

钠金属电池中电解液优化策略进展

计莹莹,马良*,李志斌,麦文杰,黎晋良*

(暨南大学物理学系,思源实验室,广州市真空镀膜技术与新能源材料重点实验室,广东省真空镀膜技术与新材料工程技术研究中心,广东广州 510632)

摘要:钠金属电池与锂离子电池工作原理相似,具有高比容量($1166 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和低氧化还原电位(-2.71 V vs. SHE),同时钠元素储量丰富且价格远低于锂,所以有望替代锂离子电池成为最有前景的下一代储能电池。然而,钠金属电池中的钠负极枝晶生长失控及不稳定的固体电解质界面(SEI)层,限制其发展。从电解液工程优化角度出发,综述了近年来有关钠金属电池电解液优化策略对钠负极保护的研究进展,重点阐述了碳酸酯类电解液及醚类电解液的优化策略。同时,从基础研究和实际应用的角度出发,对钠金属电池电解液工程的发展进程和前景进行了总结及展望。

关键词:钠金属负极;电解液优化;固体电解质界面;枝晶生长

中图分类号:TK0

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)04-0553-10

引文格式:计莹莹,马良,李志斌,等.钠金属电池中电解液优化策略进展[J].材料研究与应用,2022,16(4):553-562.

Ji Yingying, MA Liang, LI Zhibin, et al. Recent Progress of Electrolyte Optimization Strategies in Sodium Metal Batteries[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 553-562.

清洁可再生能源不受资源短缺的限制,使用过程中可以降低对环境的污染,如太阳能、风能、潮汐能。但是这类清洁能源具有不稳定性及随机性,导致其难以得到有效的利用^[1-2]。因此,对该类清洁能源配备必要的储能设施成为必须。考虑到锂离子电池具有高能量效率、稳定的循环性能、高能量密度和高充放电倍率等一系列显著优势,以及质量轻、体积小、无污染的特性,在1991年实现商业化生产后便大规模应用于日常生活中,并在当前的便携式电子设备及电动汽车领域中占据统治性地位^[3-5]。随着电动汽车的普及和清洁能源的广泛利用,人们对锂离子电池的需求出现强劲的增长^[6-7]。但是,锂资源的短缺及其价格的大幅度上扬,限制了锂离子电池在大规模储能系统中进一步发展。由于钠与锂元素

位于同一主族且位置相邻,钠离子电池的成本较锂离子电池大幅度地降低,因此成为当前低成本储能系统的一个重要研究方向^[8-9]。然而,钠离子电池负极(包括碳基负极、硫化物负极及氧化物负极等)存在电位高的问题^[10-12],当其与正极配对时所输出的开路电压较低,进而无法实现高的能量密度。为了解决这个问题,开发出具备低电位且高容量的负极材料,成为了钠离子电池行业的追求^[13-14]。

钠金属负极具备低的电位及高的质量比容量($1166 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),因此钠金属负极成为钠离子电池的一个重要研究目标^[15-16]。但是,钠金属负极面临一系列问题,具体包括以下几点:(1)钠金属负极在电池循环过程中容易出现沉积不均匀的问题,进而引发钠枝晶生长失控,导致电池出现短路现象^[17-18];

收稿日期:2022-05-25

基金项目:国家自然科学基金(52172202);广东省自然科学基金(2022A1515011699);广州市科技计划项目(202102020737);深圳市科技计划项目(JCYJ20200109113606007)

作者简介:计莹莹(2000-),女,内蒙古通辽人,本科,主要研究方向为钠金属电池方向,E-mail:846370501@qq.com。

通信作者:马良,E-mail:maliang2415@jnu.edu.cn;黎晋良,E-mail:lijinliang@email.jnu.edu.cn。

(2) 钠金属负极在循环过程中与有机电解液会发生不可逆的反应而形成固体电解质界面(SEI), 当SEI膜无法承受钠金属负极在多次循环过程中体积变化时, 容易出现SEI膜的破裂, 进而引发电池库伦效率的降低^[19-20]; (3) 钠金属负极在循环过程中易发生溶解不均匀现象, 引发不均匀钠枝晶的脱落, 导致死钠的生成, 从而严重降低金属钠在电池中的使用效率^[21-22]。钠金属电池所面临的具体问题如图1所示。

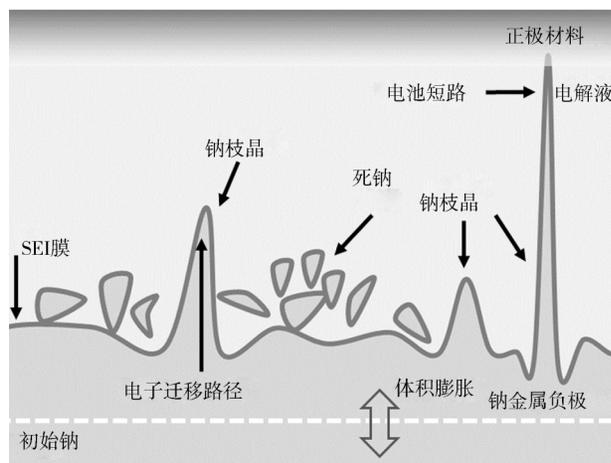


图1 钠金属电池所面临的问题

Figure 1 The faced issues in sodium metal batteries

基于以上钠金属负极所面临的问题, 目前科研工作者们已提出了几种解决这些问题的方法: (1) 对钠金属负极电解液进行优化, 以改善钠金属在电池循环中的均匀迁移及均匀沉积, 进而抑制钠枝晶的生成, 并进一步改善其反应界面与SEI膜的稳定性, 实现钠金属在电池中的高效利用^[23-24]; (2) 通过化学和物理方法在金属钠表面制备缓冲层, 以促进钠离子在循环过程中在钠金属一侧均匀沉积, 进而抑制钠枝晶的产生^[25-26]; (3) 设计具有多孔导电的亲钠基底, 诱导钠金属在循环过程中在亲钠基底材料预留额外的空间位置进行沉积, 也有利于缓解钠金属在多次循环过程中体积膨胀导致的应力释放^[27-28]。

本文对钠金属电池电解液优化策略进行了阐述, 并重点总结了不同电解液对钠金属负极枝晶生长、死钠形成机制, 以及电解液优化对钠金属负极电化学性能增强等的影响。为进一步了解和发展钠金属负极提供参考。此外, 还对钠金属电池电解液的优化创新提出了一些展望与见解。

1 钠金属电池电解液优化策略

1.1 碳酸酯类电解液添加剂

钠金属电池中的电解液组分对在负极界面处实现理想的SEI膜的影响至关重要^[13, 29]。通常钠离子电池使用碳酸酯类电解液, 该类电解液易与钠金属负极发生副反应而形成不连续的SEI膜, 进而引发界面电阻的增强, 以及大量的死钠产生, 因此导致该体系难以应用于钠金属电池中。巴塞罗那材料科学研究所P. Ponrouch教授团队^[30]利用碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)(体积比为1:1)和EC/DMC/碳酸丙烯酯(PC)作为电解液, 测试Na//Na对称电池循环充放电发现: 在 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 低电流密度下, 也可以观察到过高的过电势; 而将金属钠浸入电解液中24 h后, 观察到金属表面有大量突起, 表明碳酸酯类电解液在钠金属电池中兼容性极差。为了实现碳酸酯类电解液在钠金属电池中的应用, 在该类电解液中添加成膜添加剂, 以便在钠金属负极形成稳定的固体电解质界面(SEI)。德克萨斯大学奥斯汀分校C. Buddie Mullins教授团队^[31]使用含氟碳酸乙烯酯(FEC)作为添加剂用于碳酸二乙酯(DEC)电解液中后发现: Na//Na对称电池可保持10天的稳定循环(容量为 $1.5 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 较无FEC添加剂的电池性能得到大幅度提升; 通过对循环后的电极进行飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)测试发现, 在碳酸酯电解液中添加FEC添加剂, 在金属负极表面会形成富含NaF的SEI膜, 而这种无机SEI膜稳定性更好, 更有利于诱导钠均匀沉积。在对添加剂优化的基础上, 钠盐种类的优化对钠金属电池的电化学性能也有重要影响。蔚山国立科学技术研究院Nam-Soon Choi教授团队^[32]发现: 界面结构优化对钠沉积机制具有非常重要的作用, 通过在碳酸酯电解液中添加FEC, 使用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)盐作为电解液溶质, 可改善钠沉积的界面, 同时观察到: 在Na//Na对称电池的钠金属沉积/剥离过程中, 高稳定的电压分布及低过电势可改善钠金属负极的循环性能(图2); 通过电解液中引入FEC与NaFSI, 钠金属负极在循环了100次后仍保持94%的高库伦效率(CE)。

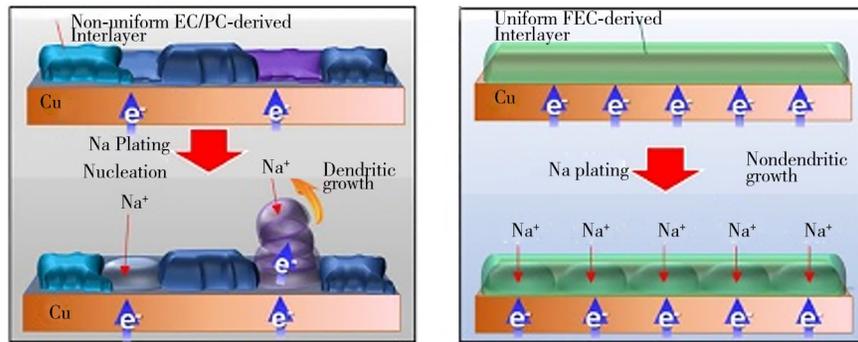


图 2 未加入和加入 FEC 添加剂的 Na//Na 对称电池的工作示意图^[32]

Figure 2 Schematic illustrations of Na//Na symmetric cells without FEC and with FEC additive

此外,在对钠金属电池电解液优化的过程中,所添加适量的无机盐与钠金属负极在界面处产生自发性的反应,部分反应物质可作为双层 SEI 膜的一部分,进而提升钠金属负极在循环过程中的电子迁移与离子扩散能力,实现极化电压的降低。同济大学黄云辉教授团队^[33]在电解液中添加少量 SnCl_2 作为电解液添加剂后发现:在钠金属电池的循环过程中, SnCl_2 可被化学还原成金属锡;而金属锡与金属钠之间自发反应生成原位 Na-Sn 合金层和富含 NaCl 的 SEI 膜,这种双层结构有利于钠离子的转移并能显著降低极化电压;在通过对 SnCl_2 在电解液中含量优化后发现,其添加量为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可实现 Na//Na 对称电池超过 500 h 的稳定循环(图 3),同时在 Na// $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NVP})$ 全电池后期倍率性能及循环性能均维持很好的稳定性。

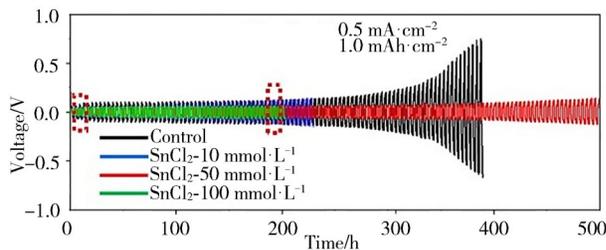


图 3 钠金属电池电解液中加入不同量 SnCl_2 添加剂时 Na//Na 对称电池的循环曲线^[33]

Figure 3 Cycling performance of Na//Na symmetric cells with different amounts of SnCl_2 additives in electrolyte for sodium metal anode

图 4 为无 SnCl_2 添加剂及有 SnCl_2 添加剂的钠金属的生长机制示意图^[33]。从图 4 可见:在碳酸盐电解液中未加入添加剂的电池,其在循环过程中形成典型的镶嵌式 SEI 膜,从而导致离子转移不均匀,钠金属负极界面形貌为 Na 枝晶;在碳酸盐电解液中加入添加剂的电池,其在循环过程中原位形成 Na-Sn

合金层和富 NaCl 的 SEI 膜,促进离子快速而均匀的迁移,钠金属负极界面形貌为均匀的镀带状,无枝晶生长。合肥工业大学项宏发教授团队^[34]在钠金属电池电解液中引入 N,O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)后,碳酸酯类电解液在超低钠盐浓度($0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下同样可实现稳定循环。研究发现:BSTFA 添加剂在钠金属电池循环过程中能有效地捕获电解液中的痕量水,进而提高电解液中 NaPF_6 在宽温度范围内的稳定性,并在正极和负极两侧形成稳定的正极电解质界面(CEI)和 SEI 膜;Na//NVP 电池表现出长循环和高倍率的性能,在 2°C 下经 1955 次循环后容量保持率为 92.63%,在 40°C 下容量仍为 $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。伍伦贡大学吴超研究员团队^[35]在基于碳酸酯类电解液优化的基础上,创造性地将有机硫化物(二硫化四甲基秋兰姆, TMTD)作为钠金属电池电解液的添加剂,研究发现:当在电解液中加入质量分数为 2% 的 TMTD 时,钠金属负极在沉积/剥离过程中(电流密度 $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,容量 $0.25 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$)可保持 1600 h 的稳定循环。有机脱碳酸钠(Na-EDC)和乙二醇钠(Na-EG)被选为 EC/PC 电解液中 SEI 的代表成分,通过密度泛函理论(DFT)计算 Na^+ 与 SEI 组分之间的原子结合能(图 5),Na-DMDT(TMTD 分解产物)与 Na^+ 的结合能(-1.63 eV)比 Na-EDC 和 Na-EG(分别为 -2.39 和 -2.70 eV)低得多。表明 Na^+ 和 Na-DMDT 之间的相互作用较弱, Na^+ 更容易通过 SEI 层。同时,由于 TMTD 的最低未占分子轨道(LUMO)能级能量最低(-1.53 eV),表明 TMTD 添加剂在 Na 表面预先分解形成 SEI 层所需的富含有机硫化物盐的有机组分。与传统的碳酸酯溶剂分解的有机组分相比,有机硫化物盐更有利于维持原位形成的 SEI 层的循环稳定性。

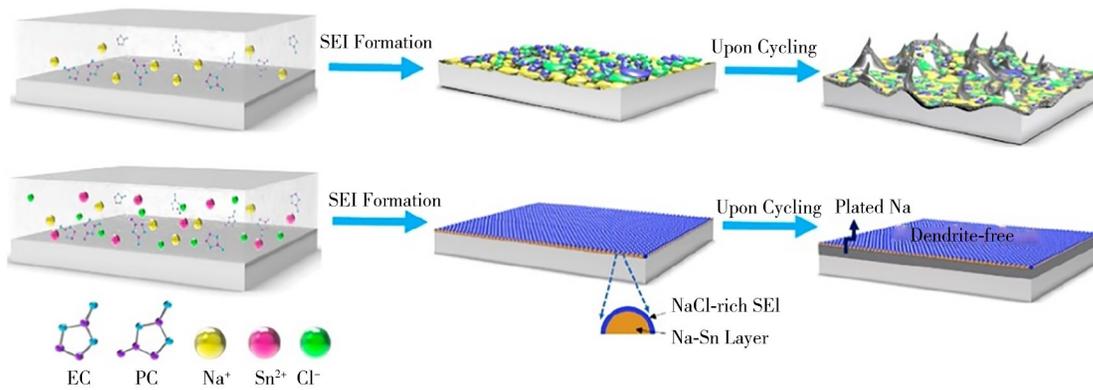


图4 未加入和加入 SnCl_2 添加剂的钠金属的生长机制示意图^[33]

Figure 4 Schematic illustrations of the growth mechanism of Na metal anode without SnCl_2 and with SnCl_2 additive

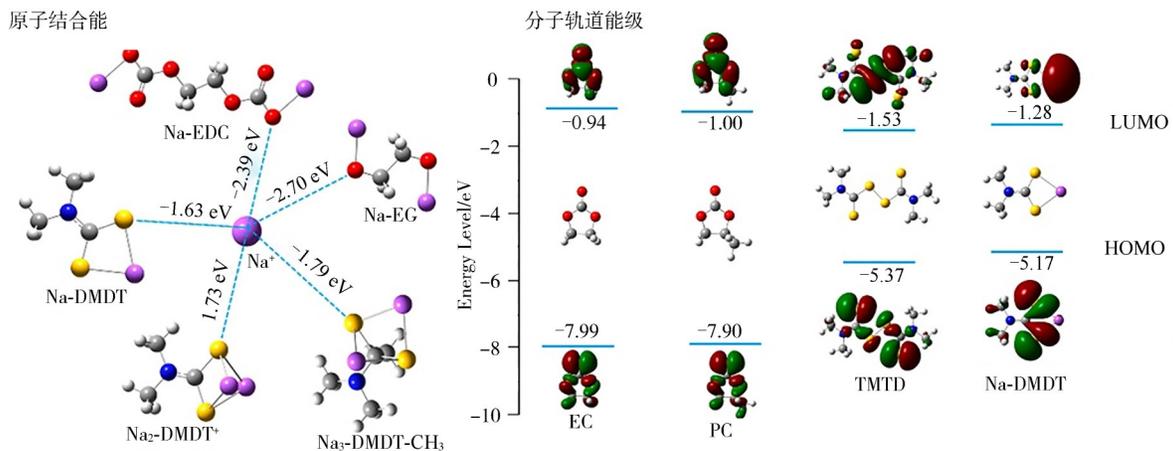


图5 Na^+ 与SEI组分之间的原子结合能及EC、PC、TMTD和Na-DMDT的分子轨道能级^[35]

Figure 5 Atomic binding energy between Na^+ and SEI components and frontier molecular orbital levels of EC, PC, TMTD and Na-DMDT

除了添加适量的无机盐外,也有一些研究将灭火剂中的有效成分作为电解液添加剂,以此来降低有机溶剂的可燃性,提高电池的安全性能。在过度充电或短路的极端条件下传统碳酸酯类电解液会发生分解而产生过多的热和气体,造成电池爆炸等安全问题。为解决该问题,用F原子取代碳酸酯或醚溶剂中的H原子可以显著提高电解液的闪点,当F/H比超过4时溶剂变得完全不可燃^[36]。同济大学黄云辉教授团队^[36]设计了一种浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaPF}_6\text{-FEC/PC/1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(HFE)/PFMP}$ 的电解液(PFMP是一种全氟灭火剂,HFE作为助溶剂可将PFMP均匀溶解在碳酸盐溶剂(FEC/PC)中),在电池放电过程中PFMP通过吸热蒸发来散发热量,通过脱氟产生更多的NaF,从而构建成稳定的SEI结构,结果显示:组装的Na//Na对称电池可以在 $1.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环

1100 h,在 $5.0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环超过800 h;与NVP正极组装成全电池,在1000次循环后库仑效率仍大于99.8%、容量保持率大于87.1%。在此基础上,同济大学罗巍教授团队^[37]进一步在氟化碳酸盐电解液中($\text{NaPF}_6\text{-FEC/DMC}$)引入一种灭火烷基(DMTP),并使用1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)作为助溶剂,这种电解液具有不可燃性特性,并且由于添加非溶剂化DMTP和TTE而增加了局部浓度,使游离的碳酸盐溶剂减少,有效地抑制钠金属负极与游离的碳酸盐的分解,延长钠金属电池的寿命,组装的Na//Na对称电池稳定循环超过900 h,Na//NVP全电池在 1.0 C 下实现了1000次的高CE(99.8%)的循环。在碳酸盐电解液中分别加入HFE/PFMP^[36]和DMTP/TTE^[37]的Na//Na对称电池的循环曲线如图6所示。

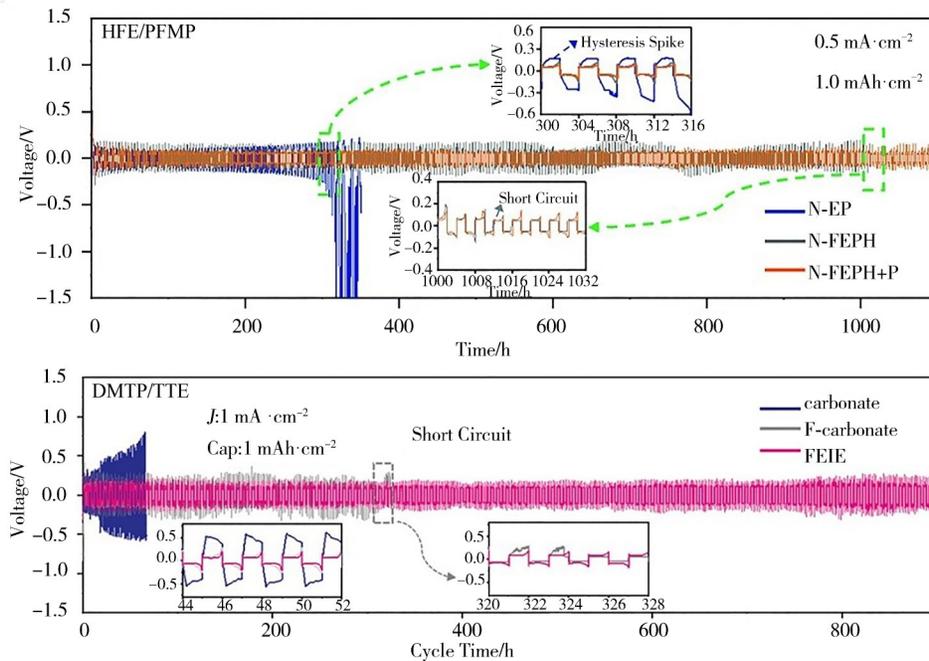
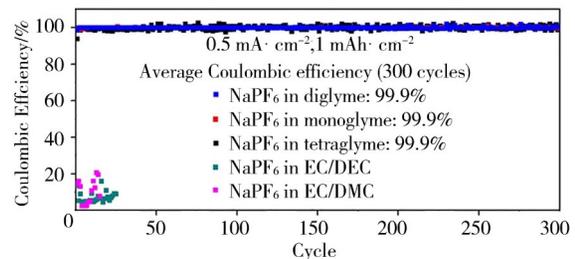
图 6 不同电解液添加剂的 Na//Na 对称电池的循环曲线^[36-37]

Figure 6 Cycling performance of Na//Na symmetric cells with different electrolyte additives

1.2 醚类电解液

虽然对于传统碳酸酯类电解液已经有了一定的研究和改善,但是使用这种电解液还是会不可避免地金属发生副反应,造成电池效率下降等问题。而与传统的碳酸酯类电解液相比,醚类电解液通常具有更高的 LUMO 能级,因此会优先分解电解液中的钠盐而不会分解有机溶剂,有利于形成低表面势垒和高离子迁移率的无机 SEI 膜。美国斯坦福大学崔屹教授团队^[38]首次报道了使用溶剂为甘醇二甲醚(单甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚)和溶质为 NaPF_6 的液体电解液,可以实现钠金属负极的长期、稳定、高度可逆的沉积/剥离。通过比较不同电解液下 Na//Cu 非对称电池的库伦效率发现,在甘醇二甲醚中使用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaPF_6 作为电解液,300 次循环后平均 CE 高达 99.9%,相比之下其他钠盐-溶剂组合无法实现如此高的可逆性(图 7);根据 X 射线光电子能谱(XPS)结果发现,SEI 膜主要由 Na_2O 和 NaF 组成,有机还原产物很少,这种均匀致密的无机层可以防止电解液渗透到金属表面而减少副反应发生,SEI 的均匀性促进了 Na^+ 的均匀沉积,从而使 SEI 在循环过程中保持完整和稳定,并且无机 Na_2O 和 NaF 具有高剪切模量也起到了抑制枝晶生长的作用。

图 7 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaPF_6 在各种电解液中的库伦效率^[38]Figure 7 Coulombic efficiency of sodium metal anode using the electrolyte with $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaPF_6 in various electrolyte solvents

太平洋西北国家实验室张继光教授团队^[39]提出:由 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高浓度 NaFSI-乙二醇二甲醚(DME)电解液组装的 Na//Cu 非对称电池,在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环 300 次后其库伦效率仍高达 99%;由高浓度 NaFSI 与其他醚(如二甘醇二甲醚、四氢呋喃(THF))组合电解液组装的电池,其循环性能也同样优异;与高浓度的 NaFSI 醚类电解液相比,当低浓度的 NaFSI 醚或溶质为 NaPF_6 和 NaTFSI 的高浓度醚作为电解液时,由于电解液与金属负极难以适配,电池内部的副反应增加,导致电池表现出非常差的循环性能。这是由于高浓度的 NaFSI 醚类组合电解液可以钝化钠金属表面,从而最大限度地减少循环过程中的副降解反应,电解液浓度高可以实现 Na 均匀沉积,并抑制枝晶生长。蔚山国家科学

技术研究院 Nam-Soon Choi 教授团队^[40]提出将由 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaFSI-DME 组成的高浓度电解液用于钠金属电池,发现 NaFSI-DME 电解液对 Al 集流体的腐蚀大大减轻,组装 Na//Na 对称电池在 $0.0028 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下经过 600 次循环后电压曲线仍保持低过电势的稳定状态(图 8)。其原因:一是形成的 Al-FSI 配合物不溶于电解液,表明其可以作为防止 Al 腐蚀的保护层;其次,高浓度电解液的最高占据分子轨道(HOMO)低于低浓度电解液的 HOMO,所以更低的 HOMO 意味着更小的氧化分解和更高的溶剂稳定性。

由于高浓度电解液(HCE)中钠盐的高成本及对隔膜的润湿性差,阻碍了其广泛应用。为了解决这个问题,提出了在高浓度电解液中添加稀释剂来降低电解液浓度并克服上述缺点的局部高浓度电解液(LHCE)。合肥工业大学项宏发教授团队^[41]通过将 TTE 作为稀释剂添加到 $3.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaFSI-DME 高浓度电解液中形成局部高浓度电解液,其组装的 Na//Na 对称电池在 $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下实现了 1170 h 的稳定循环。AIMD 计算结果表明,与 HCE 相比,LHCE 中 Na^+ 与溶剂分子的溶剂化程度明显

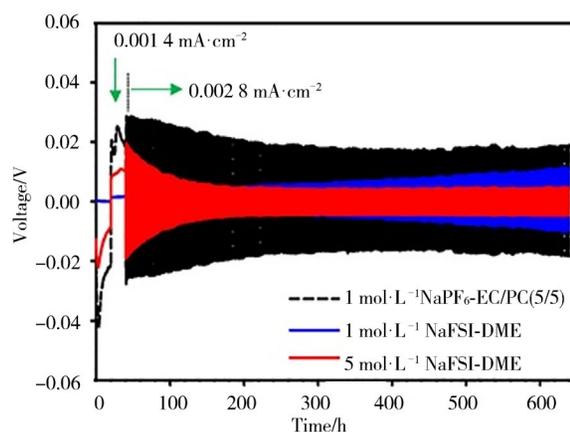


图 8 不同浓度电解液的 Na//Na 对称电池的循环曲线^[40]

Figure 8 Cycling performance of Na//Na symmetric cells with different concentration of electrolytes

降低,而 FSI⁻ 与 Na^+ 的配位结构保持稳定(图 9),这导致钠金属负极上会有更多的 FSI 分解及较少的二甲醚分子分解,同时 TTE 也可以在金属负极上分解,协同构建富含 NaF 的致密的 SEI 膜,这有利于钠离子的传输和抑制钠枝晶的生长。

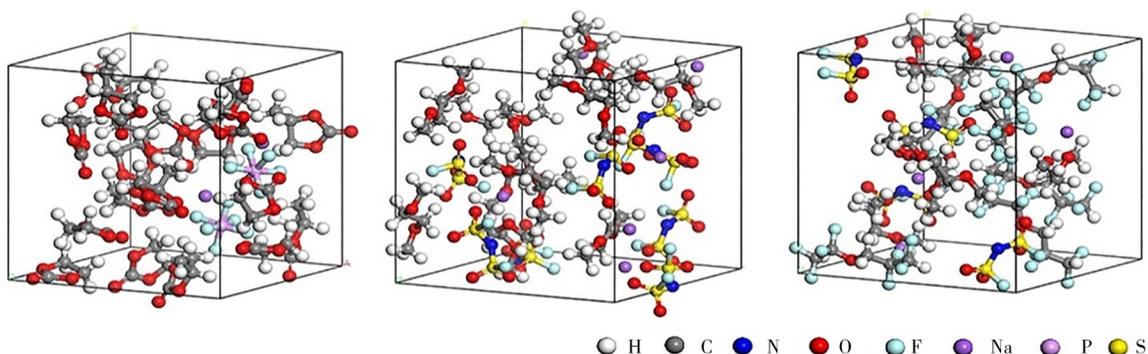


图 9 NaPF₆/EC/PC、NaFSI/DME (HCE)和 NaFSI/DME/TTE (LHCE)的 AIMD 模拟图^[41]

Figure 9 AIMD simulation snapshots of NaPF₆/EC/PC, NaFSI/DME (HCE) and NaFSI/DME/TTE (LHCE)

与碳酸酯基电解液的优化方式相似,在醚类电解液中加入无机盐同样会在钠金属负极界面形成双层结构的固体电解质界面。中国科学技术大学余彦教授团队^[43]使用质量分数为 1% 的 SbF_3 作为添加剂,四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙基醚(FEPE)作为稀释剂,配置 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaFSI-DME/FEPE/ SbF_3 ,组成的电解液在保持了 LHCE 的优异性能的基础上,可在金属钠负极表面形成双层结构的 SEI,包括 Na-Sb 合金内层和 Na 金属上的富含 NaF 的外层,从而提高钠金属电池的电化学性能,组装 Na//Na 对称电池在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下在循环 1000 h 后仍保持稳定。为了提高电解液与添加剂的相容性,华中科技

大学程时杰教授团队^[42]报告了一种与电解液高度相容的添加剂硝基富勒烯($\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$),该添加剂能够广泛应用于碳酸酯类和醚类电解液中。研究表明:电解液中的添加剂无论是多量或少量都会对钠金属负极产生不利影响,少量 $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$ ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 不足以形成稳定的 SEI 保护层,而大量 $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$ ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 可以与金属钠反应而在表面形成过多的 C_{60} ,从而不利于 Na 的均匀沉积;添加剂最优浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,在添加 $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$ 的电解液中 C_{60} 优先锚定在金属钠表面诱导 Na 均匀沉积,而富勒烯上的硝基不仅可以提高 C_{60} 在有机溶剂中的溶解度,还可以与金属钠发生化学反应而形成

氮化钠和氧氮化物($\text{NaN}_x\text{O}_y/\text{Na}_3\text{N}$)等物质,从而构建稳定的SEI膜(图 10),使得Na//Na对称电池在碳酸酯和醚类电解液中均表现出较低的极化电压、

高倍率性能和长循环寿命,与NVP组装全电池在碳酸酯和醚类电解液中均表现出增强的电化学性能。

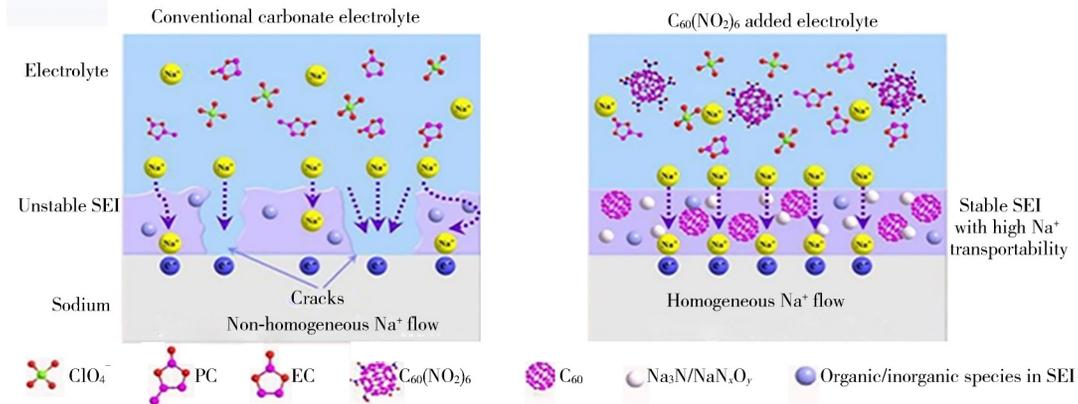


图 10 $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$ 添加剂对 Na^+ 沉积行为影响的示意图^[42]

Figure 10 Schematic illustrations of the effect of $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_6$ additive on Na^+ deposition behavior

除了使用添加剂进行电解液的优化外,还有一些关于醚类电解液的新型的探索。中国科学技术大学焦淑红研究员团队^[44]提出了一种新型电解液方案,通过使用 NaBF_4 /二甘醇二甲醚(G2)作为电解液,可以实现高度可逆和无枝晶的钠金属负极。以常规 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaPF}_6\text{-EC/DMC}$ 电解液为对照,比较不同电解液条件对钠金属负极的影响,使用溶质为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaBF_4 ,溶剂为二甘醇二甲醚

(G2)、三甘醇二甲醚(G3)、四乙二醇二甲醚(G4)等配置电解液,组装Na//Cu非对称电池,测试其在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的库伦效率,结果表明:使用 $\text{NaBF}_4/\text{G2}$ 电解液的电池,在 400 次循环后平均 CE 仍保持在 99.93% (图 11); NaBF_4 可以分解形成大量的 NaF ,并且与 G2 作用形成 O—B—O 键,这种键能使 SEI 膜中的无机和有机组分连接,建立连续且灵活的 SEI 结构。

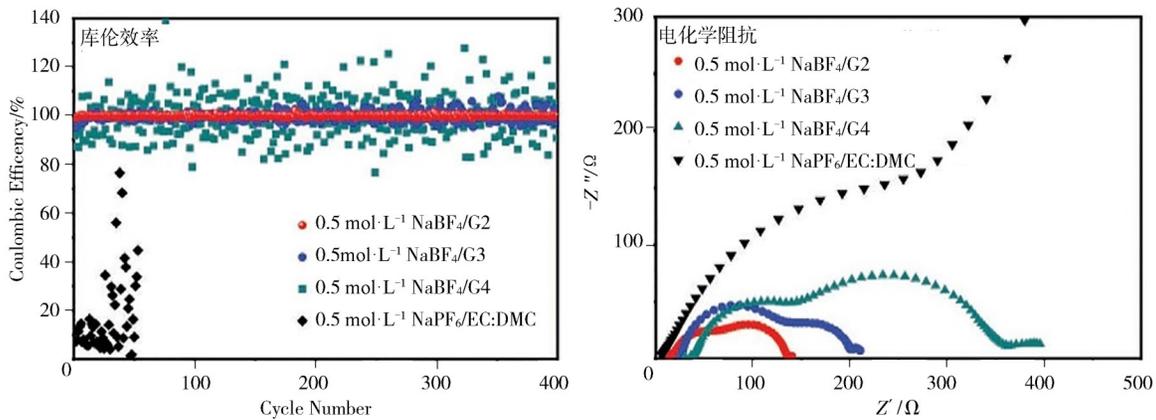


图 11 不同溶剂的Na//Cu非对称电池的库伦效率和电化学阻抗^[44]

Figure 5 Coulombic efficiency and electrochemical impedance spectroscopy of Na//Cu asymmetric cells tested under the electrolytes with different solvents

达特茅斯学院李玮瑒教授团队^[23]在关于低温下钠金属电池的探讨中提出了一种醚-离子液体复合电解液,其由 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaPF_6 及 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和二甘醇二甲醚(Ether- $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$)的混合物组成,对使用该种复合电解液组装的Na//NVP全电池进行测试,结果表明在 2 C 下温度为 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时循环 1000 次后其可逆容量仍保持在 $98 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、容量

保持率为 90.7%、库伦效率高达 99.6% (图 12)。这归因于醚-离子液体复合电解液在低温下具有离子传输快、去溶剂化能力强及电化学稳定性高的特性,并且这种电解液形成的 SEI 膜的机械强度更高、结构更完整。通过系统研究具有低凝固点及对碱金属具有高电化学惰性的其它潜在离子液体候选物,未来可以开发出更多的高性能低温碱金属电池。

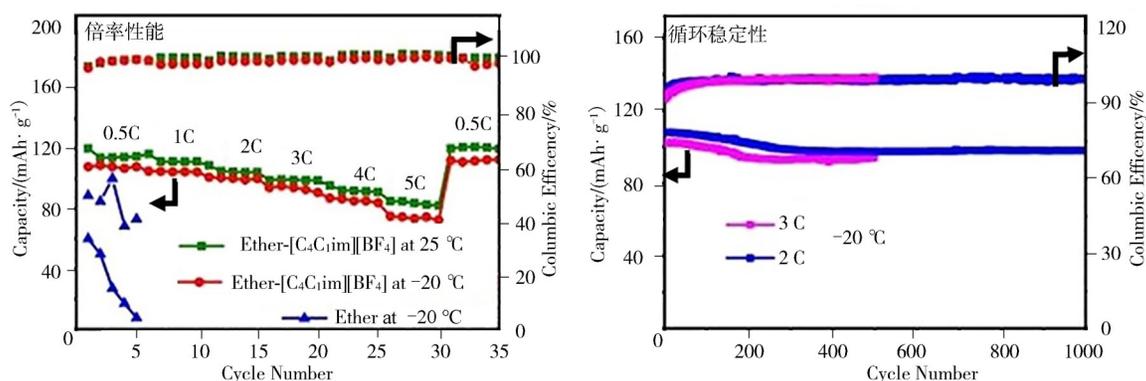


图12 不同电解液的Na//NVP全电池在-20—-25℃下的倍率性能和Na//NVP全电池在-20℃下的循环稳定性
Figure 12 Rate capability of Na//NVP full cells with different electrolytes at -25℃ and -20℃ and cycling stability of Na//NVP full cells at -20℃

2 结语

钠金属电池因其高比容量和低氧化还原电位而受到广泛关注。然而,钠负极的枝晶生长和不稳定的固体电解质界面(SEI)限制了钠金属电池的发展,需要进一步探索可以有效保护钠金属负极、避免不稳定SEI形成和枝晶生长的方法。由于目前已经对锂金属负极有了一定的研究基础,一些用于优化锂金属电池所提出的策略可以扩展应用到钠金属电池中。电解液优化是一种简单易行的解决方案,常用的优化方式包括使用电解液添加剂、将碳酸酯类电解液替换为醚类电解液或无机电解液等。对于液体电解液,钠盐和溶剂的选择是至关重要的,因为它们很大程度上决定了SEI膜的组分,同时在电解液中使用添加剂也可以调节SEI组成,这些对形成稳定且连续的SEI膜至关重要。另外,提高电解液浓度也可以构建稳定的SEI膜并抑制钠枝晶生长,但其成本高及粘度高、电导率低等因素阻碍了其实际应用。为了解决这一问题,提出了局部高浓度电解液的概念,即在高浓度电解液中添加稀释剂来降低电解液的浓度,可以在构建稳定的SEI膜的同时提高离子电导率。为了降低成本,以液氨为基础的无机电解液也应用于钠金属电池中,并具有广阔前景。

目前,在液体电解液优化方面的研究已经取得了很大进展,但是钠金属负极与液体电解液之间的自发反应还不能完全抑制,因此会不可避免地导致钠枝晶的生长。未来需要提出更多的解决策略以稳定钠金属负极,例如:寻找更高LUMO能级的溶剂以减少电解液与金属之间的反应,从而产生稳定的SEI;固体电解质由于具有高能量密度和高安全性,因此它们可以被认为是易燃液体电解液的替代品;

综合液体与固体电解质的优点,设计凝胶聚合物电解质等。此外,仅一种方法不足以解决钠金属负极上存在的所有问题,多策略协同作用有助于高性能钠金属电池的实现。除了对钠金属电池电解液进行优化,还可以在钠金属负极表面构建人工SEI以抑制钠枝晶生长,或者设计三维基底材料以实现钠在负极侧均匀沉积。目前,钠金属电池的发展仍面临诸多问题和挑战,难以实现商业化和量产,需要持续的研究来推动钠金属电池的进一步发展和应用。

参考文献:

- [1] SCHLÖGL R. Chemical energy storage enables the transformation of fossil energy systems to sustainability [J]. *Green Chem.*, 2021, 23(4): 1584-1593.
- [2] AL-GHUSSAIN L, AHMAD A D, ABUBAKER A M, et al. An integrated photovoltaic/wind/biomass and hybrid energy storage systems towards 100% renewable energy microgrids in university campuses [J]. *Sustain. Energy Technol. Assess.*, 2021, 46:101273.
- [3] 韩啸, 张成锟, 吴华龙, 等. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. *金属功能材料*, 2021, 28(2): 37-58.
- [4] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(33): 1800561.
- [5] 刘加宋, 朱晖朝, 谭僖. 锂离子电池氧化铬涂层研究[J]. *材料研究与应用*, 2020(1): 26-30.
- [6] 李志斌, 黎晋良, 马良, 等. 基底材料改性增强钾金属负极电池的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 16(1): 174-182.
- [7] YANG Y, OKONKWO E G, HUANG G, Xu S, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry-A review and perspective [J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 36:186-212.
- [8] YANG C, XIN S, MAI L, et al. Materials design for high-safety sodium-ion battery[J]. *Adv Energy Mater.*

- 2021, 11(2): 2000974.
- [9] LEE J M, SINGH G, CHA W, et al. Recent advances in developing hybrid materials for sodium-ion battery anodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(6): 1939-1966.
- [10] ZHAO G, YU D, ZHANG H, et al. Sulphur-doped carbon nanosheets derived from biomass as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2020, 67: 104219.
- [11] CAO L, GAO X, ZHANG B, et al. Bimetallic sulfide $Sb_2S_3@FeS_2$ hollow nanorods as high-performance anode materials for sodium-ion batteries [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3610-3620.
- [12] LIANG J, ZHANG L, XILI D, et al. Rational design of hollow tubular $SnO_2@TiO_2$ nanocomposites as anode of sodium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2020, 341: 136030.
- [13] BAO C, WANG B, LIU P, et al. Solid electrolyte interphases on sodium metal anodes [J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(52): 2004891.
- [14] WANG T, HUA Y, XU Z, et al. Recent advanced development of artificial interphase engineering for stable sodium metal anodes[J]. *Small*, 2022, 18(5): 2102250.
- [15] ZHU M, WANG G Y, LIU X, et al. Dendrite-free sodium metal anodes enabled by a sodium benzenedithiolate-rich protection layer [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(16): 6596-6600.
- [16] ZHANG J, WANG S, WANG W, et al. Stabilizing sodium metal anode through facile construction of organic-metal interface[J]. *J. Energy Chem*, 2022, 66: 133-139.
- [17] YAN J, ZHI G, KONG D Z, et al. 3D printed rGO/CNT microlattice aerogel for a dendrite-free sodium metal anode [J]. *J. Mater Chem A*, 2020, 38(8): 19843-19854.
- [18] MA C, XU T, WANG Y. Advanced carbon nanostructures for future high performance sodium metal anodes [J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 811-826.
- [19] FANG H, GAO S, ZHU Z, et al. Recent progress and perspectives of sodium metal anodes for rechargeable batteries [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37(2): 189-199.
- [20] KREISSL J J, LANGSDORF D, TKACHENKO B A, et al. Incorporating diamondoids as electrolyte additive in the sodium metal anode to mitigate dendrite growth [J]. *Chem Sus Chem*, 2020, 13(10): 2661-2670.
- [21] WANG H, MATIOS E, LUO J, et al. Combining theories and experiments to understand the sodium nucleation behavior towards safe sodium metal batteries [J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(12): 3783-3805.
- [22] SUN B, XIONG P, MAITRA U, et al. Design strategies to enable the efficient use of sodium metal anodes in high-energy batteries [J]. *Adv Mater*, 2020, 32(18): 1903891.
- [23] HU X F, MATIOS E, ZHANG Y W, et al. Deeply cycled sodium metal anodes at low temperature and in lean electrolyte conditions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(11): 5978-5983.
- [24] LUO J, ZHANG Y, MATIOS E, et al. Stabilizing Sodium metal anodes with surfactant-based electrolytes and unraveling the atomic structure of interfaces by cryo-TEM [J]. *Nano Lett*, 2022, 22(3): 1382-1390.
- [25] WANG G, YU F, ZHANG Y, et al. 2D Sn/C freestanding frameworks as a robust nucleation layer for highly stable sodium metal anodes with a high utilization [J]. *Nano Energy*, 2021, 79: 105457.
- [26] CHEN Q, ZHANG T, HOU Z, et al. Large-scale sodiophilic/buffered alloy architecture enables deeply cyclable Na metal anodes [J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133270.
- [27] CHU C X, LI R, CAI F P, et al. Recent advanced skeletons in sodium metal anodes [J]. *Energy Environm Sci*, 2021, 14(8): 4318-4340.
- [28] LIU B, LEI D, WANG J, et al. 3D uniform nitrogen-doped carbon skeleton for ultra-stable sodium metal anode [J]. *Nano Res*, 2020, 13(8): 2136-2142.
- [29] WANG S, JIE Y, SUN Z, et al. An implantable artificial protective layer enables stable sodium metal anodes [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(9): 8688-8694.
- [30] IERMAKOVA D I, DUGAS R, PALACIN M R, et al. On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(13): A7060-A7066.
- [31] RODRIGUEZ R, LOEFFLER K E, NATHAN S S, et al. In situ optical imaging of sodium electrodeposition: Effects of fluoroethylene carbonate [J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(9): 2051-2057.
- [32] LEE Y, LEE J, KIM K, et al. Fluoroethylene carbonate-based Electrolyte with 1 M sodium bis (fluorosulfonyl) imide enables high-performance sodium metal electrodes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(17): 15270-15280.
- [33] ZHENG X Y, FU H Y, HU C C, et al. Toward a stable sodium metal anode in carbonate electrolyte: A compact, inorganic alloy interface [J]. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(4): 707-714.

- [34] JIANG R, HONG L, LIU Y C, et al. An acetamide additive stabilizing ultra-low concentration electrolyte for long-cycling and high-rate sodium metal battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 42:370-379.
- [35] ZHU M, ZHANG Y J, YU F F, et al. Stable sodium metal anode enabled by an interface protection layer rich in organic sulfide salt [J]. *Nano Lett*, 2021, 21(1): 619-627.
- [36] ZHENG X Y, GU Z Y, LIU X Y, et al. Bridging the immiscibility of an all-fluoride fire extinguishant with highly-fluorinated electrolytes toward safe sodium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(6): 1788-1798.
- [37] LIU X Y, ZHENG X Y, DENG Y, et al. Implanting a fire-extinguishing alkyl in sodium metal battery electrolytes via a functional molecule [J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(5): 2109378.
- [38] SEH Z W, SUN J, SUN Y M, et al. A highly reversible room-temperature sodium metal anode [J]. *ACS Central Sci*, 2015, 1(8): 449-455.
- [39] CAO R G, MISHRA K, LI X L, et al. Enabling room temperature sodium metal batteries [J]. *Nano Energy*, 2016, 30:825-830.
- [40] LEE J, LEE Y, LEE S M, et al. Ultraconcentrated sodium bis (fluorosulfonyl) imide-based electrolytes for high-performance sodium metal batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(4): 3723-3732.
- [41] WANG Y, JIANG R, LIU Y, et al. Enhanced sodium metal/electrolyte interface by a localized high-concentration electrolyte for sodium metal batteries: First-principles calculations and experimental studies [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(7): 7376-7384.
- [42] LI P J, JIANG Z P, HUANG X B, et al. Nitrofullerene as an electrolyte-compatible additive for high-performance sodium metal batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 89:106396.
- [43] FANG W, JIANG R, ZHENG H, et al. Stable sodium metal anode enhanced by advanced electrolytes with SbF_3 additive [J]. *Rare Metals*, 2021, 40(2): 433-439.
- [44] WANG S Y, CHEN Y W, JIE Y L, et al. Stable sodium metal batteries via manipulation of electrolyte solvation structure [J]. *Small Methods*, 2020, 4(5): 1900856.

Recent Progress of Electrolyte Optimization Strategies in Sodium Metal Batteries

JI Yingying, MA Liang*, LI Zhibin, MAI Wenjie, LI Jinliang*

(Siyuan Laboratory, Guangzhou Key Laboratory of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center of Vacuum Coating Technologies and New Materials, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Sodium metal batteries present a similar working principle to lithium-ion batteries, with high specific capacity ($1166 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and low redox potential (-2.71 V vs SHE). Meanwhile, sodium is rich in reserves and the price is much lower than that of lithium, so it is expected to replace lithium-ion batteries as the most promising next-generation energy storage batteries. However, uncontrolled dendrite growth and unstable solid electrolyte interface (SEI) layer at the sodium anode in sodium metal batteries limit their development. Based on the perspective of electrolyte engineering optimization, this paper reviews the recent research progress of electrolyte optimization strategies for sodium metal batteries on the protection of sodium anodes, and emphasizes the optimization strategies of carbonate electrolytes and ether electrolytes. At the same time, from the perspective of basic research and practical application, the development process and prospects of electrolyte engineering for sodium metal batteries are summarized and prospected.

Keywords: sodium metal anode; electrolyte optimization; solid electrolyte interface; dendrite growth

(学术编辑: 宋琛)