

2022-01-28

Acetate Solutions with 3.9 V Electrochemical Stability Window as an Electrolyte for Low-Cost and High-Performance Aqueous Sodium-Ion Batteries

Dao-Yun Lan

Xiao-Feng Qu

Yu-Ting Tang

Li-Ying Liu

Jun Liu

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China.; junliu23@gdut.edu.cn

Recommended Citation

Dao-Yun Lan, Xiao-Feng Qu, Yu-Ting Tang, Li-Ying Liu, Jun Liu. Acetate Solutions with 3.9 V Electrochemical Stability Window as an Electrolyte for Low-Cost and High-Performance Aqueous Sodium-Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(1): 2102231.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210223

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

3.9 V 电化学稳定窗口的乙酸盐电解液用于低成本高性能的水系钠离子电池

兰道云, 屈小峰, 唐宇婷, 刘丽英, 刘 军*

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘要: 水系钠离子电池因其低成本和高安全性有望在大规模储能领域得到广泛应用, 但稀水溶液的电化学稳定窗口窄(1.23 V), 限制了钠离子电池的能量密度。“water-in-salt”盐包水策略可有效扩宽水的电化学稳定窗口。本文中通过使用高浓度的乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与乙酸钠(CH_3COONa , $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 将水的电化学稳定窗口扩宽至 3.9 V。该高浓度水溶液与 MnO_2/CNTs 正极和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 负极组装的全电池平均工作电压为 1.3 V, 容量可以达到 $74.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 钠离子电池; 水系电解液; 乙酸铵; 盐包水

1 引 言

大规模储能是新能源技术发展的关键之一^[1,2]。钠在地壳中的储量远高于锂^[3,4], 将低成本的钠离子电池用于大规模储能得到广泛关注^[5,6]。但目前钠离子电池使用的有机电解液有毒易燃、成本较高、对水分敏感^[7], 在过充/过放的情况下容易引起安全事故^[8], 而安全低成本的水系电解液可从根本上解决这些问题^[9]。然而, 水系电解液仍存在许多问题有待解决。其中最主要的问题是充放电过程中, 水的分解导致电化学稳定窗口只有 1.23 V^[10]。目前, 研究的正负极材料难以在这一窗口内实现较高的容量, 导致水系钠离子电池能量密度仅有 $40 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 与镍镉电池相当^[11]。

提高水系钠离子电池能量密度的关键是扩宽水的电化学稳定窗口。2015年, 王春生等人^[12]首次提出盐包水“water-in-salt”高浓度电解液的概念, 成功将 $21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiTFSI 水溶液用于锂离子电池。中科院胡勇胜等人^[13]将盐包水的策略应用在钠

离子电池中。通常溶液中盐与水的质量比大于 1 才能定义为“water-in-salt”盐包水溶液, 而目前大部分的盐在水中的溶解度无法满足这一条件。另外, 一些含有 TFSI、FSI、 CF_3SO_3^- 等有机阴离子基团的盐类虽然在水中的溶解度较高, 但这类盐成本高昂具有一定的生物毒性。2018年 Chen 等人^[14]将 $31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOK 溶液用作钾离子电池电解液, 研究发现 CH_3COO^- 是使溶液电导率优于酰亚胺盐类的水溶液的关键之一。Salanne 等人^[15]研究发现阴离子半径会影响电解液的粘度进而影响电导率, CH_3COO^- 的离子半径为 (0.162 nm) 比酰亚胺盐类如 TFSI (0.326 nm) 和 FSI (0.284 nm) 的更小, 溶液的粘度更低电导率更高。由于 CH_3COONa 的溶解度 ($5.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与 CH_3COOLi 的 ($6.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的溶解度较低, 无法形成高浓度电解液体系。斯坦福大学崔屹等人^[16]使用两种低成本、不含氟元素的高浓度盐混合水溶液 ($32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOK 与 $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOLi) 组装的水系电池具有良好的

引用格式: Lan D Y, Qu X F, Tang Y T, Liu L Y, Liu J. Acetate solutions with 3.9 V electrochemical stability window as an electrolyte for low-cost and high-performance aqueous sodium-ion batteries. *J. Electrochem.*, 2022, 28(1): 2102231.

收稿日期: 2021-02-22, 修订日期: 2021-03-10. *通讯作者, (86)18773137462, E-mail: junliu23@gdut.edu.cn

国家自然科学基金面上项目(编号 21673051)、广东省科技厅国际合作项目(编号 2019A050510043)和广东省科技厅产学研重大专项(编号 2017B010119003)资助

电化学性能,丰富了适用于高浓度电解液的盐的种类,为高浓度电解液提供了另一种可行的思路。Stefano 等人^[7]在此基础上将 $32 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOK}$ 与 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 的混合水溶液用作钠离子电池电解液。基于 CH_3COOK 的水系电解液 pH 值约为 10 左右,碱性电解液对集流体和电极材料的选择有一定影响。

本研究是在高溶解性的乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)溶液中添加 CH_3COONa 制备成混合水溶液作为钠离子电池电解液。 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 比 CH_3COOK 成本更低,且溶液的 pH 值呈中性,在集流体和电极材料的选择范围要优于强碱性的 CH_3COOK 溶液。将 MnO_2/CNTs 正极和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 负极与上述混合水溶液组装成全电池,并对其电化学性能进行测试。

2 实验材料与方法

2.1 正负极材料的制备

MnO_2/CNTs 的制备方法参考 Liu 等人^[8]的研究。将一定质量的高锰酸钾与多壁碳纳米管预混合后溶于去离子水中超声分散,加入浓硫酸。将混合溶液在 80°C 下水浴 1 h,过滤洗涤得到沉淀物, 60°C 真空干燥得到样品。

通过水热法合成的 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$,在乙二醇溶液中按化学计量比加入钛酸四丁酯,分散均匀后分次滴加浓度为 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钠溶液和浓磷酸,混合均匀后再滴加浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液。将混合溶液转移至反应釜中, 180°C 水热 12 h,抽滤洗涤沉淀后,经 120°C 干燥 12 h 后研磨成粉体,在氩气氛围下以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 800°C 碳化 3 h 后得到产物。

2.2 电解液的制备

按实验需求,称取一定质量的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 与 CH_3COONa 溶于水中,配制成浓度为 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 与 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 混合水溶液。配制 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 作为对比样。

2.3 电解液与电极材料的表征

使用 LabRAM HR Evolution 显微共焦拉曼光谱分析电解液中水分子与离子间的相互作用,测试条件: 532 nm 激光,测试范围 $2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 ZIVE SP1 电化学工作站测试电解液的离子电导率,测试条件:两电极体系,铝箔作为工作电极与对电极,交流阻抗频率测试范围 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。日本理学 D/max-Ultima IV 型 X 射线衍射仪对材料的结构进行分析,测试参数为 Cu 靶, K_α 射

线,测试条件:测试速率为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,测试范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。使用日本日立的钨灯丝电子显微镜观察样品的形貌。

2.4 电化学性能测试

将正极材料、导电炭黑、PTFE 粘接剂按 7:2:1 的比例制备浆料,使用辊压机将浆料均匀地辊压在 100 目不锈钢网上, 60°C 真空干燥 4 h 后,裁成直径为 10 mm 的极片。负极极片则按活性物质:导电炭黑:PTFE=8:1:1 的比例制备。正极活性物质的载量为 $8.17 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,负极的为 $15.54 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在三电极体系中测试正负极材料与电解液的电化学性,对电极是面积为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的多孔活性炭,参比电极是 Ag/AgCl 电极,正极材料测试电压范围为 $-0.5 \sim 0.7 \text{ V}$,负极测试电压范围为 $-1.0 \sim -0.4 \text{ V}$,电解液电化学稳定窗口的测试范围为 $-2.5 \sim 2.5 \text{ V}$ 。全电池的电化学性能在 CR2032 扣式电池中进行测试,测试电压范围为 $0.4 \sim 1.8 \text{ V}$,全电池容量基于正极活性物质的质量计算。

3 实验结果与讨论

3.1 混合水系电解液的表征

为了研究电解液中盐浓度对水分子活性的影响,通过拉曼光谱对不同浓度溶液中水分子氢键的伸缩振动模式进行研究。如图 1(A)所示,在纯水中,水分子仅在不同 H-O 环境作用下形成水分子团簇,不同伸缩振动模式的 H-O 在 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 区域内形成了一个宽的拉曼峰。拉曼峰的强度随盐浓度的增加逐渐减弱,当盐的总浓度为 $30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,这一区域内的拉曼峰几乎消失。峰的消失主要归因于溶液中阳离子与水分子间的结合力大于氢键,破坏水分子之间的氢键,使水分子重新排列取向,形成水合离子^[9]。水合离子数量随着盐浓度的增加而增加,水分子间氢键的数量下降,表现为拉曼光谱相应区域峰的强度降低,表明在 NH_4^+ 与 Na^+ 的双重作用下,可以有效抑制溶液中自由水分子的活性。图 1(B)是不同浓度溶液的离子电导率。将不同浓度溶液的交流阻抗谱拟合分析得到电池内阻 R_s ,根据电阻率与电导率的计算公式:

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

计算得到溶液的离子电导率。随着盐浓度的增加,溶液中载流子数量增加,电导率增加;超过一定浓

度后,溶液的粘度上升,离子迁移速率下降,电导率下降。25 mol·L⁻¹ NH₄CH₃COOH 与 5 mol·L⁻¹ NaCH₃COOH 的混合水溶液的电导率为 28.2 mS·cm⁻¹, 比传统的有机电解液的电导率(9.0 mS·cm⁻¹)要高 3 倍以上,优异的电导率可使 Na⁺ 在正负极之间快速传输,有利于提升电池的倍率性能。

3.2 正负极材料的结构形貌

3.2.1 MnO₂/CNTs 的结构与形貌

图 2(A)是正极材料 MnO₂/CNTs 的 XRD 谱图。如图所示,样品主要的衍射峰(2θ = 12.5°、

25.2°、37.3°、64.5°)的位置与标准卡片(JCPDS No. 80-1098)一致,表明实验合成的样品属于水钠锰矿结构的 δ-MnO₂^[20]。2θ = 12.5°处的衍射峰与材料的层状结构相关,2θ = 25.2°是属于CNTs 的衍射峰^[21]。图 2(C,D)是 MnO₂/CNTs 的 SEM图,可以观察到片状的 MnO₂ 均匀地生长在 CNTs 骨架上。图 2(B)是 MnO₂/CNTs 在空气中的 TG 曲线,如图所示,30 °C ~ 200 °C 范围内材料出现了失重现象,下降约为 7.4%,这是由样品中结晶水的分解导致。随着温度的上升,在 200 ~ 500 °C 范围内材料的质量再次下

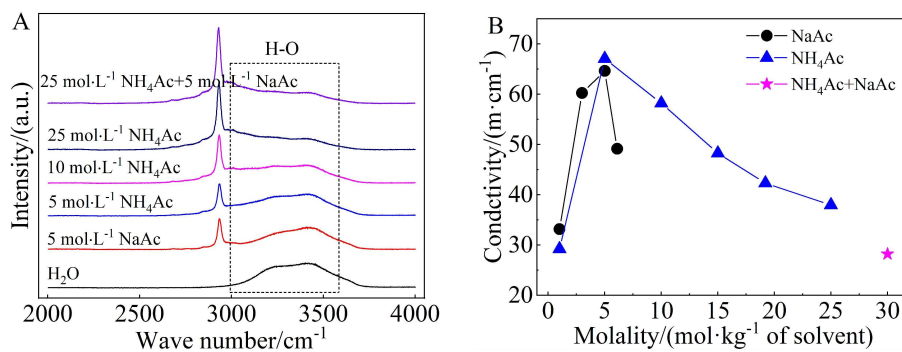


图 1 不同浓度的 CH₃COONH₄ 与 CH₃COONa 溶液的(A)拉曼光谱和(B)离子电导率(网络版彩图)

Figure 1 (A) Raman spectra and (B) ionic conductivity curves measured with different concentrations of CH₃COONH₄ and CH₃COONa solutions (color on line)

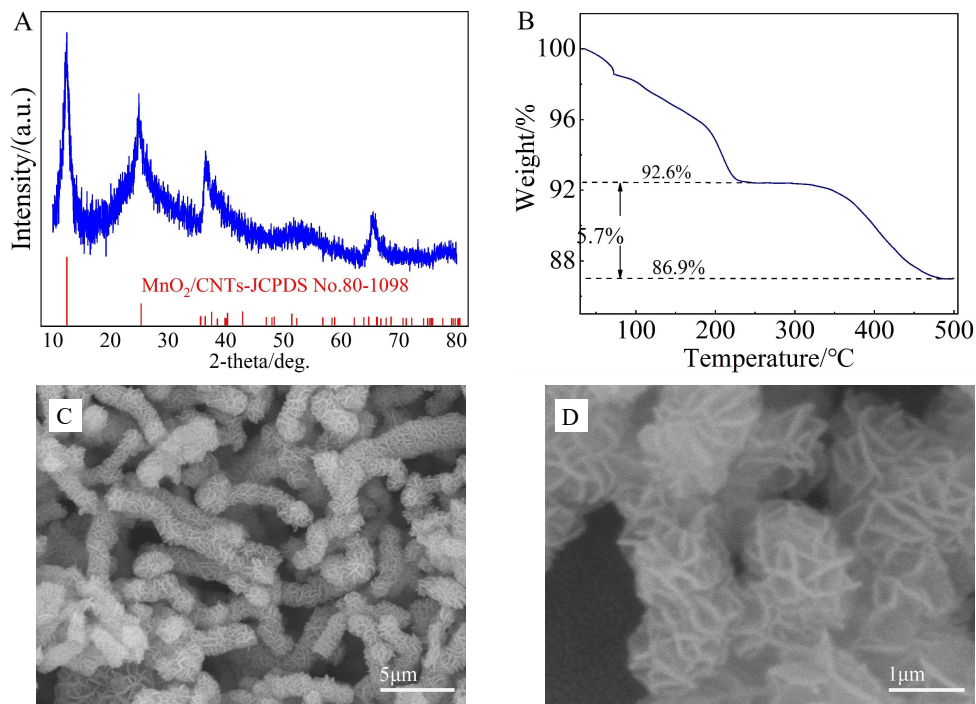


图 2 MnO₂/CNTs 的(A)XRD 衍射峰、(B)TG 曲线和(C,D)SEM 图(网络版彩图)

Figure 2 (A) XRD pattern, (B) TG curve, and (C, D) SEM images of MnO₂/CNTs (color on line)

降,表明材料中 CNTs 的含量为 5.7%。

3.2.2 NTP/C 的结构与形貌

图 3(A)是 NTP/C 的 XRD 衍射峰,样品在 $2\theta = 14.5^\circ, 20.3^\circ, 20.9^\circ, 24.3^\circ, 25.6^\circ, 29.3^\circ, 32.4^\circ$ 处出现尖锐的衍射峰,峰的位置与强度与标准卡片(JCPDS No.85-2265)一致,没有其他杂峰出现,表明合成的 NTP/C 结晶性好、纯度高。图 3(B)是样品在空气中的 TG 曲线,在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围内样品失重为 3.3%,表明材料中碳的含量为 3.3%。图 3(C,D)是 NTP/C 的 SEM 图,可以观察到样品是由许多片状组成的、形状规则、直径约为 $5\ \mu\text{m}$ 左右的团簇状结构所构成。

3.3 电化学性能测试

电化学稳定窗口是衡量电解液电化学性能的一项重要参数,图 4(A)是以线性伏安扫描(LSV)在 $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速下分别测得 $25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液、 $25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 与 $5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 混合水溶液的电化学稳定窗口,使用高表面积低反应活性的涂炭铝箔作为测试电极使测试条件更接近真实环境^[22]。从图中可

以观察到,混合水溶液的析氢/析氧反应都得到有效的抑制,析氧电位提高到 $2.1\ \text{V vs. Ag/AgCl}$,析氢电位降低到 $-1.8\ \text{V vs. Ag/AgCl}$,使混合溶液的电化学稳定窗口可达到 $3.9\ \text{V}$,高于水的分解电位(析氢 $-0.63\ \text{V}$,析氧 $0.59\ \text{V vs. Ag/AgCl}$)。这主要归因于混合水溶液中阳离子与水分子之间的相互作用形成水合离子^[23,24],降低自由水分子的数量,限制水的迁移速率,抑制水分子的活性,使水分解产生额外的过电位,达到扩宽电化学稳定窗口的目的^[25]。 $25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液的电化学稳定窗口约为 $3.5\ \text{V}$ 。图 4(B)是在三电极体系中测得 MnO_2/CNTs 与 NTP/C 在混合水溶液中的 CV 曲线,多孔活性炭为对电极, $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下 MnO_2/CNTs 的 CV 曲线在测试电压区间内未观察到氧化还原峰,表现出电容行为;而 NTP/C 在 $-0.71/-0.80\ \text{V}$ 处出现对称的氧化还原峰,这对氧化还原峰与 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 有关,表明 NTP/C 在水系电解液中对 Na^+ 具有良好的可逆脱嵌行为。

进一步验证正负极材料在混合水溶液中的电化学性能,分别对两种材料进行恒流充电测试。如

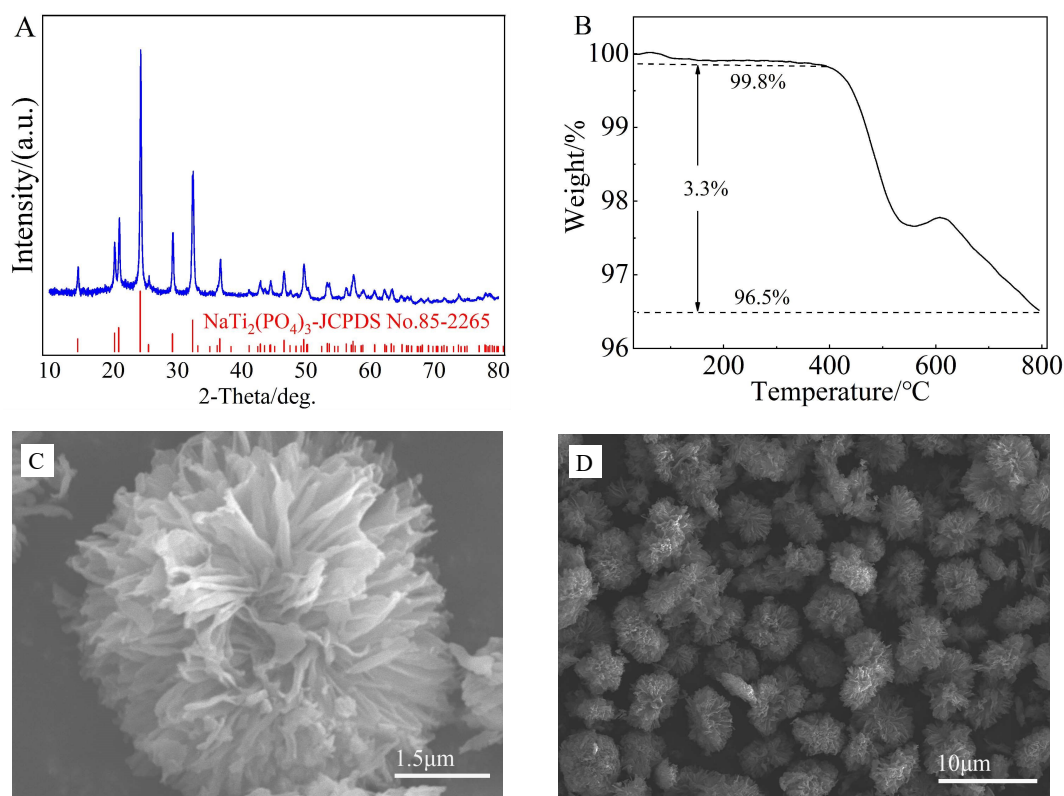


图 3 NTP/C 的(A)XRD 衍射峰,(B)TG 曲线和(C,D)SEM 图 (网络版彩图)

Figure 3 (A) XRD pattern, (B) TG curve and (C, D) SEM images of NTP/C (color on line)

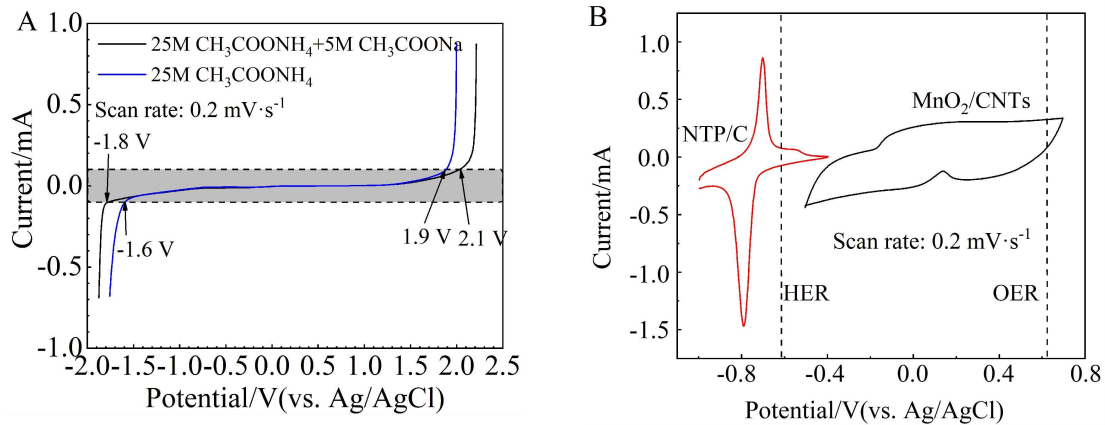


图 4 (A)不同溶液的电化学稳定窗口;(B) MnO_2/CNTs 与 NTP/C 在 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 与 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 混合水溶液中的 CV 曲线(网络版彩图)

Figure 4 (A) The electrochemical stability window of different solutions; (B) CV curves of MnO_2/CNTs and NTP/C in a mixed aqueous solution of $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ and $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa (color on line)

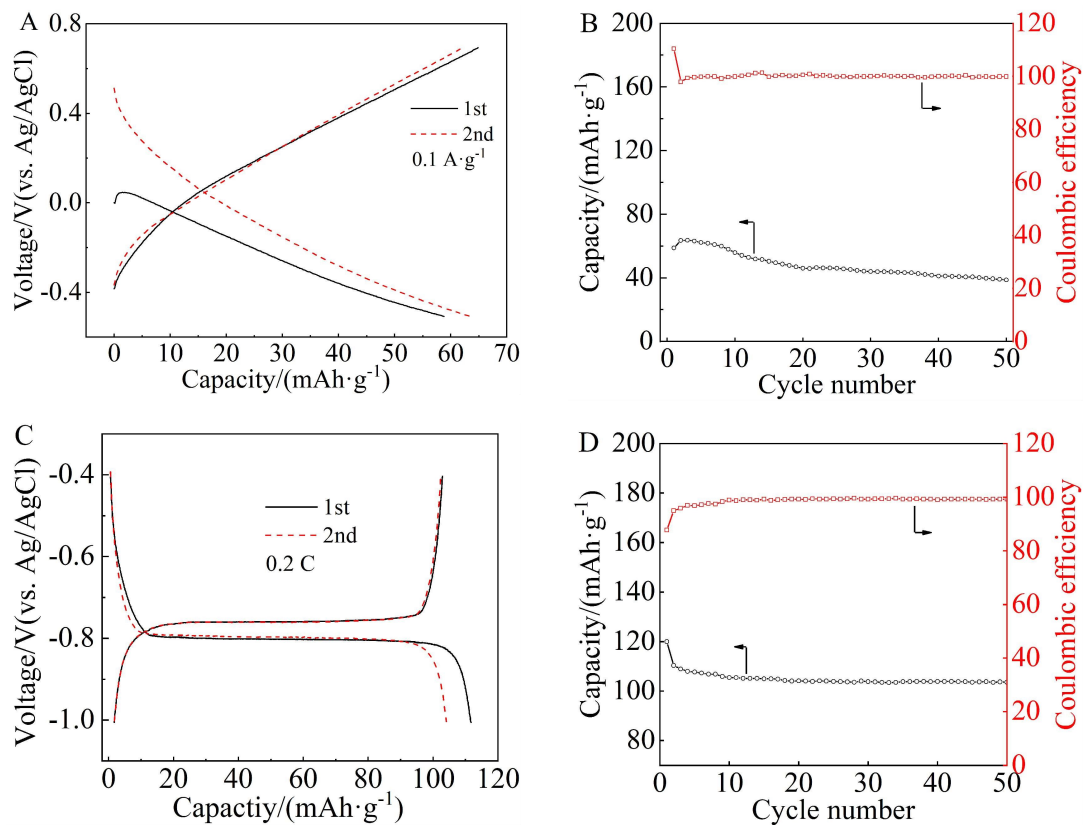


图 5 正负极材料在水系电解液中的充放电曲线与循环稳定性:(A,B) MnO_2/CNTs , (C,D)NTP/C。(网络版彩图)

Figure 5 Charge-discharge curves and cycle stability performance curves of positive and negative materials in aqueous electrolyte. (A, B) MnO_2/CNTs , (C, D) NTP/C. (color on line)

图所示,图 5(A,B)分别是 MnO_2/CNTs 的充放电曲线与循环稳定性性能,在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, MnO_2/CNTs 的首圈放电容量为 $58.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,未观

察到明显的充放平台,表明 MnO_2/CNTs 对 Na^+ 的电化学行为属于电容行为;循环 50 圈库仑效率可接近 100%,容量保持率约为 67%。图 5(C,D)是

NTP/C 在 0.2C 电流密度下的充放电曲线与循环稳定性,得益于材料的 NASICON 结构以及碳包覆对导电性能的提升,该材料在水系电解液中表现出优异的电化学性能,首圈放电容量为 $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电平台的间隙小,材料在电化学过程中极化小,与 CV 曲线相吻合,循环 50 圈,其容量基本保持不变,库仑效率接近 100%,具有良好的可逆性能。图 S2(A-F)是 MnO_2/CNTs 正极与 NTP/C 负极在 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液中的电化学性能。

将 MnO_2/CNTs 正极与 NTP/C 负极与上述混合水系电解液组装成 CR2032 纽扣电池,并测试全电池的电化学性能。如图所示,图 6(A)是全电池的 CV 曲线,在测试电压范围内,不同扫速下 CV 曲线均出现一对对称的氧化还原峰,表明全电池具有良好的电化学可逆性($0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速时全电池的 CV 曲线见图 S1)。图 6(B)是 MnO_2/CNTs 正极、NTP/C 负极与全电池在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度

下的时间电压曲线(全电池循环 50 圈的时间-电压曲线见图 S3)。图 6(C)是 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下全电池的恒流充放电曲线,可观察到全电池的平均工作电压可达到 1.3 V,首圈放电容量为 $74.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 6(D,E)是不同的电流密度下全电池的放电容量,在 $0.05/0.1/0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下电放电容量分别为 $71.4/73.0/70.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下全电池的放电容量仍有 $52 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,混合水系电解液高的离子电导率是全电池具有优异倍率性能的关键。图 6(F)是全电池循环性能,在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 500 圈,每圈容量衰减仅有 $0.045 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,500 圈后全电池的容量为 $51.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率可以达到 99.8%,基于上述混合水系电解液的全电池具有优异的电化学性能。

为了研究全电池在电化学循环过程中内部的变化,对循环前后的全电池进行交流阻抗测试,测

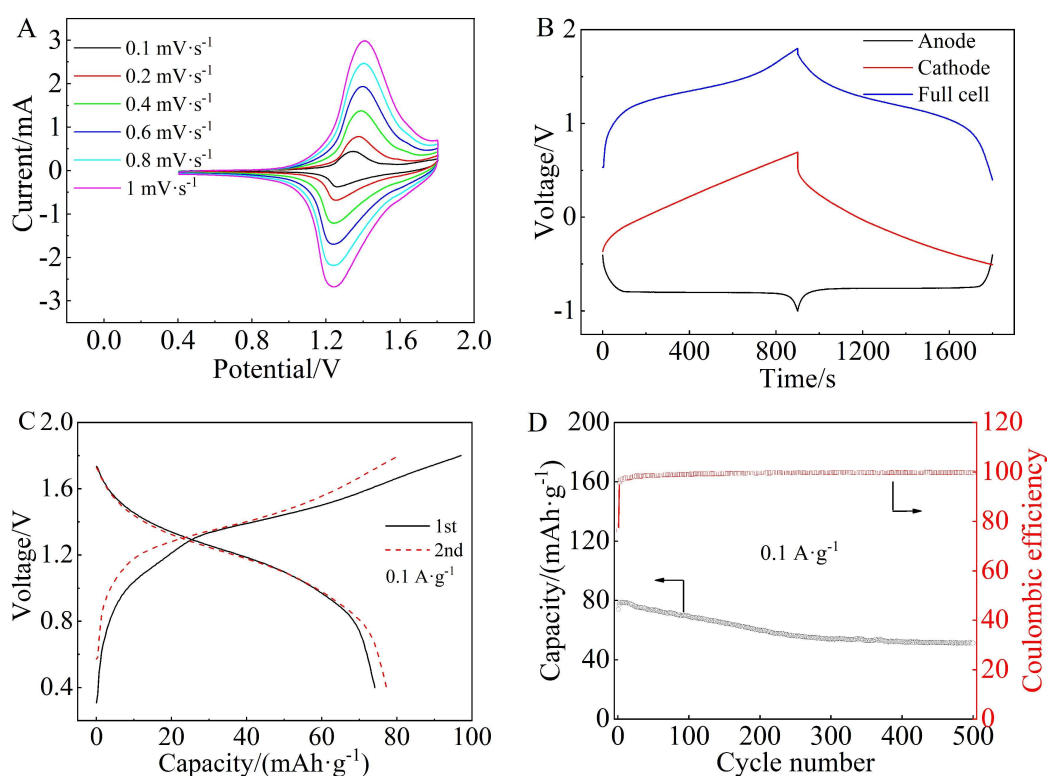


图 6 $\text{MnO}_2/\text{CNTs}||\text{NTP}/\text{C}$ 水系全电池的电化学性能 (电解液为 $25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ 与 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ 混合水溶液): (A)CV 曲线; (B)时间电压曲线; (C)恒流充放电曲线; (D)循环稳定性性能; (E)不同电流密度下的充放电曲线; (F)倍率性能。(网络版彩图)

Figure 6 Electrochemical performance of $\text{MnO}_2/\text{CNTs}||\text{NTP}/\text{C}$ aqueous full cell. (A) CV curves, (B) time-voltage curves, (C) galvanostatic charge-discharge curves, (D) cycle performance curves, (E) charge-discharge curves in different current densities, (F) Rate performance curves. (color on line)

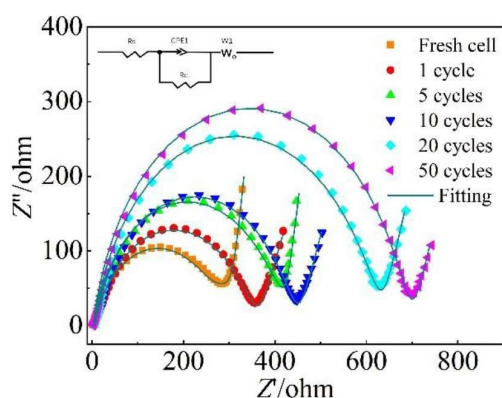


图 7 全电池循环前后的阻抗谱(插图为等效电路)(网络版彩图)

Figure 7 Impedance spectra of full cell before and after different cycles (the inset is an equivalent circuit) (color on line)

试频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz。图 7 是全电池循环前与在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1、5、10、20、50 圈后的交流阻抗图。拟合分析后各元件数值表 1 所示, 循环前后位于高频区的全电池内阻 R_s 变化较小, 同一循环圈数的阻抗谱在高频区与中频区圆弧的半径相等, 表明在电化学过程中, 离子在正负极之间的传输过程没有发生新的变化。传荷阻抗随着循环圈数的增加而增大, 由循环前的

表 1 全电池循环前后等效电路中各参数拟合值
Table 1 Fitting parameters in the equivalent circuit of the full cell before and after different cycles

Cycle number	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
Fresh cell	4.12	295.8
1 cycle	5.57	360.5
5 cycles	3.60	425.5
10 cycles	5.53	451.3
20 cycles	3.69	627.5
50 cycles	2.67	709.5

295.8 Ω 上升到循环 50 圈的 709.5 Ω , 传荷阻抗的增加表明全电池在电化学循环过程中电荷在电极与电解液界面间受到的阻碍在增大。

对循环前以及 50 圈后的全电池进行拆解, 并使用 SEM 对循环前后的电极表面进行观察, 如图 8(A)所示, 可以观察到循环前的 MnO_2/CNTs 极片表面光滑平整, 无裂纹, 而循环后的极片如图 8(B)所示, 极片表面开裂严重, 且存在部分活性物质的脱落。图 8(C,D)是负极极片循环前后的表面形貌, 循环前后极片表面均未观察到开裂脱落的现象。

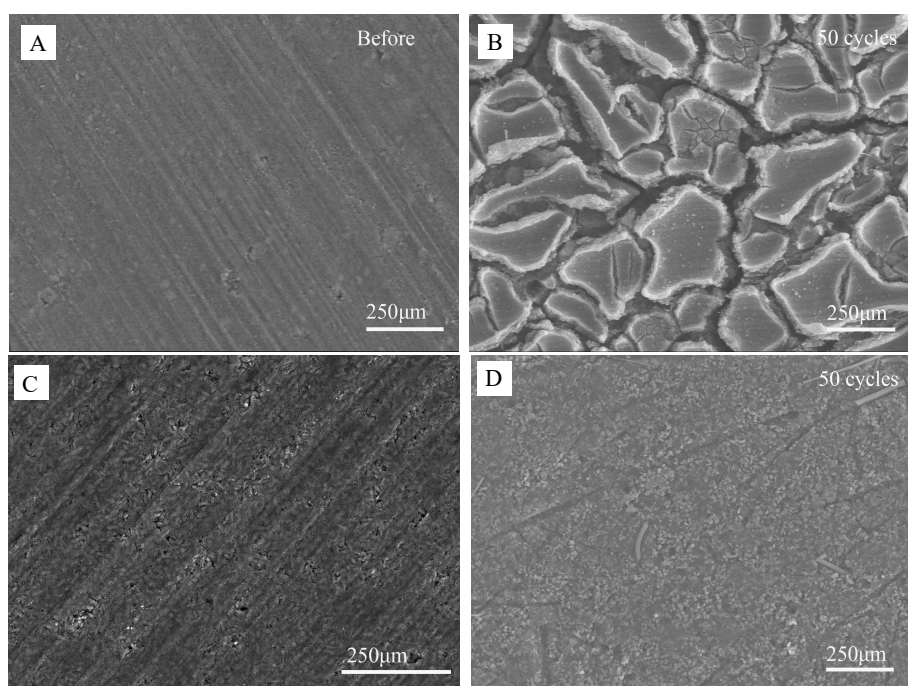


图 8 正负极片的表面形貌的 SEM 图。(A,B) MnO_2/CNTs , (C,D)NTP/C

Figure 8 SEM images of the positive and negative electrodes. (A, B) MnO_2/CNTs , (C, D) NTP/C

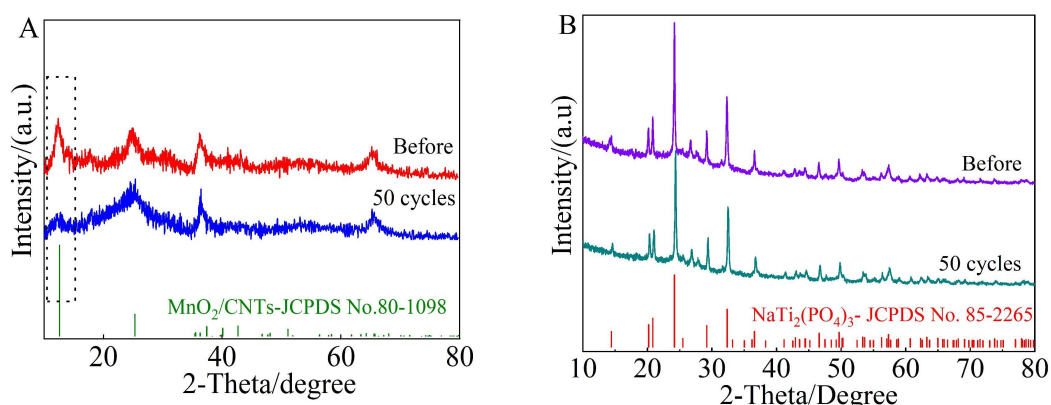


图 9 循环前后正负极极片的 XRD 谱图。(A) MnO_2/CNTs , (B) NTP/C (网络版彩图)

Figure 9 XRD patterns of positive and negative electrodes before and after cycling. (A) MnO_2/CNTs , (B) NTP/C (color on line)

分别对循环前后正负极极片进行 XRD 测试, 图 9(A) 是 MnO_2/CNTs 极片循环前后的 XRD 谱图, $2\theta = 12.5^\circ$ 处的衍射峰对应材料的(001)晶面, 循环 50 圈后极片在该处的衍射峰强度较循环前出现了明显下降, 另外循环 50 圈后 MnO_2/CNTs 极片的 EDS 中可检测出 Na 元素(见图 S4)。这主要是在电化学循环过程中, 部分 Na^+ 嵌入 MnO_2 的结构中, 使(001)晶面间距增加, 且有部分 MnO_2 向无定型结构转变, 导致材料结晶度下降^[26, 27], 这两个因素导致极片在循环过程中开裂。而在图 9(B) 中, NTP/C 极片循环前后主要的衍射峰未观察到明显的变化, 因此, 通过 SEM 与 XRD 的分析, 我们认为引起全电池性能发生变化的主要原因与正极材料结构或界面的改变有关。

4 结论

论文首次使用 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 与 CH_3COONa 的混合水溶液作为水系钠离子电池电解液, 有效地将水的电化学稳定窗口扩宽至 3.9 V。该水系电解液与 MnO_2/CNTs 正极和 NTP/C 负极组成的全电池在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下电池容量为 $74.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均工作电压可达到 1.3 V, 循环 500 圈电池容量保持率为 69%。将该电解液用于水系钠离子电池体系中, 3.9 V 的电化学稳定窗口可以兼容更宽储钠电位的正负极材料, 进一步提升电池的能量密度, 又能提高电池的安全性, 为大规模储能技术提供更加低成本的解决方案。

参考文献(References):

[1] Liu S(刘双), Shao L Y(邵涟漪), Zhang X J(张雪静), Tao

- Z L(陶占良), Chen J(陈军). Advances in electrode materials for aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. Acta Phys. - Chim. Sin.(物理化学学报), 2018, 34(6): 581-97.
- [2] Ge X F, Liu S H, Qiao M, Du Y C, Li Y F, Bao J C, Zhou X S. Enabling superior electrochemical properties for highly efficient potassium storage by impregnating ultrafine Sb nanocrystals within nanochannel-containing carbon nanofibers[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58(41): 14578-14583.
- [3] Kudakwashe C, Grietus M, Dmitri L D, Notten P H L. Sodium-ion battery materials and electrochemical properties reviewed[J]. Adv. Energy Mater., 2018, 8(16): 1800079.
- [4] Yi Z Y, Xu J Y, Xu Z H, Zhang M, He Y N, Bao J C, Zhou X S. Ultrafine SnSSe/multilayer graphene nanosheet nanocomposite as a high-performance anode material for potassium-ion half/full batteries[J]. J. Energy Chem., 2021, 60: 241-248.
- [5] Cao Y(曹翊), Wang Y G(王永刚), Wang Q(王青), Zhang Z Y(张兆勇), Che Y(车勇), Xia Y Y(夏永姚), Dai X(戴翔). Development of aqueous sodium ion battery[J]. Energy Storage Sci. Technol.(储能科学与技术), 2016, 5(3): 317-323.
- [6] Zhang Z Z, Du Y C, Wang Q C, Xu J Y, Zhou Y N, Bao J C, Shen J, Zhou X S. A yolk-shell-structured FePO_4 cathode for high-rate and long-cycling sodium-ion batteries[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59(40): 17504-17510.
- [7] Grey C P, Tarascon J M. Sustainability and *in situ* monitoring in battery development[J]. Nat. Mater., 2016, 16(1): 45-56.
- [8] Wang Y G, Yi J, Xia Y Y. Recent progress in aqueous lithium-ion batteries[J]. Adv. Energy Mater., 2012, 2(7): 830-840.
- [9] Bin D, Wang F, Tamirat A G, Suo L M, Wang Y G, Wang

- C S, Xia Y Y. Progress in aqueous rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(17): 1703008.
- [10] Peljo P, Girault H H. Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO-LUMO misconception [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(9): 2306-2309.
- [11] Ovshinsky S R, Fetcenko M A, Ross J. A nickel metal hydride battery for electric vehicles[J]. *Science*, 1993, 260(5105): 176-181.
- [12] Suo L M, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X L, Luo C, Wang C S, Xu K. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 938-943
- [13] Suo L M, Borodin O, Wang Y S, Rong X H, Sun W, Fan X L, Xu S Y, Schroeder M A, Cresce A V, Wang F, Yang C Y, Hu Y S, Xu K, Wang C S. "Water-in-salt" electrolyte makes aqueous sodium-ion battery safe, green, and long-lasting[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7(21): 1701189.
- [14] Leonard D P, Wei Z X, Chen G, Du F, Ji X. Water-in-salt electrolyte for potassium-ion batteries[J]. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3(2): 373-374.
- [15] Mende-M T, Li Z J, Salanne M. Computational screening of the physical properties of water-in-salt electrolytes[J]. *Batteries Supercaps*, 2021, 4(4): 646-652.
- [16] Lukatskaya M R, Feldblyum J I, Mackanic D G, Lissel F, Michels D L, Cui Y, Bao Z A. Concentrated mixed cation acetate "water-in-salt" solutions as green and low-cost high voltage electrolytes for aqueous batteries[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11(10): 2876-2883.
- [17] Han J, Zhang H, Varzi A, Passerini S. Fluorine-free water-in-salt electrolyte for green and low-cost aqueous sodium-ion batteries[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(21): 3704-3707.
- [18] Liu Z X, Pang G, Dong S Y, Zhang Y D, Mi C H, Zhang X G. An aqueous rechargeable sodium-magnesium mixed ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-MnO}_2$ system[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 311: 1-7.
- [19] Cai R(蔡然), Yang H W(杨宏伟), He J S(和劲松), Zhu W P(祝万鹏). Research progress on hydrogen bond structure in liquid water via raman spectroscopy[J]. *Environ. Protec. Chem. Ind.(化工环保)*, 2010, 30(6): 492-495.
- [20] Ogata A, Komaba S, Baddour-Hadjean R, Pereira-Ramos J P, Kumagai N. Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery[J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(7): 3084-3093.
- [21] Zhang Y, Hu Y, Li S, et al. Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(22): 9284-9289.
- [22] Xie J, Liang Z, Lu Y C. Molecular crowding electrolytes for high-voltage aqueous batteries [J]. *Nat. Mater.*, 2020, 19(9): 1006-1011.
- [23] Tongraar A, Liedl K R, Rode B M. Born-oppenheimer *ab Initio* QM/MM dynamics simulations of Na^+ and K^+ in water: From structure making to structure breaking effects[J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102(50): 10340-10347.
- [24] Burikov S A, Dolenko T A, Velikotnyi P A, Sugonyaev A V, Fadeev V V. The effect of hydration of ions of inorganic salts on the shape of the Raman stretching band of water[J]. *Opt. Spectrosc.*, 2005, 98(2): 235-239.
- [25] Reber D, Figi R, Kühnel R S, Battaglia C. Stability of aqueous electrolytes based on LiFSI and NaFSI[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 321: 134644.
- [26] Zhang W Y, Jin H X, Du Y Q, Zhang Y J, Wang Z H, Zhang J X. Hierarchical lamellar-structured MnO_2 @graphene for high performance Li, Na and K ion batteries[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(40): 12481-61248.
- [27] Niu L Y, Yan L J, Lu Z W, Gong Y Y, Chen T Q, Li C, Liu X J, Xu S Q. Tuning electronic structure of $\delta\text{-MnO}_2$ by the alkali-ion (K, Na, Li) associated manganese vacancies for high-rate supercapacitors[J]. *J. Energy Chem.*, 2021, 56: 245-258.

Acetate Solutions with 3.9 V Electrochemical Stability Window as an Electrolyte for Low-Cost and High-Performance Aqueous Sodium-Ion Batteries

Dao-Yun Lan, Xiao-Feng Qu, Yu-Ting Tang, Li-Ying Liu, Jun Liu*
(*Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China*)

Abstract: Low-cost and high-safety aqueous sodium-ion batteries have received widespread attention in the field of large-scale energy storage, but the narrow electrochemical stability window (1.23 V) of water limits the energy density of aqueous sodium-ion batteries. The “water-in-salt” strategy which uses the interaction between cations and water molecules in the solution can inhibit water decomposition and broaden the electrochemical stability window of water. In this work, two types of low-cost salts, namely, ammonium acetate ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$) and sodium acetate (NaCH_3COOH), were used to configure a mixed aqueous electrolyte for aqueous sodium-ion batteries. The solution consisted of $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ and $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCH_3COOH , used as an aqueous electrolyte, exhibited a wide electrochemical stability window of 3.9 V and high ionic conductivity of $28.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. The composite of layered manganese dioxide and multi-wall carbon nanotubes (MnO_2/CNTs) was used as a positive electrode material, while the carbon-coated $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ with NASICON structure was used as a negative electrode material. Both of these electrode materials had excellent electrochemical performances in the aqueous electrolyte. A full cell achieved an average working voltage of about 1.3 V and a discharge capacity of $74.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. This aqueous sodium-ion battery displayed excellent cycling stability with negligible capacity losses (0.062% per cycle) for 500 cycles. The safe and environmentally friendly aqueous acetate electrolyte, with a wide electrochemical stability window, showed the potential to be matched with positive materials having higher potential and negative materials having lower potential for further improving the voltage of aqueous sodium-ion batteries and promoting the development of aqueous batteries for large-scale energy storage technology.

Key words: sodium ion battery; aqueous electrolyte; ammonium acetate; water-in-salt