一数字将增长至276 GW·h^[25]。其中,电解液作为钠离子电池的核心部件之一,市场需求量也随之攀升,为电解液市场带来新的活力和竞争力。同时在政策层面,国家也开展了一系列支持新能源和储能技术发展的政策。随着新能源汽车、储能领域以及5G、物联网等新兴领域的发展,电解液行业将迎来更为广阔的发展空间和市场机遇。

首先,从国内企业来看,一些具有技术实力和市场影响力的企业逐渐崭露头角。这些企业通过加大研发投入,不断优化产品性能,提高生产效率,从而在市场上获得了一定的竞争优势。同时,他们也在积极拓展海外市场,提升品牌影响力。国内相关企业钠离子电池电解液产品规划如表2所示。

表2 国内企业钠离子电池电解液布局情况

Table 2 Layout of electrolyte for sodium-ion batteries in domestic enterprises

企业	核心产品	布局情况
广东天赐高新材料有限公司	六氟磷酸钠及相关添加剂	10 000 t/a六氟磷酸钠项目推进中,已有钠离子电池电解液量产技术,大规模试验阶段完成,产品通过了客户认可
多氟多新材料股份有限公司	六氟磷酸钠、钠离子电池电解液	2 000 t/a六氟磷酸钠和1.5万 t/a电解液项目已获批,商业化量产能力达千吨级
如鲲新材料股份有限公司	六氟磷酸钠、双氟磺酰亚胺钠	科创板IPO募投钠盐技改扩产项目,新增钠盐产能覆盖主盐及添加剂,与头部钠电池企业达成合作
浙江永太科技股份有限公司	六氟磷酸钠、锂钠共线生产	推进钠电池材料专线生产,250 t/a钠电池材料产能建设中,电解液适配储能和动力场景
珠海市赛纬电子材料股份有限公司	钠离子电池电解液及自主合成添加剂	2015年启动研发,中试阶段完成并实现小批量销售,技术积累深厚
江苏丰山全诺新能源材料有限公司	钠离子电池专用电解液	规划10万 t/a二次电池电解液(含1万 t/a钠离子电池电解液)产能,聚焦储能和低速率市场
江苏传艺科技股份有限公司	钠离子电池电解液	15万 t/a电解液生产线建设中,覆盖钠离子电池领域,适配两轮车和户储场景
延安必康制药股份有限公司	六氟磷酸钠	率先实现六氟磷酸钠小批量生产,计划扩建10 000 t/a产能
浙江中欣氟材股份有限公司	钠离子电池电解液及六氟磷酸钠	2023年启动电解液生产线建设,含10 000 t/a六氟磷酸钠项目,加速钠离子电池材料国产化

其次,国际企业也在钠离子电池材料领域展开激烈竞争。一些知名的跨国企业凭借其强大的研发实力和品牌影响力,在市场上占据了重要地位。他们通过技术创新和产业升级,不断提升产品的性能和品质,巩固市场地位。

6 总结

随着钠离子电池市场的拓展,以六氟磷酸钠为电解质盐的钠离子电解液也将拥有更广阔的应用前景。在竞争格局中,技术创新将成为企业获取竞争优势的关键。企业需要不断投入研发,探索电解液体系的新路径,从而不断地提高产品的性能和降低

成本。同时,企业还需要关注市场动态和客户需求,及时调整产品策略和市场策略,以适应市场变化。

[参考文献]

- [1] JACHE B, ADELHELM P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53 (38) : 10169–10173.
- [2] ZHENG C, CHEN Y W, XU X C, et al. Diglyme-based electrolytes boosting high-rate and stable sodium-ion storage for three-dimensional VS₂/Reduced graphene oxide hybrid anodes

- [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 526: 231098.
- [3] YANG H, HWANG J, TONOUCHI Y, et al. Sodium difluorophosphate: facile synthesis, structure, and electrochemical behavior as an additive for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 3637–3647.
- [4] 张鼎, 朱芹, 王瑛, 等. 二氟草酸硼酸钠作为钠离子电池非水电解液添加剂的电化学性能[J]. *电化学*, 2017, 23(4): 473–479.
- ZHANG D, ZHU Q, WANG Y, et al. Electrochemical Performance of Sodium Difluoro(oxalato)borate as the Additive of Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(4): 473–479.
- [5] FAN J J, DAI P, SHI C G, et al. Synergistic dual-additive electrolyte for interphase modification to boost cyclability of layered cathode for sodium ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(17): 2010500.
- [6] 张悦, 王姣姣, 赵彬涛, 等. 钠离子电池用有机电解液研究进展 [J]. *山东化工*, 2024, 53(20): 99–104, 107.
- ZHANG Y, WANG J J, ZHAO B T, et al. Research progress in organic electrolyte for sodium ion battery [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(20): 99–104, 107.
- [7] LIN Z H, XIA Q B, WANG W L, et al. Recent research progresses in ether-and ester-based electrolytes for sodium-ion batteries [J]. *InfoMat*, 2019, 1(3): 376–389.
- [8] ESHETU G G, GRUGEON S, KIM H, et al. Comprehensive insights into the reactivity of electrolytes based on sodium ions. [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(5): 462–471.
- [9] ESHETU G G, DIEMANT T, HEKMATFAR M, et al. Impact of the electrolyte salt anion on the solid electrolyte interphase formation in sodium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 327–340.
- [10] 广州天赐高新材料股份有限公司, 九江天赐高新材料有限公司. 一种电解液及其应用: CN117438652A [P]. 2024-01-23.
- [11] 安徽理士新能源发展有限公司. 一种具有负极成膜添加剂的电解液以及钠离子电池: CN117497852B [P]. 2024-07-26.
- [12] 无锡安钠能源技术有限公司. 一种用于高压钠离子电池的低成本电解液: CN119542554A [P]. 2025-02-28.
- [13] 尚钠(江苏)新能源科技有限公司. 一种适用于低温下的非选择性的钠离子电池电解液及其制备方法: CN119674248A [P]. 2025-03-21.
- [14] WOYSKI M M. Hexafluorophosphates of sodium, ammonium, and potassium [J]. *Inorganic Syntheses*, 1950, 3: 111–117.
- [15] CLIFFORD A F, MORRIS A G. The hydrogen fluoride solvent system. 2. Salts of the fluoro acids-solvolysis [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1957, 5(1): 71–75.
- [16] The South African Nuclear Energy Corporation Limited. Production of a Hexafluorophosphate Salt and of Phosphorus Pentafluoride: RU0002655326(C2) [P]. 2014-03-31.
- [17] OULD D M C, MENKIN S, O'KEEFE C A, et al. New Route to Battery Grade NaPF₆ for Na-Ion Batteries: Expanding the Accessible Concentration [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(47): 25086–25091.
- [18] 多氟多新材料股份有限公司. 一种六氟磷酸盐的制备方法: CN115974109B [P]. 2023-04-18.
- [19] 哈工大机器人集团(杭州湾)国际创新研究院, 浙江时光新能源有限公司. 一种制备六氟磷酸钠的方法: CN117486239A [P]. 2024-02-02.
- [20] 湖北省宏源药业科技股份有限公司. 一种高纯六氟磷酸钠的制备方法: CN113772694A [P]. 2021-12-10.
- [21] 福建省龙德新能源有限公司. 六氟磷酸钠的制备方法: CN115974107A [P]. 2023-04-18.
- [22] 江苏华盛锂电材料股份有限公司. 一种钠离子电池电解质钠盐的制备方法: CN115676855B [P]. 2023-02-03.
- [23] 江苏新泰材料科技有限公司. 一种六氟磷酸钠的制备方法: CN114873577A [P]. 2022-08-09.
- [24] 哈工大机器人集团(杭州湾)国际创新研究院. 一种用含氟废液制备六氟磷酸钠的方法: CN116199245A [P]. 2023-06-02.
- [25] 金银雪, 刘亚娟, 郭晨, 等. 基于专利情报分析的钠离子电池正极材料研究态势及我国对策研究 [J]. *中国发明与专利(知识产权情报学学报)*, 2025, 22(2): 47–55.
- JIN Y X, LIU Y J, GUO C, et al. Research progress of cathode materials for sodium-ion batteries and countermeasures for China based on patent intelligence analysis [J]. *China Invention Patent (Journal of Intellectual Property Information Science)*, 2025, 22(2): 47–55.