



苏州纳米所蔺洪振研究员等合作在钠离子电池电解液研究方面取得进展

发布时间：2024-05-10



钠离子电池因资源丰富、安全性高在新型储能领域应用前景广阔。磷酸盐基钠离子电池是适用于储能应用的高稳定性、高安全性钠离子电池优选技术。其中三氟磷酸钒钠 ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3, \text{NVPF}_3$) 具有高的理论比能量 ($\sim 507 \text{ Wh kg}^{-1}$, 与磷酸铁锂相当), 是实现高比能钠离子电池的优选正极材料之一, 但 NVPF_3 基钠离子电池循环稳定性较差限制了其实用化。醚类电解液因其低熔点和高电导性等优势成为钠离子电池相适配的优选电解液体系之一。但是, 醚类电解液较高的最高占据分子轨道能级 (HOMO) 使其固有抗氧化性不足, 当电池电压超过 4.0V (vs. Na/Na^+) 时, 会发生氧化分解, 难以形成稳定可靠的电极/电解液界面 (CEI), 造成严重的不可逆容量损失和较差的电化学稳定性, 因此无法有效应用于电压较高的正极材料体系。同时, 醚类电解液的低闪点和易燃性增加了其高温下的热失控风险, 也限制了其在钠离子电池中的普适性应用。



针对这些问题，中国科学院苏州纳米所蔺洪振研究员与大连化物所储能技术研究部

(DNL17) 李先锋研究员、郑琼研究员团队合作，通过电解液改性工程，在 *Journal of the*

American Chemical Society 和 *ACS Energy Letters* 上分别发表题为 *Electrolyte Design with Dual -*

C≡N Groups Containing Additives to Enable High-Voltage Na₃V₂(PO₄)₂F₃-based Sodium-ion

Batteries 和 *Interfacial Chemistry of Perfluorinated-Anion Additives Deciphering Ether-based*

Electrolytes for Sodium-Ion Batteries 的文章。

1. 双-C≡N极性基团调控溶剂化结构和正极界面提高钠离子电池稳定性的协同作用机制

为了解决NVPF₃基钠离子电池容量衰减的问题，研究团队首先证实了NVPF₃基钠离子电池在4.2 V (vs. Na/Na⁺) 高电位下充放电持续时间较长，电解液在高电压下发生持续氧化分解，是导致容量衰减的根本原因。为了提高NVPF₃基钠离子电池的高压稳定性，团队设计了一类含双-C≡N极性基团添加剂的二腈类电解液体系，通过和频共振光谱、原位电化学表面增强拉曼等表征方法和理论计算相结合揭示了添加剂中-C≡N基团的作用机制。这一策略不仅减少了电解液在高电压下的氧化分解，还提升了电池的长循环性能，为高能量密度钠离子电池的发展提供了重要的技术指导 and 新的研究方向。

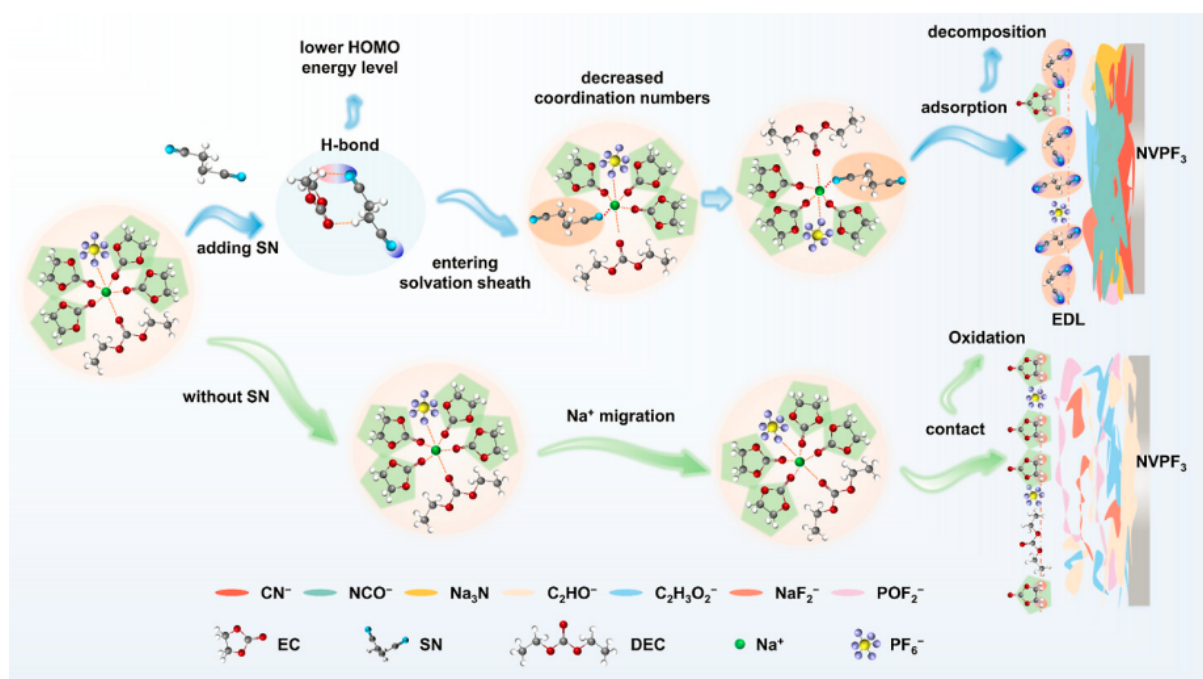


图1. 通过在电解质中引入含有添加剂的双-C≡N基团实现NVPF₃高压稳定性的示意图



SFG观察溶剂化结构和CEI形成。通过 SFG测试来看, 当将 NaPF_6 添加到无盐电解质中时, $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ (界面处 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$) 和 $-\text{CO}$ ($1700-1900\text{ cm}^{-1}$) 基团强度减弱, 表明溶剂在涉及溶剂化结构的情况下被挤出双电层 (EDL)。当将 SN 添加到 F-E-D 电解质中时, 可以观察到 $-\text{CO}$ 基团的信号进一步减弱, 同时可以观察到 $-\text{CN}$ 基团 ($2000-2300\text{ cm}^{-1}$) 的强信号, 这表明 SN 在界面处被优先吸附。此外, 添加 2 wt% SN 的电解质和 1 M $\text{NaPF}_6/\text{SN}:\text{DEC}$ (1:1.vol) 的 $-\text{CN}$ 官能团的信号强度相似, 表明 SN 的吸附占主导地位。原位电化学表面增强拉曼光谱 (EC-SERS) 和吸附能计算也证明了充电过程中 EDL 内部分子的分布。研究人员揭示了添加剂中 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团与溶剂 ($-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$) 之间形成分子间氢键, 使得另一个 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团更易进入溶剂鞘内层, 降低溶剂配位数, 从而减少了溶剂与正极界面接触进而发生氧化分解的作用机制, 同时分子间氢键会降低电解液 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 能级, 从而提高电解液的抗氧化性; 也揭示了基于 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团修饰的溶剂化结构中, 位于溶剂化鞘外层的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团在 NVPF_3 界面上与溶剂发生竞争性优先吸附并自牺牲氧化分解, 构建富含 $\text{CN}/\text{NCO}/\text{Na}_3\text{N}$ 组分的高稳定性正极-电解液界面的作用机制。在分子水平上揭示了溶剂化结构与电极表面界面吸收/反应行为之间的本质关系。



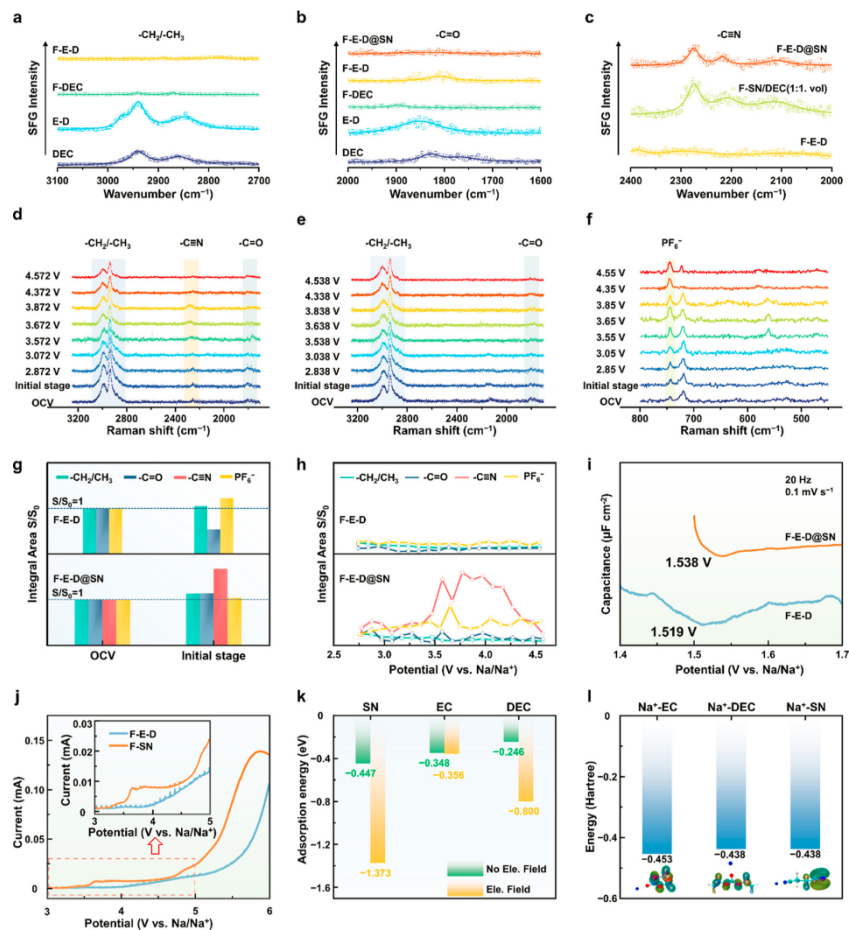


图2.NVPF₃表面上不同波数范围的 SFG 信号、在不同电压下电解液中分子在电化学双电层(EDL) 中的分布情况，以及在不同电压阶段电解液中各组分的变化趋势

2.高稳定性钠离子电池用含氟阴离子组分的醚类电解液体系

研究团队利用全氟阴离子与正极和溶剂之间的相互作用，设计并开发了系列含全氟阴离子添加剂的醚类电解液体系。研究发现，添加剂和正极间的强亲和作用，可发生优先吸附，减少了自由溶剂分子与电极间的接触；同时，高HOMO能级可作为自牺牲剂优先于溶剂氧化，形成富含C-F/NaF的CEI界面，改善了醚类电解液的抗氧化性和界面钠扩散动力学，实现了醚类电解液耐受电压由3.6V提高至4.5V (vs. Na/Na⁺)，循环1900次后容量保持率高达91%。

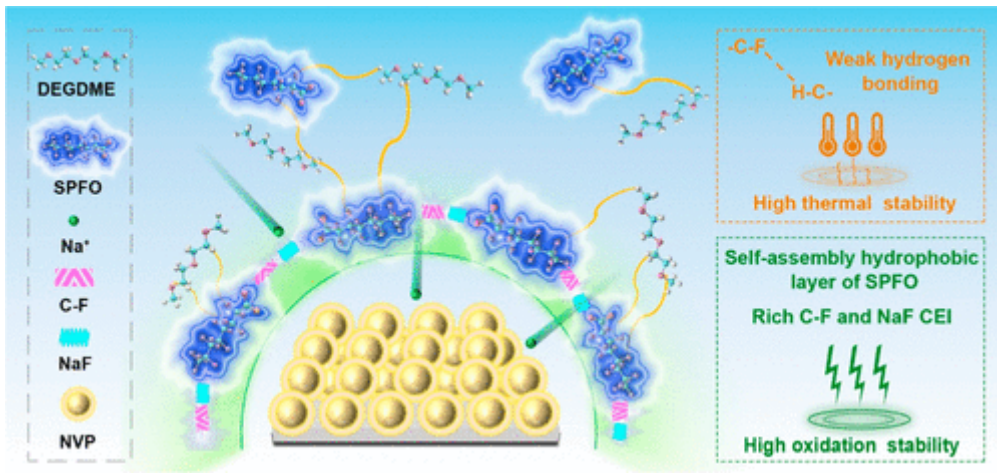
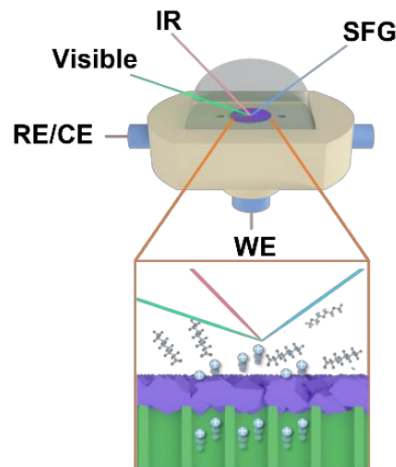


图3.全氟阴离子添加剂作用机理示意图

组装原位SFG电化学电池追踪吸附物的演变。采用电化学前/原位 SFG 光谱，通过使用电化学电池来追踪吸附物的演变。SFG结果显示将 SPFO 添加到 DEGDEME 后，界面附近的溶剂分子趋于有序。当在两个实际系统中施加 50 mV 偏压至稳定状态时，DEGDEME的 1430 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2(\nu)$ 和 1380 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3(\nu)$ 在添加 SPFO后强度减弱。这表明SPFO受电场影响优先吸附在界面上并自组装形成有序层，有效阻碍电极/溶剂接触。通过线性扫描伏安法 (LSV) 测试测量，添加添加剂后DEGDEME的氧化电流大大降低。随着添加剂链长的增加，效果变得更加显著。在本工作中，全氟阴离子添加剂和醚类溶剂之间形成的 $-\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}-$ 氢键，可以显著改善电解液的热稳定性，在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下稳定循环100次后容量基本无衰减。该新型醚类电解液体系开发不仅为钠离子电池界面化学调控提供了创新的设计思路，而且对拓宽醚类电解液体系在钠离子电池中的实际应用提供了新思路。



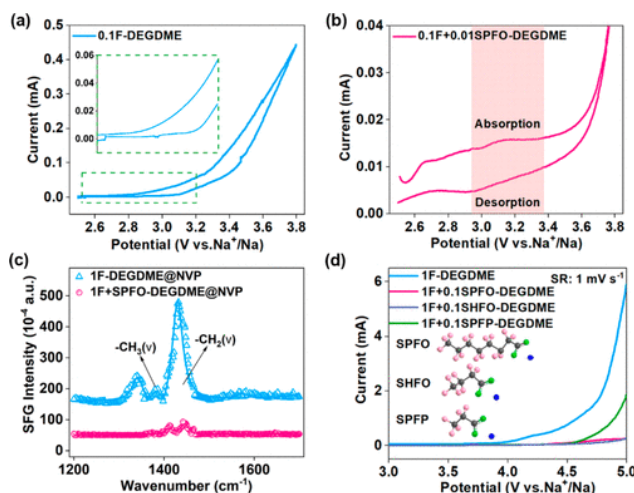


图4.SFG电化学电池原理图与SFG 在不同添加剂的电解质中的测试

上述两项工作体现了和频振动光谱在钠离子电池的应用，由于其强大的界面敏感性，使其在界面处局部环境和溶剂化壳的表征应用更加广泛，对于钠离子电池中电解液的研究具有指导意义。以上成果的通讯作者为**中国科学院苏州纳米所蔺洪振研究员**，**大连化物所郑琼研究员**、**李先锋研究员**。上述工作得到了国家重点研发项目、国家自然科学基金、中国科学院洁净能源创新研究院—榆林学院联合基金、大连化物所创新基金等项目的支持。

[论文链接1](#) [论文链接2](#)



版权所有 © 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 备案序号：苏ICP备10220403号-2

地址：江苏省苏州市苏州工业园区若水路398号 邮编：215123

Email: office@sinano.ac.cn

