

氟磺酸钠低阻抗电解液添加剂改善钠离子电池低温与快充性能*

艾关杰¹⁾²⁾ 郑亚敏³⁾ 刘传邦³⁾ 张姣¹⁾⁴⁾† 谢飞¹⁾ 容晓晖¹⁾ 陆雅翔¹⁾⁴⁾
王雪峰¹⁾ 毛冲⁵⁾† 黄秋洁⁵⁾ 杨乐文⁵⁾ 毛慧灿⁶⁾ 陈立泉¹⁾ 胡勇胜

†¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

1) (中国科学院物理研究所, 清洁能源实验室, 北京 100190)

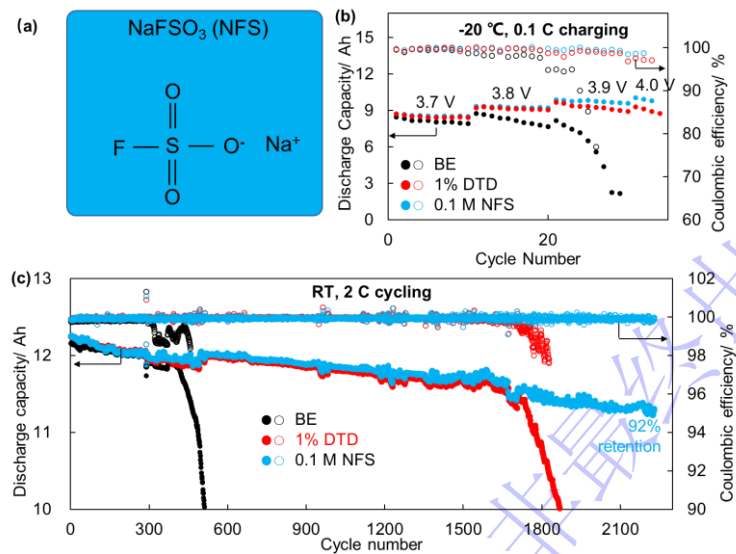
2) (中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (中科海钠科技有限责任公司, 北京 100080)

4) (中国科学院物理研究所, 怀柔研究部, 北京 101408)

5) (珠海市赛纬电子材料股份有限公司, 珠海 519090)

6) (吉林大学, 材料科学与工程学院, 吉林 130012)



摘要

钠离子电池 (NIBs) 是一种极具前景的储能技术, 但其低温充电和快充循环性能的不足, 限制了其在更广泛应用场景中的普及。本研究合成了氟磺酸钠 (NaFSO_3) 作为电解液添加剂, 用于改善电极/电解液界面阻抗、提升 NIBs 低温和快充性能。研究表明, NaFSO_3 在碳酸酯溶剂中具有良好的溶解性, 但解离度较低, 其阴离子与 Na^+ 存在较

强的相互作用，可参与电极表面的钝化反应，形成富含无机成分、薄而均匀且机械强度高的界面膜。该钝化膜能够显著降低电池正、负极的初始界面阻抗，并有效抑制循环过程中电解液的分解与界面阻抗的增长。因此，层状氧化物//硬碳（HC）体系 NIBs 的循环性能与存储性能得到显著改善，同时电池的低温循环与快充循环性能也得到大幅提升。与含典型低阻抗添加剂 DTD 的电解液相比，NaFSO₃ 在低温充电和快充循环方面表现出更优的改善效果。商用 32140 圆柱电池在室温 2 C 快充循环 2222 次后容量保持率仍可达 92%，并可实现 -20 °C、0.1 C 条件下的稳定充电循环。本研究为改善 NIBs 的低温充电和快充循环性能提供了一种有效方法，对推动 NIBs 的广泛应用具有重要意义。

关键词：钠离子电池，电解液添加剂，氟磺酸钠 (NaFSO₃)，低温和快充

PACS: 88.80.ff, 65.40.gk, 84.60.Ve

基金：国家重点研发计划（批准号：2022YFB2402500），国家自然科学基金（NSFC）（批准号：52521001、22339001）、中国科学院储能专项（批准号：LDES150000）、中国科学院战略性先导科技专项（批准号：XDA0400000）、中国科学院国际合作项目（批准号：005GJHZ2023021MI）、京津冀自然科学基金合作专项（批准号：B2024208091）和珠海市创新创业团队项目（批准号：2220004003435）。

† Corresponding author. E-mail: zhangjiao@iphy.ac.cn,

cmao@zhsmoothway.com, yshu@iphy.ac.cn

First author. E-mail: guanjie_ai@163.com

1 引言

钠离子电池（NIBs）因其资源丰富、成本低廉，且具备优异的低温和倍率放电性能，被视为一种极具前景的储能技术^[1-6]。随着 NIBs 在调频储能电站、重卡、短续航电动车、通信基站等各领域的示范应用与快速普及，不同的应用环境对 NIBs 的低温充电和快充性能提出了更高的要求。然而，在低温充电或快充时，电池内部电化学反应动力学与离子传输动力学的不足，容易导致负极表面电位极化至 0 V 以下而发生析钠，进而导致电池性能快速衰减，甚至引发不可控的安全问题。尤其是低温条件下，即使是最先进的商用锂离子电池，其容量和倍率性能也会在 0 °C 以下迅速衰减，在 -20 °C 时几乎完全失效^[7]。因此，进一步提升电池

的低温和快充性能，对提升钠离子电池市场竞争力具有重要意义。

有多种方法可用于提升 NIBs 的低温和快充性能，包括优化负极材料粒径、降低极片负载量、使用热管理系统等^[8, 9]。相比之下，电解液可在不改变电池原有设计和工艺的情况下，从电池内部调控电化学反应动力学与 Na^+ 传输动力学，被视为一种有效且经济的改进方法^[10]。为提高电解液的低温和快充性能，研究者在低熔点低粘度溶剂、弱溶剂化溶剂、低阻抗添加剂等方面开展了大量探索^[11-17]。其中，低阻抗添加剂可在较低用量下显著调控固体电解质界面相（SEI 膜）的组成、结构和界面性质。例如，硫酸乙烯酯（DTD）和二氟磷酸钠（NaDFP）是典型的低阻抗添加剂，它们能够在电极表面分别生成富含 Na_3PO_4 和 Na_2SO_4 的界面膜，从而显著降低电池的界面阻抗，目前已被广泛研究和应用^[18-22]。为进一步提升 NIBs 的低温充电或快充性能，需寻找新的低阻抗添加剂。

本研究合成了一种新型低阻抗添加剂氟磺酸钠（ NaFSO_3 ），用于降低 NIBs 的界面阻抗、提升其低温充电和快充性能。我们研究了 NaFSO_3 的溶解度和电导率，并对其作为钠盐或添加剂的使用方法进行了讨论。在安时级层状氧化物/HC 材料体系的软包 NIBs 电池上验证了含 NaFSO_3 的电解液对 NIBs 电化学性能的影响，发现该电解液不仅能够降低电池初始正、负极界面阻抗，还能抑制循环过程中界面阻抗的增长，并使电池的循环性能、高温性能和产气情况均得到显著改善。界面膜成分和结构分析表明， NaFSO_3 可使 NIBs 正、负极表面形成富含 NaF 和 Na_2SO_4 无机组分、薄而致密的界面钝化膜。最后，验证了含 NaFSO_3 的电解液在商用 32140 圆柱电池上对低温充电、快充循环等性能的改善作用。与典型的低阻抗添加剂 DTD 相比， NaFSO_3 在改善电池低温充电和快充循环方面表现出更优的效果：含 NaFSO_3 使电池在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 C 条件下的可逆循环的上限电压相比 DTD 明显提高；在室温 2 C 快充循环中， NaFSO_3 使电池循环 2222 次后容量保持率仍达 92%，显著优于 DTD 组电池（循环约 1700 次后，容量跳水式衰减）。本工作为改善 NIBs 低温充电和快充循环性能提供了一种新的有效方法，对促进 NIBs 的更广泛应用具有重要意义。

2 实验过程

2.1 NaFSO_3 合成

高纯度 NaFSO_3 的具体合成方法如下：在1000 mL高压釜中加入500 mL浓度为4 mol/L (M) 氢氧化钠水溶液，在0~10 °C下向高压釜内通入90 g硫酰氟气体（速率为1.5g/ min），整个过程高压釜的压力控制在0.4 MPa以下，保持在该温度下搅拌反应2小时。反应结束后，过滤除去不溶物，收集滤液。滤液进行减压蒸馏浓缩，粗产物经过缓慢降温析晶。晶体过滤和真空干燥后，得 NaFSO_3 固体，纯度 > 99.5质量 (wt) 百分数即为合格样品。用赛默飞（ICS-900，AS22 阴离子色谱柱）离子色谱仪对样品进行了纯度测试（图S1），相对峰面积积分百分比即样品纯度（99.59%）。

2.2 电解液的配制和电极的制备

六氟磷酸钠（ NaPF_6 ）购自河南多氟多公司，纯度不低于99.95%。碳酸丙烯酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）由珠海赛纬电子材料股份有限公司提供。所有化学试剂均为电池级，使用前未进行进一步纯化处理。基准电解液（标记为BE）的配制方法如下：在充满高纯度氩气的手套箱中（氧气含量<10 ppm，水含量<5 ppm），将 NaPF_6 溶解于质量比为4:6的PC/EMC混合溶剂中形成1 M的溶液，再加入FEC使其含量为2 wt%，搅拌均匀后得到基准电解液。含 NaFSO_3 的电解液采用与基准电解液完全相同的有机溶剂体系及添加剂配比，仅用 NaFSO_3 等浓度替换 NaPF_6 ，形成不同钠盐组合的电解液。

层状氧化物正极材料 $\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ （NaCNFM）与HC负极材料由中科海钠提供。正极浆料由96 wt%的NaCNFM（活性物质）、1.5 wt%的导电炭黑（Super P）及2.5 wt%的粘结剂（聚偏氟乙烯，PVDF）组成，其单面面密度约

为 $17.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ；负极浆料由94.5 wt%的HC（活性物质）、1.5 wt%的导电炭黑（Super P）及4 wt%的粘结剂组成，单面密度约为 11 mg cm^{-2} 。将上述两种浆料分别均匀涂覆于铝箔表面，随后置于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空环境中干燥12 h，去除浆料中的水分及残留溶剂。组装NaCNFM//HC全电池时，严格控制正负极容量比（N/P比）在1.08~1.1之间，针对不同结构的电池，电解液注入量均控制在 $3.5\sim 4.5 \text{ g}\cdot\text{Ah}^{-1}$ 范围内，确保电池性能的稳定性与一致性。所有电池均在露点为 $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥间内组装完成。

2.3 电化学性能测试

采用2032扣式负极半电池（HC/Na）测试电池容量微分（ dQ/dV ）曲线。采用Neware电池测试系统（CT-4008）对NaCNFM//HC全电池进行恒流充放电测试。线性扫描伏安法（LSV）测试在氩气氛围手套箱中，通过CHI 1000D电化学工作站完成，采用三电极电解池体系：铂（Pt）工作电极、金属钠对电极及金属钠参比电极。LSV测试以 1 mV s^{-1} 的扫描速率进行，电压范围为开路电压（OCV）至 6.5 V 。电化学阻抗谱（EIS）测试采用英国Solartron电化学工作站（1260 + 1287），测试频率范围为 $2.0\times 10^6 \text{ Hz}$ 至 0.1 Hz ，交流振幅为 10 mV 。三电极软包电池的组装方式为：将银丝嵌入正极与负极之间的双层隔膜中，经钠沉积后作为参比电极。

2.4 材料表征

表征测试前，所有样品均转移至定制的氩气填充密封容器中，避免直接暴露于环境空气和水分中。通过 ^{23}Na 核磁共振（NMR）光谱仪（Bruker AVANCE NEO, 400 MHz ）研究钠离子（ Na^+ ）的溶剂化环境。低温透射电子显微镜（Cryo-TEM, FEI Tecnai F20, 工作电压 200 kV ）表征循环后电极的表面形貌。

通过X射线光电子能谱（XPS，PHI 5000 VersaProbe II，ULVAC-PHI）分析SEI和正极界面膜（CEI膜）的化学组成及元素价态。所有XPS光谱均采用Al K α X射线源（ $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ）采集，并以284.8 eV处的C 1s峰进行校准。

2.5 理论计算

采用Gaussian 16程序计算了本文涉及的溶剂、添加剂和钠盐的最高占据分子轨道（HOMO）与最低未占据分子轨道（LUMO）能级，以及最小表面静电势（minimum surface electrostatic potential, ESP_{min} ）。计算中，采用Lee-Yang-Parr相关泛函（B3LYP）在6-311+G(d, p)基组水平上完成几何结构优化。

3 实验结果与讨论

首先验证了NaFSO₃在常规碳酸酯溶剂中的溶解性。考虑到常规电解液中的NaPF₆可能对NaFSO₃的溶解性有同离子效应或盐效应的影响，其溶解度的验证方法如下：以1.0 M NaPF₆、PC/EMC（4/6，重量比（w/w））+2% FEC 电解液为Base 电解液，将其中的NaPF₆等浓度逐步替换为NaFSO₃，观察钠盐的溶解状态。实验结果表明，当NaFSO₃对NaPF₆的替换量达到0.9 M，形成0.1 M NaPF₆+0.9 M NaFSO₃的电解液依然呈现出澄清透明的状态，并且室温搁置7天无固体物质析出。进一步增加NaFSO₃对NaPF₆的替代量后，电解液搅拌24小时仍然有微量不溶固体。上述结果表明NaFSO₃在PC/EMC（4/6，w/w）+2% FEC的混合物中溶解度大约为0.9 M。

进一步测试了总浓度1 M的NaPF₆+NaFSO₃双盐电解液以及不同浓度的NaPF₆和NaFSO₃单盐电解液的离子电导率。如图1a所示，在NaFSO₃单盐电解液中，随着盐浓度从0.1 M提高到0.9 M，离子电导率从1.2 mS·cm⁻¹逐渐增至约

2.6 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (0.4 M 后增长缓慢)。而 NaPF_6 单盐电解液的浓度从 0.1 M 提高到 0.9 M 时, 其电导率从 2.7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 逐渐增至约 8.5 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (0.7 M 后增长缓慢)。相同浓度下 NaFSO_3 电解液的电导率显著低于 NaPF_6 电解液, 这暗示电解液中 NaFSO_3 虽然已溶解, 但可能未充分解离为自由的 Na^+ 和 FSO_3^- 。另一种可能性是 NaFSO_3 显著增大了电解液的粘度, 从而阻碍了离子迁移, 导致电导率降低。为此, 进一步对比了 NaPF_6 和 NaFSO_3 对电解液粘度的影响。结果表明: 相同浓度下, NaFSO_3 电解液的粘度显著低于 NaPF_6 电解液 (图 S2)。该结果排除了粘度增大导致电导率下降的可能性。结合电导率数据, 可以推断 NaFSO_3 在溶剂中未充分解离。

NaFSO_3 解离不充分导致总浓度为 1 M 的 NaPF_6 - NaFSO_3 双盐电解液的电导率随 NaFSO_3 含量提高而快速下降。尤其是当 NaFSO_3 浓度超过 0.2 M 后, 双盐电解液的电导率下降速率加快。当形成 0.8 M NaFSO_3 + 0.2 M NaPF_6 的盐组合时, 电导率降低至 3.96 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 甚至低于 0.2 M NaPF_6 单盐电解液的电导率 (4.29 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)。同样, 0.2 M NaFSO_3 + 0.8 M NaPF_6 双盐电解液的电导率也低于 0.8 M NaPF_6 单盐电解液。此外, 双盐电解液的粘度也随 NaFSO_3 比例的提高而下降, 与单盐电解液的粘度趋势相符 (图 S2)。综上, NaFSO_3 在 Base 电解液中具有接近 1 M 的高溶解度, 但由于其解离程度较低, 对电导率的贡献很小, 甚至劣化电解液的电导率。因此, NaFSO_3 不适合作为电解液主盐, 以下将验证其作为电解液添加剂的效果。

NaFSO_3 导致电解液电导率降低, 与 Na^+ 的溶剂化结构密切相关。通过理论计算与实验表征, 研究了 NaFSO_3 对电解液溶剂化结构的影响。图 1b 为计算得到的阴离子的 ESP_{\min} 数据, 其中 $\text{ESP}_{\min}(\text{FSO}_3^-)$ 略小于 $\text{ESP}_{\min}(\text{PF}_6^-)$, 说明 FSO_3^-

阴离子与 Na^+ 有更强的结合能力。核磁共振 (NMR) 进一步测试了 Na^+ 的配位环境 (图 1c)。相较于 1 M NaPF_6 的单盐电解液, 0.1 M 的 NaFSO_3 替换 NaPF_6 导致 ^{23}Na NMR 峰出现轻微的低场偏移, 降低了电解液中 Na^+ 周围的电子云密度。 ^{23}Na NMR 的结果证实 FSO_3^- 的引入削弱了溶剂与 Na^+ 之间的相互作用。综合 ESP_{\min} 和 ^{23}Na NMR 分析结果可以证明, 相比 NaPF_6 , 溶解的 NaFSO_3 趋向于以接触离子对 (CIPs) 或聚集体 (AGGs) 的形式存在于电解液中, 未被充分解离为溶剂分离离子对 (SSIPs), 这与 NaFSO_3 降低电导率结果一致。

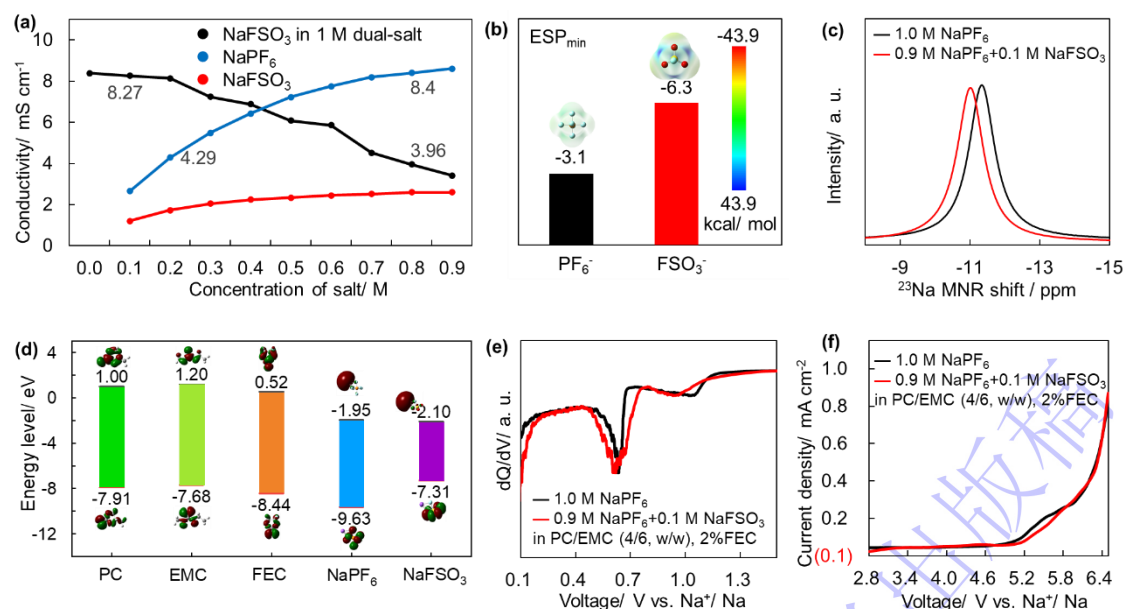


图 1 NaFSO_3 的理化性质: (a) NaFSO_3 、 NaPF_6 及其混合物在 PC/EMC (4/6, w/w) + 2% FEC 电解液中 25 °C 下的电导率-浓度依赖性; (b) PF_6^- 和 FSO_3^- 的 ESP_{\min} 对比; (c) 含和不含 NaFSO_3 电解液的 ^{23}Na NMR 谱; (d) 电解液溶剂、添加剂和钠盐的 HOMO 和 LUMO 能级; 含和不含 NaFSO_3 电解液的 (e) dQ/dV 曲线和 (f) LSV 曲线

Fig. 1. Physicochemical properties of NaFSO_3 : (a) concentration dependence of ionic conductivity at 25 °C for NaFSO_3 , NaPF_6 and their mixture in PC/EMC (4/6, w/w) + 2% FEC electrolytes; (b) ESP_{\min} comparison of PF_6^- and FSO_3^- ; (c) ^{23}Na NMR spectra of electrolytes with and without NaFSO_3 ; (d) LUMO and HOMO energy levels of solvent molecules, additives, and salts in electrolyte; (e) dQ/dV curves and (f) LSV curves of electrolytes with and without NaFSO_3 .

通过量子化学计算和实验测试, 研究了 NaFSO_3 对电解液在电极界面优先分解行为的影响。如图 1d 所示, NaFSO_3 的 HOMO 能级高于 NaPF_6 , 同时 LUMO 能

级低于NaPF₆，说明NaFSO₃能够优先于NaPF₆在正极表面被氧化和在负极表面被还原。需要指出的是，传统的HOMO/LUMO计算方法基于气相孤立分子假设，忽略了实际电解液中复杂的离子-溶剂相互作用和溶剂化效应，因此其预测的氧化还原稳定性与实验结果往往存在较大偏差^[23, 24]。因此，本工作进一步采用dQ/dV和LSV实验手段，验证了NaFSO₃在电解液中实际分解行为及其对界面化学的影响。扣式半电池首次放电的dQ/dV曲线验证了理论计算的还原顺序，即NaFSO₃优先在负极成膜（图1e），与理论计算结果相符。LSV曲线进一步测试了NaFSO₃对电解液氧化稳定性的影响（图1f）。含NaFSO₃的电解液出现明显氧化电流的电位稍高于NaPF₆电解液，表现出更好的耐氧化稳定性，这可能得益于NaFSO₃在正极表面形成了更有效的钝化膜。

表 1 电解液配方

Table 1. Formula of electrolytes.

电解液名称	钠盐的组成和浓度	溶剂和添加剂组成和含量
BE	1.00 M NaPF ₆	PC/EMC (4/6, w/w), 2%FEC
0.05 M NFS	0.05 M NaFSO ₃ , 0.95 M NaPF ₆	PC/EMC (4/6, w/w), 2%FEC
0.1 M NFS	0.10 M NaFSO ₃ , 0.90 M NaPF ₆	PC/EMC (4/6, w/w), 2%FEC
0.2 M NFS	0.20 M NaFSO ₃ , 0.80 M NaPF ₆	PC/EMC (4/6, w/w), 2%FEC
0.4 M NFS	0.40 M NaFSO ₃ , 0.60 M NaPF ₆	PC/EMC (4/6, w/w), 2%FEC

采用容量为 1.3 Ah 的 NaCNFM//HC 软包电池，研究了不同含量 NaFSO₃ 对 NIBs 电化学性能和正、负极界面阻抗的影响，电解液具体配方见表 1。电池注液并经过充分浸润后，0.1 C 恒流充电到 2.5 V，然后 0.2 C 恒流充电到 3.2 V 完成化成。经过 45 °C、2 天的搁置老化后，0.2 C 恒流恒压充满，再 0.2 C 恒流放电

到 2.0 V，完成首次充放电（图 2a）。随着电解液中 NaFSO₃ 含量逐步增加，电池的首次充放电效率和首次放到容量得到了明显改善，但当含量增加到 0.4 M 时改善效果明显降低（图 S3）。综合来看，NaFSO₃ 含量为 0.1~0.2 M 时对应的电解液初始性能最优。

随后测试了电池在 2~4 V 电压区间、45 °C 和 1 C 充放电倍率条件下的循环性能。为了确保实验数据的可靠性，各组测试了 4 个平行样，此处仅展示具有代表性的数据。如图 2b 所示，采用 BE 电解液的电池循环不到 300 次，容量已衰减至初始容量的 77%，且伴随较低的充放电库仑效率。电池循环至 200 次左右时，各组取 1 个电池进行了拆解观察其负极表面状态，发现 BE 组电池电解液明显干涸，且出现严重的析钠情况（图 S4）。与之形成鲜明对比，采用含 NaFSO₃ 的电解液后，所有电池的循环库仑效率和容量保持率都显著提升，且负极析钠得到显著改善。循环约 600 次后，含 0.05 M、0.1 M、0.2 M、0.4 M NaFSO₃ 电解液电池的容量保持率分别为 80%、85%、84% 与 74%。循环结束后对比了软包电池的产气情况（图 2c）。为了消除循环次数不同带来的差异，将电池循环产气归一化为每 100 次循环产气量。采用 BE 电解液的电池每 100 次循环产气量达 13.2 mL，致使软包电池体积膨胀约 71%（初始体积 18.5 cm³）。相比之下，采用含 NaFSO₃ 的电解液则有效抑制了电池循环产气。其中，0.1 M 和 0.2 M NaFSO₃ 等量替代 NaPF₆ 的电解液产气量最低，每 100 次循环仅产气 1.0 mL。NaFSO₃ 浓度为 0.4 M 时，电池的循环性能虽然比 BE 组有改善，但相比采用较低 NaFSO₃ 含量电解液的电池明显更差。0.4 M NaFSO₃ 对电池循环改善效果下降，可能是其电导率显著较低（图 1a），导致了 1 C 充电时 Na⁺ 浓差极化相比其他组更大，引发负极发生了更严重的析钠等副反应所致（图 S4）。

进一步测试了电池高温存储性能以评估正、负极界面的静态稳定性。电池被充电至 4 V 后放置于 60 °C 烘箱内进行搁置，14 天后取出电池，在室温条件下进行放电和循环。第一次和第二次放电容量与电池初始容量的比值分别为电池的容量保持率和容量恢复率。如图 2d 所示，采用 BE 电解液的电池容量保持率和恢复率最低。该现象与不稳定的界面膜溶解、重构及电解液分解直接相关（分解产生的腐蚀性 HF 会持续破坏电极界面）。含 NaFSO₃ 电解液的电池高温存储性能明显改善，尤其是容量保持率相比 BE 电解液显著提升。与高温循环性能不同，电池的高温存储性能随着 NaFSO₃ 含量的增加而持续改善，未出现 0.4 M NaFSO₃ 使改善效果降低的情况。这可能是电导率（0.4 M NFS）降低对存储性能的影响较小，而对循环性能（尤其是高倍率循环）的影响较大所致。

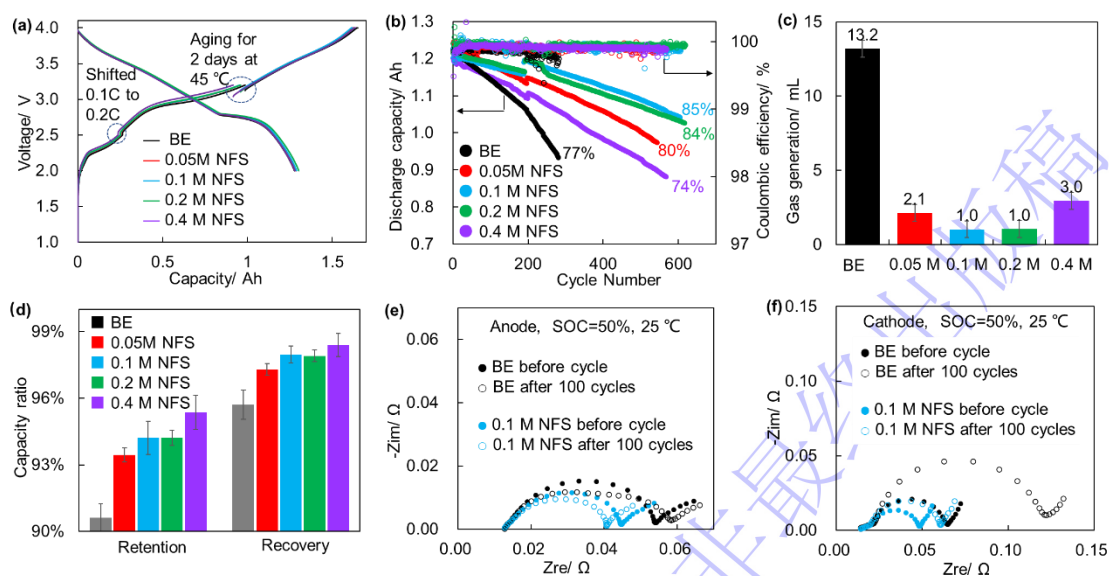


图 2 含 NaFSO₃ 电解液在 1.3 Ah 软包电池上的电化学性能：(a) 首次充放电曲线及库仑效率；(b) 45 °C、1C 循环性能；(c) 对应的每 100 次循环产气量；(d) 电池 60 °C 满电存储 14 天的容量保持率和恢复率；用含不同电解液和不同循环状态的三电极软包电池测得的 (e) 负极侧和 (f) 正极侧 EIS Nyquist 图

Fig. 2. Electrochemical performance of 1.3 Ah Na/CNFM//HC pouch cells with different electrolytes: (a) initial charge-discharge curves and coulombic efficiency; (b) cycling performance; and (c) corresponding gas evolution per 100 cycles at 45 °C; (d) capacity retention and recovery of fully charged pouch cells after 14-day storage at 60 °C; EIS Nyquist plots of (e) anode and (f) cathode tested with three-electrode pouch cells before and after 100 cycles at 45 °C with various electrolytes.

最后，我们在软包电池中植入银丝（双层隔膜保护），注入 0.1 M NFS 电解液，采用与前述相同的方法完成电池制作。之后对预埋的银丝进行镀钠，制作了三电极软包电池，测试在 25 °C 环境下 50% 荷电状态（SOC, 3 V）下电池正极和负极的初始阻抗及循环后阻抗。为了方便定性对比界面阻抗（Nyquist 图半圆的直径），将 EIS 图谱的欧姆阻抗值归一化至相同值。从图 2e 和图 2f 可以发现，采用 0.1 M NFS 电解液的电池负极和正极阻抗明显低于采用 BE 电解液的电池，证明了 NaFSO₃ 对降低正极和负极阻抗的良好作用。还测试了三电极软包电池 45 °C 循环 100 次后正、负极的阻抗，发现循环后 BE 组电池正极阻抗显著增加，负极阻抗轻微增加；而采用 NaFSO₃ 组电池的正极阻抗循环后轻微增加，负极阻抗降低。上述结果说明 NaFSO₃ 不仅可以降低电池正、负极的初始界面阻抗，还能抑制循环过程中阻抗的增长，也说明 NaCNFM//HC 电池循环过程中阻抗增长主要来自正极侧。

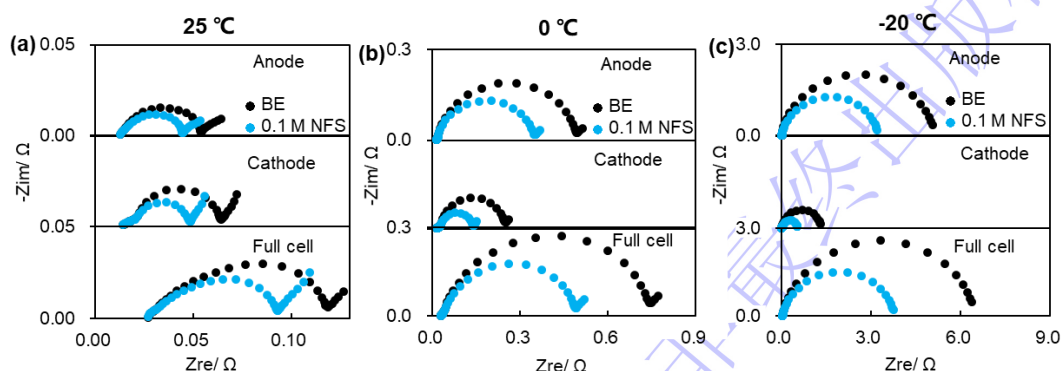


图 3 采用 BE 和 0.1 M NFS 电解液三电极软包电池 50% SOC 状态下不同温度的正、负极和全电池界面阻抗：(a) 25 °C；(b) 0 °C；(c) -20 °C

Fig. 3. EIS plots of anodes, cathodes, and full cells of three-electrode pouch cells with 50% SOC under various temperatures: (a) 25 °C; (b) 0 °C; (c) -20 °C.

另外，还测试了三电极电池在 0 °C、-20 °C 条件下电池正、负极的界面阻抗（图 3），结果表明温度越低，NaFSO₃ 降低正、负极界面阻抗的效果越显著。例

如，25 °C时 BE 和 0.1 M NFS 组电池的负极界面阻抗分别约为 0.040 Ω 和 0.029 Ω ，NaFSO₃ 使界面阻抗降低幅度约为 27%。而在 0 °C、-20 °C时，0.1 M NaFSO₃ 导致的负极界面阻抗降低幅度分别达到 34%和 40%。另外，温度从 25 °C到 0 °C再到-20 °C，每次降温都使全电池界面阻抗增大约一个数量级，并且负极侧阻抗增长幅度比正极侧大。例如，在 25 °C时，BE 组电池的全电池界面阻抗和负极侧界面阻抗分别为 0.090 Ω 和 0.040 Ω ，负极界面阻抗占全电池界面阻抗的约 44%。而在 0 °C和-20 °C时，BE 组电池负极侧界面阻抗对全电池界面阻抗的贡献分别达到 76%和 85%。以上结果说明低温下负极界面阻抗剧增是电池性能劣化的主要因素，也说明提升低温充电性能面临巨大挑战，以及开发能有效降低负极界面阻抗的添加剂具有重要意义。结合以上电化学性能和界面阻抗的分析，可以推断 BE 组高温循环电池容量快速衰减可能是由于正、负极表面 EEIs 的电子绝缘性不足，导致电解液持续分解消耗活性钠所致，也可能是其负极界面阻抗较大导致了负极析钠。NaFSO₃ 含量为 0.1 M 时，电池的循环性能最优，这可能是由其低的界面阻抗、良好的界面钝化效果、高的体相离子电导率等综合因素所致。

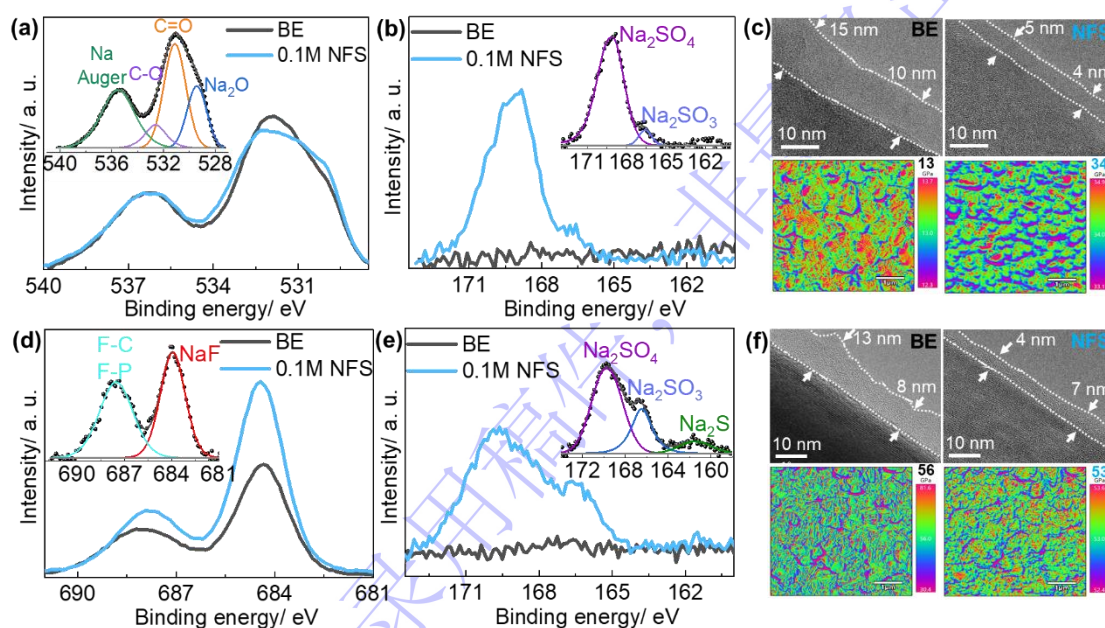


图 4 循环 10 次后软包电池的正、负极界面表征：HC 负极的 (a) O 1s 和 (b) S 2p XPS 图谱对比；(c) 在 BE 和 0.1 M NFS 电解液中循环后 HC 负极的 cryo-TEM 图和 AFM 杨氏模量图；NaCNFM 正极的 (d) F 1s 和 (e) S 2p XPS 图谱对比；(f) 在 BE 和 0.1 M NFS 电解液中循环后 NaCNFM 正极的 cryo-TEM 图和 AFM 杨氏模量图

Fig. 4. Characterization of interphases on anodes and cathodes from pouch cells after 10 cycles: XPS spectra of (a) O 1s and (b) S 2p from HC anodes; (c) Cryo-TEM images and AFM Young's modulus mappings of HC anodes cycled with BE and 0.1 M NFS electrolytes; XPS spectra of (d) F 1s and (e) S 2p from NaCNFM cathodes; (f) Cryo-TEM images and AFM Young's modulus mappings of NaCNFM cathodes cycled with BE and 0.1 M NFS electrolytes.

采用 XPS、cryo-TEM 和 AFM 表征了 NaFSO₃ 对 NaCNFM//HC 电池正、负极界面组分、形貌和力学性能的影响。将循环 10 次后的软包电池于惰性气氛手套箱中拆解，正、负极片经 EMC 洗涤除去残留电解液后，室温真空干燥；后续制样与转移全程在惰性气氛下进行。如图 4a 所示，采用 0.1 M NFS 电解液的负极表面 O 1s 和 C 1s 图谱中 C-O 和 C=O 峰信号强度相比 BE 组明显降低，说明 NaFSO₃ 抑制了碳酸酯溶剂分解，SEI 膜中有机组分和 Na₂CO₃ 含量明显降低。同时，NaFSO₃ 使 SEI 膜中 Na₂O 成分明显增多，这能使 SEI 膜具有更高的 Na⁺ 电导率、更致密的机械结构与更优异的化学稳定性，可有效抑制电解液持续分解^[25-27]。S 2p 图谱对比表明（图 4b），NaFSO₃ 促使 SEI 膜中生成了大量 Na₂SO₄ 和少量 Na₂SO₃^[19,28]，这可能是其界面阻抗较低的原因。图 4c 展示了在不同电解液中循环后负极的 cryo-TEM 图和 AFM 杨氏模量图。从图中可观察到，BE 电解液中形成的 SEI 膜厚度在 10~15 nm 范围内，杨氏模量分布在 12.3~13.7 GPa 之间（均值为 13 GPa）；而在含 NaFSO₃ 电解液中形成的 SEI 膜厚度在 4~5 nm 范围内，杨氏模量分布在 33.1~34.9 GPa 之间（均值为 34 GPa）。以上结果说明 NaFSO₃ 促进负极表面形成富含无机组分、更薄而均匀、机械强度更高的 SEI 膜，这与其更低的界面阻抗测试结果一致。

NaCNFM 正极表面的 CEI 成分表征见图 4d 和图 4e。从 F 1s 和 S 2p 图谱可以看出, NaFSO₃ 也在正极形成的 CEI 中产生了更高含量的 NaF、Na₂SO₄ 和 Na₂SO₃, 这对于提高正极界面稳定性、降低界面阻抗有重要作用。从循环后正极的 cryo-TEM 图和 AFM 杨氏模量图可观察到 (图 4f), BE 电解液中形成的 CEI 膜厚度在 8~13 nm 范围内, 杨氏模量分布在 30.4~81.6 GPa 之间 (均值为 56 GPa); 而在含 NaFSO₃ 电解液中形成的 CEI 膜厚度更薄且均匀, 厚度分布在 4~7 nm 范围内, 杨氏模量分布在 52.4~53.6 GPa 之间 (均值为 53 GPa)。虽然在 BE 电解液中形成的 CEI 平均杨氏模量稍高, 但是更宽的杨氏模量分布说明了 BE 电解液形成的 CEI 膜更为不均匀。以上结果说明 NaFSO₃ 也促进正极表面形成富含无机组分、更薄而均匀、机械强度高、CEI 膜, 这与其更低的界面阻抗测试结果一致。

上述冷冻电镜、AFM 和 XPS 结果表明, NaFSO₃ 在 10 圈循环后促进了富含无机组分、更薄、机械强度更高或更均匀的 SEI 和 CEI 膜。大量文献已证实^[29-31], 这种薄而坚固、无机-rich 的界面膜通常具有更低的界面阻抗、更强的抑制副反应能力以及更高的抗溶解/抗机械破坏能力, 从而能够支撑电池实现优异的长期循环稳定性。

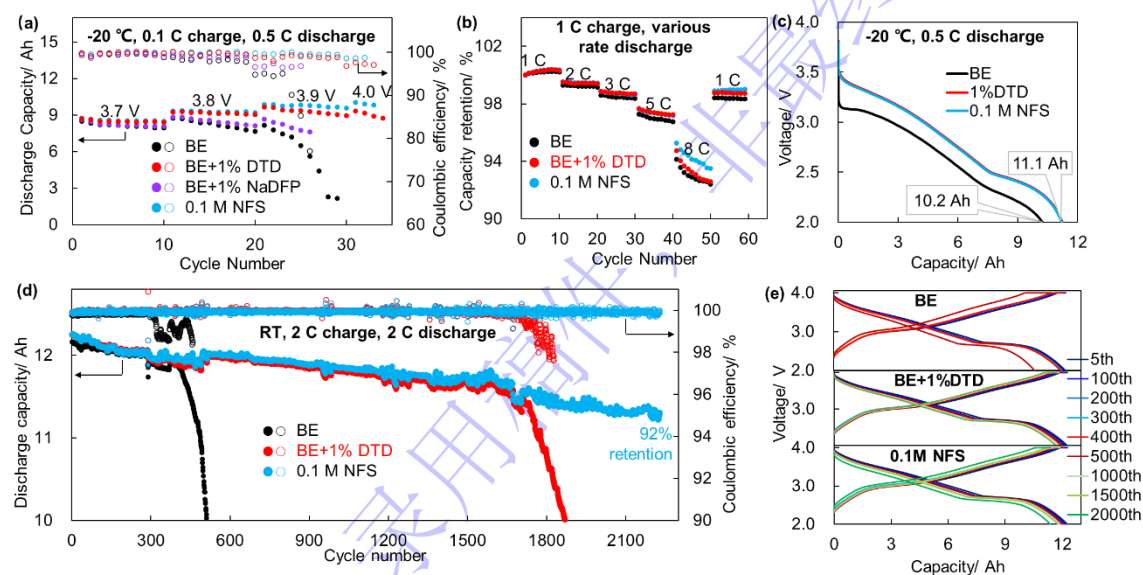


图 5 采用不同电解液的 32140 圆柱电池的 electrochemical performance: (a) -20 °C 低温下 0.1 C 充电循环性能; (b) 室温下的倍率放电性能; (c) -20 °C 低温 0.5 C 放电性能; (d) 室温 2 C 长循环性能; (e) 2 C 循环过程在不同循环次数的容量-电压曲线

Fig. 5. Electrochemical performance of 32140-type cylindrical batteries using different electrolytes: (a) charge performance at -20 °C with 0.1 C; (b) rate discharge performance at room temperature; (c) discharge performance at -20 °C with 0.5 C; (d) cycling performance at room temperature with 2 C; (e) charge-discharge curves of selected cycles during 2 C cycling.

进一步地,在中科海钠的商用 32140 圆柱电池 (NaCNFM//HC, 标称容量 12 Ah, 2~4 V, 0.2 C) 干电芯上验证了 NaFSO₃ 添加剂对钠离子电池的低温放电、倍率放电和倍率循环性能的影响。此外,为更好地明确 NaFSO₃ 的低阻抗性能优势,我们还增加了含典型低阻抗添加剂的电解液作为对照组进行测试。电池充电时,负极电位会随着电池充电深度(即充电上限电压)的提高而逐渐降低。在低温或高倍率条件下充电时,负极电位更容易因极化而降低到 0 V vs. Na⁺/Na 以下,进而发生析钠。因此,首先测试了含 1% NaDFP、1% DTD 和 0.1 M NaFSO₃ (质量百分比约 1%) 电解液的电池在 -20 °C 下的低温充电性能,以快速对比这三种低阻抗添加剂对负极界面阻抗的改善效果。在 -20 °C、0.1 C 充电/0.5 C 放电的循环条件下(图 5a), BE 组电池的上限电压为 3.7 V 时其循环放电容量(~7.9 Ah)较为平稳,且平均库仑效率较高(> 99.5%)。进一步提高充电上限电压后,电池出现容量和库仑效率明显降低的现象,说明其可逆循环的上限电压为 3.7 V。NaFSO₃ 使 -20 °C 下的循环性能显著提升,电池可充电至 3.9 V 且保持平稳的循环放电容量(~9.8 Ah)和较高库仑效率(平均库仑效率> 99.5%)。含 DTD 的电解液也能明显提高电池的 -20 °C 下的可逆充电上限电压,但改善效果不如 NaFSO₃ 显著。含 NaDFP 的电解液相比 BE 的 -20 °C 充电性能有所改善,但是充电上限电压为 3.8 V 时容量和库仑效率也明显衰减。以上结果表明:各添加剂对电池低温充电

性能的改善能力大小顺序为 $\text{NaFSO}_3 > \text{DTD} > \text{NaDFP}$ 。用 EIS 对比了 NaFSO_3 和 DTD 对电池界面阻抗的影响，结果证明 NaFSO_3 相比 DTD 能更显著降低电池界面阻抗（图 S5）。由于 NaDFP 在低温充电关键性能上不及 DTD，后续未对其其他性能进行测试。

在倍率放电和低温放电性能方面（图 5b 和图 5c）， NaFSO_3 和 DTD 相对 BE 电解液都能改善电池倍率放电和低温放电性能（更多的放电容量和更高的电压平台）。其中， NaFSO_3 对电池倍率放电和低温放电性能的改善与 DTD 基本相当，更高倍率下（8 C）甚至还有优势。由于三种电解液的电导率差异较小，电池倍率和低温放电性能的改善主要归因于 NaFSO_3 对界面阻抗的降低作用。

最后，测试了 32140 圆柱电池在 2~4 V 电压范围内的高倍率循环性能（图 5d）。室温 2 C 快充循环时，BE 组电池容量快速衰减，循环 300 次时库仑效率开始降低，循环至约 400 次时容量发生跳水式衰减。采用含 DTD 电解液能使电池在相同条件下平稳循环至约 1700 次，随后放电容量和库仑效率也发生跳水式降低。而采用含 NaFSO_3 电解液的电池在相同条件下循环至 2222 次时，放电容量和库仑效率依然较为平稳，容量保持率为 92%。在 2 C 快充循环对应的充放电曲线中（图 5e），BE 组电池在前 400 次循环时充放电曲线极化较小，500 次循环时极化突然增大。容量的跳水式衰减和充放电曲线的突然极化增大，说明电池可能因负极阻抗较大而发生析钠。采用含 DTD 或 NaFSO_3 电解液的电池，循环前 500 次充放电曲线几乎重叠，循环至约 1500 次时开始出现轻微的容量衰减和电压极化现象，表现出稳定的快充循环性能。而含 NaFSO_3 电解液能够使电池循环至 2000 次依然呈现较小的电压极化和容量衰减。 NaFSO_3 组圆柱电池优异的快充循环稳定性，主要归因于 NaFSO_3 形成的低阻抗界面，以及其对正、负极界面阻抗

增长的良好抑制作用。

5 结 论

本研究围绕提升 NIBs 低温充电和快充性能的核心需求，合成并系统开展了 NaFSO₃ 作为新型低阻抗添加剂的相关研究，得出以下重要结论。首先，氟磺酸钠在常规碳酸酯电解液中具有较好的溶解性。溶解的 NaFSO₃ 的阴离子与 Na⁺ 结合能力强，易形成接触离子对，对电解液电导率无积极贡献，因此不适合作为电解液主盐。作为添加剂使用时，NaFSO₃ 可促使电池正、负极表面形成富含氟化物、硫酸盐等无机组分的界面钝化膜，该膜薄而致密、机械强度高，能有效降低电池正、负极初始界面阻抗，尤其在低温条件下，阻抗降低效果更为显著。并且，NaFSO₃ 还能抑制电解液溶剂的分解和产气，抑制循环过程中正、负极界面阻抗的增长，改善高温循环和高温存储性能。更重要的是，在商用 NaCNFM//HC 体系 32140 圆柱电池中，NaFSO₃ 使电池在 -20 °C、0.1 C 条件下可实现稳定充电；在室温 2 C 快充循环中，循环 2222 次后容量保持率仍高达 92%。与 BE 对照组和含 DTD 添加剂的对照组相比，低温充电和快充循环性能均获得显著改善。综合来看，氟磺酸钠作为钠离子电池新型低阻抗添加剂，能通过调控界面膜组成与结构，有效降低电池界面阻抗，显著提升电池的低温充电、快充循环、高温存储等综合性能，为改善钠离子电池低温和快充性能提供了一种简单、经济且有效的方法，对推动钠离子电池在储能、短续航电动车等领域的广泛应用具有重要的实际意义和理论价值。

参考文献

- [1] Lu Y X, Zhao C L, Rong X H, Chen L Q, Hu Y S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 39 (in Chinese) [陆雅翔, 赵成龙, 容晓晖, 陈立泉, 胡勇胜 2018 *物理学报* **67** 39]
- [2] Ding F X, Rong X H, Wang H B, Yang Y, Hu Z L, Dang R B, Lu Y X, Hu Y S 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 7 (in Chinese) [丁飞翔, 容晓晖, 王海波, 杨佯, 胡紫霖, 党荣彬, 陆雅翔, 胡勇胜 2022 *物理学报* **71** 7]

- [3] Zhang J, Zhou L, Wang H B, Weng S T, Han S, Yang Y, Liu Y, Chen Z, Wang X B, Ding F X, Xie F, Mao H C, Wang X F, Lu Y X, Chen L Q, Hu Y S 2026 *Nat. Energy*
DOI: [10.1038/s41560-026-02032-7](https://doi.org/10.1038/s41560-026-02032-7)
- [4] Wang H B, Tang H, Lin T, Yu H, Liu X, Zhang J, Guo H, Xia S Y, Zhang B J, Zhao X B, Chen Z, Wang B W, Xie F, Qi X G, Lu Y X, Gu L, Rong X H, Chen L Q, Hu Y S 2025 *ACS Energy Lett.* **11** 537
- [5] Lian Z, Wang H B, Chen Z, Xu C L, Yu H, Ding F X, Mao H C, Yu D, Yang Y, Wang B W, Zhou L, Zhang J, Zhao X B, Zhang Q H, Rong X H, Shi X X, Zhang L Q, Hu Y S, Zhao J M 2025 *ACS Energy Lett.* **10** 1517
- [6] Hu Y S, Xie F 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 6081
- [7] Wang L F, Ren N Q, Yang H, Yao Yu, Yu Y 2024 *Energy Storage Sci. Tech.* **13** 2206 (in Chinese) [王立锋, 任乃青, 杨海, 姚雨, 余彦 2024 *储能科学与技术* **13** 2206]
- [8] Chen Y Q, Yan S M, Chen L, Zhao D, Ding Y, Zeng Y B, Chen Z X 2025 *Small* **21** 2412681
- [9] Li M, Zhuo H X, Jing Q H, Gu Y, Liao Z, Wang K, Hu J T, Geng D S, Sun X L, Xiao B W 2024 *Carbon Energy* **6** e546
- [10] Li C C, Xu H Y, Ni L, Qin B S, Ma Y L, Jiang H Z, Xu G J, Zhao J W, Cui G L 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2301758
- [11] Wang Y Y, Lan H, Dong S, Zhu Q N, Cheng L W, Wang H, Wang J W, Wang S C, Tang M Y, Shodievich K M, Wang G K, Wang H 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2315498
- [12] Qin Y, Choi S G, Mason L, Liu J, Li Z J, Gao T 2024 *Chem. Sci.* **15** 9224

- [13] He M X, Zhu L J, Ye G, An Y, Hong X F, Ma Y, Xiao Z T, Jia Y F, Pang Q Q
2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202401051
- [14] Fang H Y, Huang Y H, Hu W, Song Z H, Wei X S, Geng J R, Jiang Z L, Qu H,
Chen J, Li F J 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202400539
- [15] Hu W, Huang Y H, Wei X S, Fang H Y, Song Z H, Li H, Li F J 2025 *J. Energy
Chem.* **110** 884
- [16] Zhou X X, Huang Y H, Wen B, Yang Z, Hao Z Q, Li L, Chou S L, Li F J 2024
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **121** e2316914121
- [17] Liang H J, Qian W Y, Liu H H, Wang X T, Gu Z Y, Dong F, Deng Y, Tang Y Z,
Zhang J, Zhao J, Wu X L 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 17860
- [18] Cai J, Fan W Z, Li X Q, Li S F, Wang W L, Liao J P, Kang T X, Nan J M 2024
Chem. Eng. J. **491** 151949
- [19] Liang H J, Liu H H, Zhao X X, Lü H Y, Gu Z Y, Yang J L, Chang Y F, Yu H,
Zhang J P, Guo J Z, Wu X L 2024 *Energy Storage Mater.* **71** 103633
- [20] Guo Z Y, Yang M, Fan Q, Chen Y T, Xu T, Li C Y, Li Z Y, Li Z Y, Sun Q, Xia H
2024 *Small* **20** e2407425
- [21] Zheng Q F, Yamada Y, Shang R, Ko S, Lee Y Y, Kim K, Nakamura E, Yamada A
2020 *Nat. Energy* **5** 291
- [22] Yang S X, Zhang Y P, Li Z L, Takenaka N, Liu Y, Zou H Q, Chen W T, Du M C,
Hong X J, Shang R, Nakamura E, Cai Y P, Lan Y Q, Zheng Q F, Yamada Y, Yamada A
2021 *ACS Energy Lett.* **6** 1811
- [23] Wang D, He T T, Wang A P, Guo K, Avdeev M, Ouyang C Y, Chen L Q, Shi S Q

2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2212342

[24] Dong Z Y, Wei J Q, Yue H Y, Zhang K X, Wang L, Li X N, Zhang Z T, Yang W G, Yang S T 2021 *J. colloid interface sci.* **595** 35

[25] Hou X, Wang S, Wang B, Qiu Y L, Jiang M Q, Tang Y F, Zheng Q, Li X F 2025 *Angew. Chem. Int. Ed.* **64** e202416939

[26] Hankins K, Putra M H, Wagner-Henke J, Groß A, Krewer U 2024 *Adv. Energy Mater.* 2401153

[27] Chen J W, Peng Y, Yin Y, Liu M Z, Fang Z, Xie Y H, Chen B W, Cao Y J, Xing L D, Huang J H, Wang Y G, Dong X L, Xia Y Y 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 3360

[28] Wen L F, Zhang J Y, Zhang J, Zhao L F, Wang X, Wang S, Ma S Y, Li W B, Luo J, Ge J M 2025 *EScience* **5** 100313

[29] Zhang J Y, Gai J J, Song K M, Chen W H 2022 *Cell Rep. Phys. Sci.* **3**

[30] Xing L D, Xie Q M, Li W S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 228205 (in Chinese) [邢丽丹, 谢启明, 李伟善 2020 *物理学报* **69** 228205]

[31] Zheng J Y, Liu J L, Wang S J, Luo F, Ben L B, Li H 2020 *Chin. Phys. B* **29** 58

Fluorosulfonate as a Low-Impedance Electrolyte Additive for Enhancing Low-Temperature and Fast-Charging Performances of Sodium-Ion Batteries*

AI Guanjie¹⁾²⁾ ZHENG Yamin³⁾ LIU Chuangbang³⁾ ZHANG Jiao¹⁾⁴⁾† XIE Fei¹⁾ RONG Xiaohui¹⁾ LU Yaxiang¹⁾⁴⁾ WANG Xuefeng¹⁾ MAO Chong⁵⁾† HUANG Qiuji⁵⁾ YANGY Lewen⁵⁾ MAO Huican⁶⁾ CHEN Liquan¹⁾ HU Yongsheng^{†1)2)3)4)}

1) Key Laboratory for Renewable Energy, Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China.

2) College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China.

3) HiNa Battery Technology Co., Ltd., Beijing, 100080, China

4) Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 101408, China.

5) Zhuhai Smoothway Electronic Materials Co., Ltd, Zhuhai, 519090, China

6) Department of Materials Science and Key Laboratory of Automobile Materials, MOE, Jilin University, Changchun, 130012, China

Abstract

Sodium-ion batteries (NIBs) are a promising energy storage technology, but their insufficient low-temperature and fast-charging cycling performance has limited their widespread adoption in broader application scenarios. This work reports the use of sodium fluorosulfonate (NaFSO₃) as an electrolyte additive to reduce the electrode/electrolyte interfacial resistance and enhance the low-temperature and fast-charging performance of NIBs. The results show that NaFSO₃ exhibits good solubility in carbonate solvents, reaching almost 1 M in propylene carbonate/methyl ethyl carbonate (4/6, weight ratio) mixtures. Most of the dissolved NaFSO₃ remains in an undissociated state, contributing little to ionic conductivity, thus making it suitable as an additive rather than a main salt. Due to the strong interaction between FSO₃⁻ and Na⁺, FSO₃⁻ can participate in the passivation reaction on the electrode surface to form an inorganic-rich, mainly Na₂SO₄ and Na₂SO₃, thin, uniform, and mechanically robust interphase film. This passivation film can significantly reduce the initial interfacial

resistance of both the cathode and anode, and effectively suppress electrolyte decomposition and the increase in interfacial resistance during cycling. Consequently, the cycling and storage performance of layered oxide/hard carbon NIBs are significantly improved, and their low-temperature cycling and high-rate cycling performance are also greatly enhanced. Compared with DTD, another typical low-impedance additive, NaFSO₃ shows superior enhancement in low-temperature charging and fast-charging cycling. After incorporating NaFSO₃ into the electrolyte, the commercial 32140 cylindrical cells retain 92% of their capacity after 2222 cycles under 2 C fast-charging at room temperature, and stable charging cycling can be achieved at -20 °C at 0.1 C. This study provides an effective strategy for improving the low-temperature charging and fast-charging cycling performance of NIBs, which is of great significance for promoting their widespread application.

Keywords: Sodium-ion batteries, electrolyte additives, sodium fluorosulfonate (NaFSO₃),

low-temperature and fast-charging

PACS: 88.80.ff, 65.40.gk, 84.60.Ve

* Project supported by the National Key R&D Program of China (2022YFB2402500), National Natural Science Foundation (NSFC) of China (52521001, 22339001); Commanding heights of science and technology of Chinese Academy of Sciences (Grant No. LDES150000); Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA0400000); International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 005GJHZ2023021MI); Beijing-Tianjin-Hebei Basic Research Cooperation Project (Grant No. B2024208091) and Zhuhai Innovation and Entrepreneurship Team Project (Grant No. 2220004003435).

† Corresponding author. zhangjiao@iphy.ac.cn, cmao@zhsmoothway.com, yshu@iphy.ac.cn
The first author. E-mail: guanjie_ai@163.com