



钠离子电池用电解质钠盐的研究进展

芦红莉 杨 莉 王 洁 李世友

(兰州理工大学石油化工学院 ,甘肃 兰州 730050)

摘要: 综述近年来含氟基类钠盐、酰胺类钠盐和氟类咪唑衍生物钠盐等电解质钠盐在钠离子电池中的研究应用。分析这些电解质钠盐的结构特征,阐述钠盐因独特结构优势提升电池性能的机理,展望钠离子电池电解质中钠盐的发展趋势。

关键词: 钠离子电池; 电解质; 无氟钠盐; 含氟钠盐

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 1001-1579(2020)02-0183-04

Research progress in sodium salts electrolyte for sodium ion battery

LU Hong-li ,YANG Li ,WANG Jie ,LI Shi-you

(College of Petrochemical Technology Lanzhou University of Technology Lanzhou ,Gansu 730050 ,China)

Abstract: The recent research and application of sodium salt containing amides ,cyano groups ,fluorinated imidazole derivatives salt and other electrolyte sodium salts were summarized. The structural characteristics of the electrolyte sodium salt were analyzed. The mechanisms for the improving performance of sodium ion battery with salts due to the unique structure were illuminated. The research developing trends for sodium salts were prospected.

Key words: sodium ion battery; electrolyte; fluorine-free sodium salt; fluorine-containing sodium salt

碱金属离子二次电池在电化学储能领域中占据重要地位,其中锂离子电池具有能量密度大、输出电压高和安全性好等优点,是便携设备和动力电源市场的主要技术^[1]。钠作为碱金属之一,储量丰富且价格低廉,同时,钠与锂的物理性质、化学性质相近,钠离子电池在安全性能和规模储能聚焦性价比方面优于锂离子电池,因此在储能领域具有广阔的应用前景^[2],是有望替代锂离子电池的储能技术之一,有望缓解因锂资源短缺而导致电化学储能领域受限的问题。

电解液在钠离子电池中起到传导 Na^+ 的作用,是连接正负极的桥梁。电解液一般由钠盐、溶剂和添加剂组成,其中钠盐是 Na^+ 的主要提供者,不但影响电池的功率和循环性能,还会影响容量和安全性。钠盐需要满足以下要求:溶解度高;热稳定好;电化学窗口宽,与正负极材料、隔膜不发生副反应;兼容性好;成本低;环保无污染等。与锂盐相比,钠盐有扩散速率小、发生的化学反应复杂及负极固体电解质相

界面(SEI)膜稳定性差等问题^[3]。目前,常用的钠盐主要有六氟磷酸钠(NaPF_6)、高氯酸钠(NaClO_4)和双三氟甲烷磺酰亚胺钠(NaTFSI)等,但它们都存在一定的缺陷,难以满足高性能钠离子电池的需求,如 NaClO_4 毒性高、 NaTFSI 对铝箔有腐蚀性、 NaPF_6 易分解和水解等^[4]。要提高钠离子电池的性能,除了使用添加剂(如氟代碳酸乙烯酯)外,还需要寻找高性能的钠盐。

本文作者从改善电化学性能和安全性能等方面,综述含氟和无氟两类电解质钠盐在钠离子电池中的研究,并展望钠离子电池电解质中钠盐的发展趋势。

1 无氟钠盐

为提高钠盐的稳定性,减小钠盐的毒性,人们对无氟钠盐开展了广泛的研究,其中主要是含氟基钠盐和基于双草酸硼酸钠(NaBOB)的改性类钠盐。

作者简介:

芦红莉(1992-),女,甘肃人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术;

杨 莉(1994-),女,甘肃人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术;

王 洁(1995-),女,甘肃人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术;

李世友(1980-),男,山东人,兰州理工大学石油化工学院教授,博士生导师,研究方向:电化学储能技术,本文联系人。

基金项目:国家自然科学基金(21766017),甘肃省科技计划项目(18JR3RA160)

1.1 含氟基钠盐

固体聚合物电解质在充放电过程中虽然不会引起电池的体积膨胀,但存在室温下离子电导率低以及电解液与电极接触面积小等缺点。末端含氟基团的无氟类钠盐,如五氟丙烯钠(NaPCPI)、2,3,4,5-四氟基吡咯钠(NaTCP)和2,4,5-三氟基咪唑钠(NaTIM)等,具有阴阳离子相互作用力弱、离子电导率高等优点。A. Bitner-michalska 等^[5]研究了以聚氧化乙烯(PEO)为主体聚合物,与NaTCP钠盐复合而成的固体聚合物电解质;当PEO中的氧与Na⁺的配对程度 $n(\text{EO}):n(\text{Na}^+) = 16:1$ 时,电解质的电导率最高;当温度在70℃以上时,电导率可以超过1 mS/cm。与NaPF₆相比,NaTCP和NaTIM的离解能较高,可通过共轭π键和吸电子的氟基作用,将负电荷分散到整个阴离子,因此离子电导率较高。NaPCPI、NaTCP和NaTIM的分解温度分别为600℃、570℃和540℃,都高于NaPF₆的160℃^[6-7]。加上独特的非共价键构型的阴离子结构,电解质具有更高的电导率、更宽的电化学稳定窗口(约5 V)和良好的热稳定性,有望替代NaPF₆。

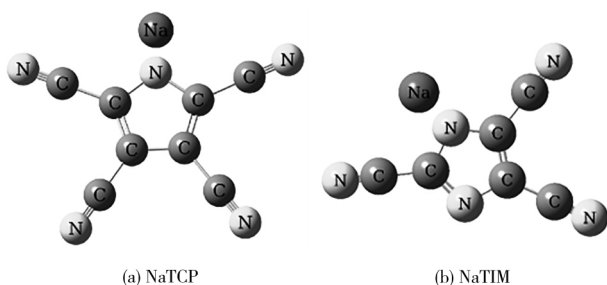


图 1 NaTCP 和 NaTIM 的球棍模型

Fig. 1 The ball-and-stick models of NaTCP and NaTIM

1.2 NaBOB 改性钠盐

NaBOB 具有高的热稳定性和离子电导率,但存在溶解性差、易水解等缺点,特别是受限于溶解度,NaBOB 只能用作添加剂。如要用作钠盐,还要进行改性。改性方法主要是掺杂有机官能团。

C. H. Ge 等^[8]研究了NaBOB的一系列有机配体配合物,主要有二水杨酸硼酸钠(NBSB)、水杨酸苯二酚钠(NBDSB)、NaBOB和衍生物NaBOB(C₂H₂O₄)_{0.2}、NaBOB(C₇H₄O₃)_{0.2}、NaBOB(C₇H₄O₃)_{0.6}、NaBOB(C₆H₆O₂)_{0.1}和NaBOB(C₆H₆O₂)_{0.3}在不同溶剂中的溶解性和离子电导率等。NaBOB、NBSB、NBDSB和NaBOB的衍生物在溶剂中可稳定存在,在溶剂碳酸丙烯酯(PC)、乙腈(AN)、二甲基甲酰胺(DMF)和混合溶剂PC+AN、PC+DMF中都有很高的溶解度。与NaBOB相比,结构中引入有机酸的钠盐,在溶剂中溶解度较高,引入邻苯二酚的盐,在溶剂中溶解度较低。这表明有机酸的加入,有助于提高钠盐的溶解度。当溶剂AN的温度为25℃时,0.025 mol/L以NBSB和NBDSB为钠盐的电解液,离子电导率分别为1.548 mS/cm和1.448 mS/cm,大于以NaBOB为钠盐的电解液。NaBOB的系列有机配体配合物的钠盐热稳定性好,在300~350℃分解,其中NBSB在NaBOB的系列有机配体掺杂化合物的热稳定性最高,原因是NBSB的含硼配合

物阴离子的共轭效应最强。此外,这类盐对环境友好、低成本,还可提高钠离子电池的安全性。

2 含氟钠盐

一系列含氟钠盐由于氟原子的强电负性和诱导效应,可提高电解液的电导率和安全性,应用较广泛,主要有二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)、氟类咪唑衍生物钠盐和有机酰胺类钠盐等。

2.1 二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)

NaDFOB是由NaBOB和四氟硼酸钠(NaBF₄)结构中各半个分子构成的钠盐。G. Lina 等^[9]通过核磁氢谱分析,发现以NaDFOB为钠盐的电解液里没有溶剂的还原产物,消耗的溶剂主要用来生成SEI膜。这表明NaDFOB与碳酸酯溶剂组成的电解液与金属钠兼容性很好。以NaDFOB为钠盐的对称电池,阻抗低于以NaPF₆为钠盐的电池,是由于NaDFOB形成的SEI膜更有利于Na⁺的传输。J. Z. Chen 等^[10]研究了1.0 mol/L以NaDFOB、NaClO₄和NaPF₆为钠盐、不同溶剂[碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)+EC、碳酸二乙酯(DEC)]的电解液的黏度、电化学稳定窗口等性能,发现以NaDFOB为钠盐的电解液,电化学稳定窗口宽且黏度比以NaClO₄和NaPF₆为钠盐的小。制备的Na/锰酸钠(Na_{0.44}MnO₂)半电池,以NaDFOB为钠盐时的倍率性能与循环性能更好^[11]。此外,Z. F. Sun 等^[12]分别以NaDFOB、高氯酸钠和六氟磷酸钠为钠盐,EC+DEC+DMC(体积比2:1:1)为溶剂,以碳纳米化三氧化铁(FeF₃-CNFs)为正极材料组装半电池,并进行充放电测试,结果发现以NaDFOB为钠盐的电池具有更好的循环稳定性。NaDFOB的非定域电子更多,而且Na⁺与阴离子间的键强弱,从而具有更好的离子电导率,还能与多种溶剂兼容,提高电化学性能;作为钠盐时,在负极表面形成的SEI膜致密且坚硬,可以抑制钠枝晶的生长。要获得高性能钠离子电池,还要探究以NaDFOB为钠盐的电解液与电极材料的相容性^[13],提高电极-电解液界面的化学和电化学稳定性。

2.2 氟类咪唑衍生物钠盐

部分钠盐如NaTFSI和双(氟代磺酰基)酰亚胺钠(NaF-SI)会腐蚀铝箔,因此,寻找一种结构稳定的钠盐是解决这一问题的途径。利用芳香性物质如4,5-二氟基-2-三氟甲基咪唑阴离子(TDI)和4,5-二氟基-1,2,3-三唑阴离子(DCTA)结构稳定的特点^[14],L. Cniedzicki 等^[15]研究了4,5-二氟基-2-三氟甲基咪唑钠(NaTDI)、4,5-二氟基-2-五氟甲基咪唑钠(NaPDI)、NaClO₄和NaPF₆分别与溶剂PC和混合溶剂EC+DMC组成电解液的离子电导率、电化学稳定性。在25℃下,溶剂EC与DMC的体积比为1:1时,1 mol/L NaPDI的离子电导率为6.0 mS/cm,0.75 mol/L NaTDI的离子电导率为11.9 mS/cm。由于NaTDI结构中存在离子对,NaTDI盐的离子电导率更高;1 mol/L NaTDI和NaPDI与溶剂PC组成的电解液,电化学稳定窗口宽,当电压为4.5 V(vs. Na/Na⁺)时开始分解;NaTDI与正极材料Na_{0.68(2)}CoO₂的兼容性好,且NaTDI盐的热

稳定性好,在 330 °C 分解。此外,NaTDI 和 NaPDI 会在铝箔上形成稳定的钝化层,可抑制电解液对铝箔的腐蚀^[16]。

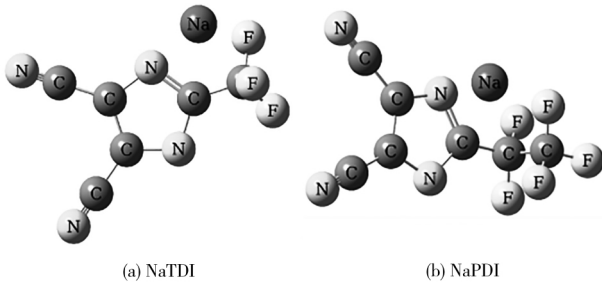


图 2 NaTDI 和 NaPDI 的球棍模型

Fig. 2 The ball-and-stick models of NaTDI and NaPDI

2.3 有机酰胺类钠盐

2.3.1 (氟磺酰)(全氟丁基磺酰)亚胺钠(NaFNFSI)

在锂离子电池中,以(氟磺酰)(全氟丁基磺酰)亚胺锂(LiFNFSI)为锂盐的电解液可提高正极材料/电解液的界面稳定性,在 3~5 V (vs. Li⁺/Li) 的高电压范围内,不会发生铝腐蚀现象,因此,可考虑将 NaFNFSI 应用于钠离子电池中^[17]。Q. Ma 等^[18]研究了以 PEO 为主体聚合物,与 NaFNFSI 为钠盐复合的固体聚合物电解质的离子电导率和电化学性能,发现在 80 °C 时,聚合物电解液 NaFNFSI/PEO [n(EO) : n(Na⁺) = 15 : 1] 的离子电导率为 0.336 mS/cm, NaFNFSI/PEO 固体聚合物电解液的分解温度为 300 °C,氧化分解电位为 4.87 V (vs. Na/Na⁺)。此外,在充放电过程中,NaFNFSI/PEO 固体聚合物电解质会在钠片表面形成相对稳定的 SEI 膜,制备的电池具有较好的循环性能与倍率性能,如半电池 Na|SPE|NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 以 0.1 C (12 mA) 充放电可逆比容量能达 122.4 mAh/g (2.2~3.8V); 以 1.0 C 循环 150 次的容量保持率为 70%。

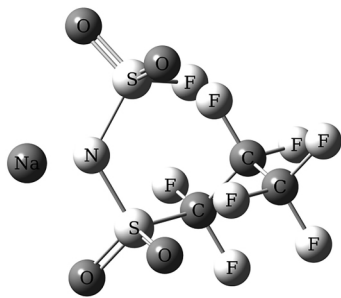


图 3 NaFNFSI 的球棍模型

Fig. 3 The ball-and-stick models of NaTDI and NaPDI

综上所述,以 NaFNFSI 为固体聚合物电解质钠盐,虽然并没有获得更高的离子电导率,但是具有电化学稳定窗口较宽、电化学性能优良等优点,可以满足高性能钠离子电池的性能需求。

2.3.2 氟代磺酰-(三氟甲基磺酰基)酰亚胺钠(NaFTFSI)

以 NaTFSI 为钠盐的电解液,热稳定性和电化学稳定性较以 NaFSI 为钠盐的电解液高,但是以 NaFSI 为钠盐的电解液黏度更低,离子电导率更高,因此,有人提出一种钠盐 NaFTFSI。

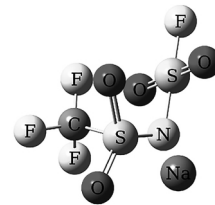


图 4 NaFTFSI 的球棍模型

Fig. 4 The ball-and-stick model of NaFTFSI

从化学结构看,NaFTFSI 是由 NaFSI 和 NaTFSI 各自的半分子构成。G. G. Eshetu 等^[19]研究含不同阴离子的盐在溶剂为 EC+DEC 的 Al/Na 电池中的阴离子分解情况。阴离子分解先后顺序为: NaTFSI < NaFTFSI < NaFSI; 通过热重分析,得出盐的热稳定性顺序为: NaTFSI > NaFTFSI > NaFSI。在 Na/硬碳(HC) 电池中,混合溶剂为 EC+PC 的电解液的界面反应活性为: NaFSI > NaTFSI > NaFTFSI; 并且 NaFTFSI 和 NaTFSI 都无法生成稳定的 SEI 膜^[20]。

综上所述,NaFTFSI 的热稳定性能介于 NaFSI 和 NaTFSI 之间,较窄的工作温度范围将限制该材料在钠离子电池中的广泛应用; NaFTFSI 的反应活性比 NaFSI 和 NaTFSI 低,而且生成的 SEI 膜不稳定,因此在电极-电解液的界面,电化学性能不稳定。总体而言,NaFTFSI 的电化学性能较 NaFSI 和 NaTFSI 稍差。

3 结论

本文作者介绍了含氟基无氟钠盐、有机硼酸类钠盐、氟类咪唑衍生物钠盐和有机酰胺类等钠盐在钠离子电池中的应用。

NaTCP 属于无氟电解质钠盐,可改善固体聚合物电解质离子电导率低的缺陷,具有电化学稳定窗口宽、与铝集流体相容性好和对环境友好等特点,是固体聚合物电解质钠盐的优选对象。

以 NaODFB 为钠盐的电解液,具有能形成稳定的 SEI 膜、与正极材料有良好的兼容性的优点,有望代替 NaPF₆ 和 NaClO₄ 在非水系电解液中的地位。

NaTDI 和 NaPDI 还能抑制电解液对铝箔的腐蚀,为解决铝腐蚀问题提供了途径。

此外,溶剂、添加剂和黏结剂在钠离子电池电解质中起着重要的作用,随着对电解质钠盐研究的逐步深入,有望开发出更多具有优异功能的溶剂、添加剂和溶剂。

筛选性能优良的钠盐,进而加入添加剂优化电解质体系,从而提高 SEI 的稳定性、抑制钠枝晶的生长及改善电极材料/电解液的界面相容性,是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] 夏明,李长远,李昱桦. 电化学储能材料在储能技术的应用[J]. 西部皮革, 2017, 39(22): 1.
- [2] 李凡群,赵星星. 钠离子电池负极材料的研究现状[J]. 电池, 2017, 47(2): 120-122.
- [3] HUANG Y X, ZHAO L Z, LI L, et al. Electrolytes and electrolyte/electrode interfaces in sodium-ion batteries: from scientific research to practical application [J]. Adv Mater 2019, 21(31): 1808-393.

- [4] MELLANDE B E. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries [J]. *Int J Hydrogen Energy* 2016 47 (16): 2 829–2 846.
- [5] BITNER-MICHALSKA A ,NOLIS G M ,ŽUKOWSKA G ,*et al.* Fluorine-free electrolytes for all-solid sodium-ion batteries based on percyano-substituted organic salts [J]. *Sci Rep* 2017 7: 40 036.
- [6] JIN H ,HUANG Z ,ALBERTO V ,*et al.* Fluorine-free water-in-salt electrolyte for green and low-cost aqueous sodium-ion batteries [J]. *ChemSusChem* 2018 11(21): 3 704–3 707.
- [7] HOSSEINE-BAB-ANARI E ,BOSCHIN A ,MANDAI T ,*et al.* Fluorine-free salts for aqueous lithium-ion and sodium-ion battery electrolytes [J]. *RSC Advances* 2016 6(88): 85 194–85 201.
- [8] GE C H ,WANG L X ,XUE L L ,*et al.* Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis (oxalato)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries [J]. *J Power Sources* 2014 248: 77–82.
- [9] LINA G ,JUNER C ,YAQIN L ,*et al.* Revealing the chemistry of an anode-passivating electrolyte salt for high rate and stable sodium metal batteries [J]. *J Mater Chem A* 2018 6: 12 012–12 017.
- [10] CHEN J Z ,HUANG Z G ,WANG C Y ,*et al.* Sodium-difluoro (oxalato) borate (NaDFOB): a new electrolyte salt for Na-ion batteries [J]. *Chem Commun* 2015 51(48): 9 809–9 812.
- [11] ALLEN J L ,MCOWEN D W ,DELP S A ,*et al.* N-alkyl-N-methylpyrrolidinium difluoro (oxalato) borate ionic liquids: physical/electrochemical properties and Al corrosion [J]. *J Power Sources* , 2013 237: 104–111.
- [12] SUN Z F ,FU W B ,LIU M. Nanoconfined iron (III) fluoride cathode in NaDFOB electrolyte: towards high performance sodium-ion batteries [J]. *Mater Chem* 2020 8: 4 091–4 098.
- [13] ZHU X B ,MOCHIKU T ,FUJII H ,*et al.* A new sodium iron phosphate as a stable high-rate cathode material for sodium ion batteries [J]. *Nano Research* 2018 11(12): 6 197–6 205.
- [14] ŽUKOWSKA G Z ,DRANKA M ,ANKOWSKI P ,*et al.* Insight on the conductivity mechanism in sodium 4,5-dicyano-2-trifluoromethyl-imidazolidine-poly (ethylene oxide) system [J]. *Electrochim Acta* 2018 291: 161–167.
- [15] CNIEDZICKI L ,KASPRZYK M ,KUZIĄK K ,*et al.* Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts [J]. *J Power Sources* 2011 196(3): 1 386–1 391.
- [16] BITNER-MICHALSKA A ,KRZTOŃ-MAZIOPA A ,ŽUKOWSKA G ,*et al.* Liquid electrolytes containing new tailored salts for sodium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta* 2016 222: 108–115.
- [17] MA Q ,TONG B ,FANG Z ,*et al.* Impact of anionic structure of lithium salt on the cycling stability of lithium-metal anode in Li-S batteries [J]. *J Electrochem Soc* 2016 163(8): A1 776–A1 783.
- [18] MA Q ,LIU J ,QI X ,*et al.* A new Na [(FSO₂) (n-C₄F₉SO₂) N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries [J]. *J Mater Chem A* 2017 5(17): 7 738–7 743.
- [19] 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.
- [20] 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.

收稿日期: 2019-09-30

● 50年精心打造的品牌

荣获首届“国家期刊奖”的杂志 ●

欢迎刊登 2020 年广告 彩色黑白随你选!

《电池》广告具有长久的影响力! 《电池》广告为您扬名!

在《电池》上刊登广告,具有长久的影响力。《电池》杂志对国内外公开发行人,拥有众多国内外订户,《电池》荣获首届“国家期刊奖”,进入“中国期刊方阵”“双高”期刊行列! 分别荣获第二届、第三届国家期刊奖百种重点期刊奖。《电池》已被多家国外权威刊物转载,传播面广,针对性强,读者专一。

50年来,《电池》被中外读者精心珍藏,时时查阅,反复参考。《电池》广告使企业的名声大振。

树立企业形象,提高知名度,吸引注意力,扩大市场份额,请赶快在《电池》上刊登广告!

2020 年《电池》广告正在热卖中,请千万不要错过良机!

请通过电子邮件、传真或拨打本刊热线与我们联系:

本刊热线电话: 0731-85141901 传真: 0731-85427570 广告联系人: 罗秋珍(13607495169) 文力

本刊电子邮件: batterie@yeah.net batterie@qq.com batterie@126.com

敬请关注: 2019 年《电池》的广告客户都由《电池》因特网站 <http://www.batterypub.com> 推荐介绍,本刊 2020 年的广告客户都将享受同等待遇。享受我们的特别增值服务,欢迎访问《电池》网!