

2017-08-25

Electrochemical Performance of Sodium Difluoro(oxalato)borate as the Additive of Non-aqueous Electrolytes for Sodium-ion Batteries

Ding ZHANG

Qin Zhu

Ying WANG

Cheng-long ZHAO

Shi-bin LIU

Shou-dong XU

College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi Province, 030024, P. R. China; xushoudong@tyut.edu.cn

Recommended Citation

Ding ZHANG, Qin Zhu, Ying WANG, Cheng-long ZHAO, Shi-bin LIU, Shou-dong XU. Electrochemical Performance of Sodium Difluoro(oxalato)borate as the Additive of Non-aqueous Electrolytes for Sodium-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(4): 473-479.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160703

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss4/12>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160703

Artical ID:1006-3471(2017)04-0473-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(4): 473-479

Http://electrochem.xmu.edu.cn

二氟草酸硼酸钠作为钠离子电池非水电解液 添加剂的电化学性能

张 鼎¹, 朱 芹¹, 王 璜², 赵成龙², 刘世斌¹, 徐守冬^{1*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 山东玉皇新能源科技有限公司, 山东 菏泽 274000)

摘要: 引入电解液添加剂是提升钠离子二次电池电化学性能的重要途径. 本文制备了二氟草酸硼酸钠 (NaDFOB), 并作为 NaClO₄/碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸丙烯酯 (PC) (EC:PC 体积比为 1:1) 非水电解液的添加剂, 分别考察了其加入量对于电导率特性、电化学氧化分解电压的影响, 以及应用于 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 半电池的电化学性能. 结果表明, NaDFOB 作为添加剂时对于 NaClO₄/EC/PC 电解液电导率提升不明显, 但显著提升了电解液的氧化分解电压; 以添加 0.025 mol·L⁻¹ NaDFOB 的电解液应用于 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 半电池时, 首周不可逆比容量由 22 mAh·g⁻¹ 下降到 9 mAh·g⁻¹, 同时 0.2C 倍率下循环 200 周容量保持率由 44.4% 提升到 89.5%, 平均每周容量衰减为 0.06 mAh·g⁻¹. 因此, NaDFOB 可以作为钠离子电池非水电解液的一种有效添加剂.

关键词: 钠离子电池; 非水电解液; 电解液添加剂; 二氟草酸硼酸钠; 镍锰酸钠

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池的广泛应用使锂的需求量急剧增加, 但锂是稀有金属, 生产和回收技术也不够成熟, 构成了未来规模化应用的短板, 因此开发新的高性能二次电池体系显得尤为重要. 钠与锂都处于第 I 周期, 在价态、反应活性等方面具有相似的特性, 同时钠在地壳中含量丰富, 且易于生产和回收, 因此用钠代替锂构造的钠离子电池潜在经济效益和环境效益较高^[1-4].

基于非水电解液的钠离子二次电池的工作机理类似于锂离子电池, 充放电过程中钠离子在正负极可逆的嵌入脱出. 其中电解液是钠离子传输的载体, 同时是电极过程中活性材料发生可逆反应的媒介, 其电化学性能与电池的比容量和循环性能有密切联系^[5-6]. 目前, 应用的钠离子电池非水电解液主要是 NaPF₆ 和 NaClO₄ 的碳酸酯溶液, 其中 EC/PC (碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯, 体积比 1:1) 溶剂制备的电解液具有良好的电化学稳定性和对钠金属化学稳定性, 已获得广泛的认可和应用^[7-8]. 对于电解质盐, NaClO₄ 由于价格相对低廉、纯度较高, 容易获取, 成为众多科学研究中应用最广泛

的电解质盐. 基于高氯酸钠的碳酸酯电解液优点是室温离子电导率高, 与硬碳负极材料的相容性好^[7, 9-10]. 然而, 当基于 NaClO₄ 或 NaPF₆ 的电解液应用于支持氧化物正极材料 (如层状氧化物正极 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 或隧道结构正极材料 Na_{0.44}MnO₂) 工作时, 充电过程在高电压区域 (大于 3.5 V) 具有明显的氧化现象, 特别是在首次充放电过程中有显著的不可逆容量^[11-12]. Komaba 等提出, 其原因在于这种碳酸酯基电解液不能够良好地钝化钠电极表面, 可溶性的负极还原产物迁移到正极参与了氧化分解过程, 成为正极反应的副反应, 严重影响了电池循环性能^[13].

通过正极材料掺杂或电解液优化的方式能够显著提高氧化物正极材料在电池中的循环寿命. Yuan 等利用 Al³⁺ 部分取代 Co³⁺ 制备了层状正极材料 Na_{0.67}[Mn_{0.65}Ni_{0.15}Co_{0.15}Al_{0.05}]O₂, 与基体材料相比, 初始比容量下降约 10%, 但 50 周内容量保持率显著提高到 95.4%^[14]. Yu 等以 Ti⁴⁺ 完全取代 O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 结构中的 Mn⁴⁺, 制备得到的 O3-NaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₂ 正极材料在 2.0 ~ 4.0 V 电压区间

收稿日期: 2016-07-08, 修订日期: 2016-08-25 * 通讯作者, Tel: (86-351)6010122, E-mail: xushoudong@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No.21506141) 及山西省自然科学基金项目 (No.2015021131, No.201601021040) 资助

内展示出约 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量^[5]. 相比之下, 锂离子电池的相关研究已证实, 通过引入适当的电解液添加剂, 可以显著提升二次电池的循环性能^[6]. 但对于钠离子二次电池, 现阶段公认有效的电解液添加剂只有氟代碳酸乙烯酯(FEC)^[16-18], 研究不同的电解液添加剂是一种客观需要. Chen 等最近报道, 以二氟草酸硼酸钠 NaDFOB 作为为电解质盐, NaDFOB/EC/PC 电解液相校 NaPF₆/EC/PC 和 NaClO₄/EC/PC 电解液对于 Na_{0.44}MnO₂ 正极材料可获得更优异的循环性能^[19]. 但迄今为止, 这种电化学增强的机理并不明确, 也没有将其作为钠离子电解液添加剂的报道.

本文制备了二氟草酸硼酸钠(NaDFOB), 将其作为添加剂加入到非水电解液 NaClO₄/EC/PC 中, 考察了 NaDFOB 对于离子电导率和电化学氧化转变电压的影响, 同时使用恒流充放电测试、CV、阻抗测试及倍率测试等电化学测试方法, 研究了 NaDFOB 添加剂对 Na|NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 半电池容量和循环性能的影响.

1 实验

1.1 电解液的配制

按参考文献^[20]的工艺流程制备 NaDFOB. 将所得 NaDFOB 溶解到乙腈/乙醚混合溶液中重结晶两次, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥 48 h 后, 迅速转移到手套箱中密封保存备用. 用于红外光谱测试的参考样品二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)为电池级锂盐, 购买自苏州佛赛新材料公司, 纯度 99.8%.

钠离子电池电解液的配制在充满高纯氩气的手套箱(水含量 $< 0.5 \text{ ppm}$, 氧含量 $< 0.5 \text{ ppm}$)中进行. 称取适量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄/EC/PC(EC:PC 体积比 1:1, 简称为 CEP)电解液(张家港国泰华荣)于棕色样品瓶中, 向其中分别加入一定量的 NaDFOB, 配制含有 0.025、0.050、0.100、0.200 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB 添加剂的电解液(分别记为 0025BCEP、0050BCEP、0100BCEP、0200BCEP).

离子电导率测试利用上海雷磁公司的 DDS-307 型电导率仪完成, 测试环境温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. 使用 AKF-2013 型 Karl-Fisher 水分测定仪(上海禾工公司, 样品测定精度为 $3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)测定电解液中水分含量, 未添加 NaDFOB 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄/EC/PC 水分含量典型值为 50 ppm, 加入 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaDFOB 电解液的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄/EC/PC 水分含量典型值为 35 ppm.

1.2 电池的组装及材料测试

镍锰酸钠(O3 构型 NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂)的制备是利用计量比的碳酸锰(阿拉丁, 分析纯, 99%纯度), 氢氧化镍(阿拉丁, 分析纯, 98%纯度)与过量 3%的碳酸钠(阿拉丁, 分析纯, 98%纯度)在玛瑙研钵中均匀研磨后, 转移到马弗炉内于 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温反应 18 h, 并自然冷却至室温得到黑色粉末. 将镍锰酸钠、导电炭黑 Super P(电池级, 瑞士特密高)和粘结剂 PVDF(8%)(苏威)按质量比 8:1:1 混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)后, 搅拌均匀, 涂布在铝箔上, $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 后制成极片, 放置在手套箱中备用. 对电极为自制圆形 Na 片, 采用玻璃纤维隔膜, 在手套箱中组装成 2032 型纽扣式电池.

NaDFOB 样品以及 O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 样品的 XRD 测试是在 Bruker D2 Phasor 上进行的, 扫描范围为 10° 到 90° , 扫描速率为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长设置为 0.02° . 对于 NaDFOB, 利用特制的气密性样品架装载样品以避免测试过程中样品吸收水分发生变质. NaDFOB 的 FTIR 测试在岛津 8400 光谱仪上进行, 光谱仪整体置于氩气保护的手套箱中以避免水分和二氧化碳的干扰. 测试波数范围 $650 \sim 2250 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} . 使用日立公司的 S4300 型扫描电镜观测分析 O3-NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 的表面形貌, 测试样品经喷金处理.

使用 CHI660E 电化学工作站采用线性扫描伏安法测试有无 NaDFOB 的电解液的电化学窗口, 扫描范围从开路电压(OCP)到 5.5 V , 扫描速率 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 使用武汉蓝电 LANHE 测试系统(CT2001A)进行恒流充放电测试, 充放电电压范围为 $2.0 \text{ V} \sim 3.8 \text{ V}$, 在 0.2C 倍率下对有 NaDFOB 添加剂和无 NaDFOB 添加剂的 Na|NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 电池进行了充放电容量和循环性能测试. 使用 CHI1000C 电化学工作站进行循环伏安测试, 扫速为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 新制备的实验电池在 0.1C 条件下循环 3 次后, 在 3.8 V 开路电压下, 使用 CHI660E 电化学工作站测试电池的 EIS 图谱, 振幅为 5 mV , 频率范围为 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$.

2 结果与讨论

本文所制备的 NaDFOB 的 XRD 谱图如图 1A 所示. Chen 等最近报告了 NaDFOB 的制备及其晶体结构^[9], 本工作测得的 XRD 谱图与其保持一致, 无明显杂相峰, 表明所制备的 NaDFOB 是结晶良好、纯度较高的有机固体. NaDFOB 晶体结构示意图

图如图 1A 中插图所示,其中钠离子与草酸根的双羰基和两个与硼连接的氟基团发生络合作用. 图 1B 给出所制备 NaDFOB 的红外光谱图,主要吸收峰的振动类型在图上标出. 由于具有相同的阴离子,NaDFOB 的红外光谱与 LiDFOB 的相比表现出类似的光谱吸收峰,但略有变化. 与硼原子络合的草酸根 $O=C-C=O$ 的面外和面内摇摆振动在 NaDFOB 中的吸收峰波数分别在 1786 cm^{-1} 和 1811 cm^{-1} , 而在 LiDFOB 中表现在 1770 cm^{-1} 和 1813 cm^{-1} . 加入不同质量 NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液的离子电导率如图 1C 所示. 可以看到,随着 NaDFOB 加入量的提升,电解液的室温离子电导率呈缓慢提升,这是由于 NaDFOB 在溶液中发生电离,提升了载流子浓度. 不同电解液的线性扫描曲线对比图如图 1D 所示. 可见,加入 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaDFOB 即观察到电解液氧化转变电压由 4.6 V 提高到 4.85 V ,其机理可能是 DFOB 阴离子发生部分分解从而钝化不锈钢电极表面,相

应会提升电解液的氧化稳定性^[21]. 此外,加入 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 的电解液与加入 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 的电解液氧化转变电压基本相同,而且进一步提升 NaDFOB 浓度至 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $0.200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 只是略微提高了氧化转变电压. 因此,后文中 NaDFOB 作为添加剂应用到 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液中时浓度选择为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

图 2A 与 2B 分别给出所制备的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料的表面形貌照片和 XRD 衍射谱. 可以清晰地观测到所制备的正极材料是形状为不规则圆形薄片的颗粒,直径约 $2\text{ }\mu\text{m}$,层厚度约 400 nm . 对于 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 XRD 谱图按层状 NaFeO_2 结构进行精修后给出其晶胞参数为 $a = b = 2.957\text{ \AA}$, $c = 15.986\text{ \AA}$,与文献值差异在 2% 以内^[13]. 精修结果的 R_{wp} 值为 5.8%,表明精修过程中理论晶体结构与实际数据相符程度很高.

图 3A 和 3B 给出基于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 和加入 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 两种电解

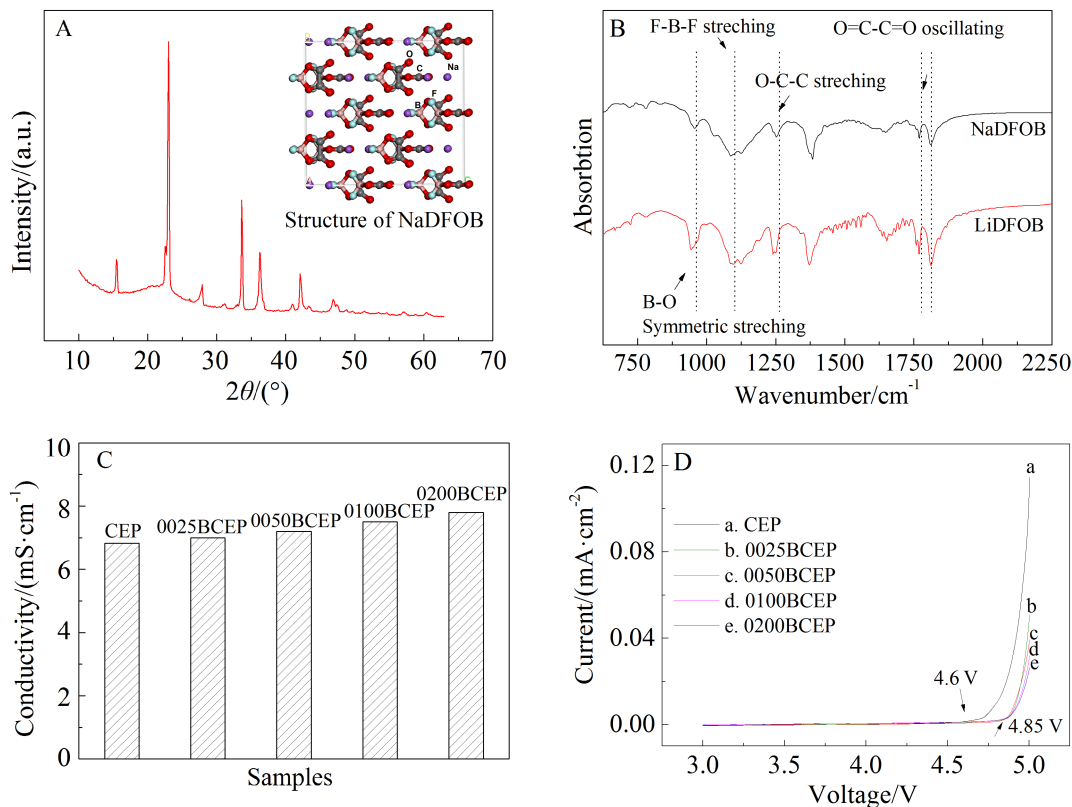


图 1 所制备二氟草酸硼酸钠的 XRD 谱图(A)和红外谱图(B),不同浓度二氟草酸硼酸钠电解液的离子电导率图(C),以及不同含量二氟草酸硼酸钠电解液的电化学线性扫描曲线(D)

Fig. 1 XRD pattern (A) and FTIR spectra (B) of the as-prepared NaDFOB, room temperature ionic conductivities of the $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ electrolytes containing different NaDFOB concentrations (C), and Linear CV curves of different NaDFOB contained electrolytes (D)

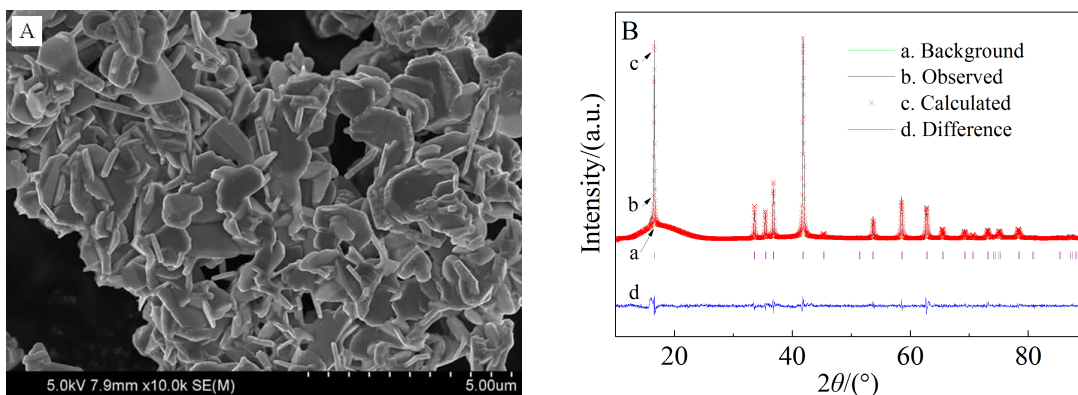


图 2 所制备 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的表面形貌照片(A)和所制备 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的 XRD 谱图(B)

Fig. 2 Surface morphology (A) and rietveld refinement XRD pattern (B) of the as-prepared $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 半电池在 0.2C 倍率下,首周、第 50 周、第 100 周以及第 200 周的充放电曲线,图 3C 给出相应的循环性能曲线. 对于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 首周充电比容量为 $126.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的放电比容量为 $104.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 不可逆比容量约 $22 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相比之下, 对于加入 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 的电解液, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的首次充电比容量 $118.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的放电比容量为 $109.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 不可逆比容量显著降低. 循环 50 周后, 基于两种电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 放电比容量分别为 $101.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $111.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 循环 100 周后, 基于两种电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 放电比容量分别为 $87.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $109.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 相比之下, 循环 200 周后, 基于两种电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 放电比容量分别为 $46.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $98.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的容量保持率分别为 44.4% 和 89.5%. 对于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在循环过程中容量衰减呈不断增大趋势, 而加入 NaDFOB 显著抑制了正极材料 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的容量衰减.

添加 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 的电解液时, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 以 0.2C 循环 200 周时容量衰减为 $11.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均每周容量衰减仅为 $0.06 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 相比之下, Yabuuchi 等^[17]以添加 2wt% FEC 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4/PC 为电解液时, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在 0.05C 倍率、2.0 ~ 3.8 V 电压区间循环 10 周, 每周的容量衰减为 $0.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Zheng 等^[22]制备的掺杂型正极材料 $\text{NaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 同样利用添加 2wt% FEC 的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4/PC 为电解液, 0.1C 倍率、2.0 ~ 4.2 V 下循环 100 周时,

每周的容量衰减为 $0.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 而 Li 等^[12]制备的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 以 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}$ 为电解液时, 0.1C 倍率、1.9 ~ 3.8 V 电压区间循环 20 周时每周容量衰减约 $1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 可见, 添加适量 NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 的电解液对于 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料确实获得了优异的循环性能, NaDFOB 是一种有效的钠离子电池电解液添加剂.

图 4A 为含与不含 NaDFOB 添加剂的 $\text{Na}[\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2]$ 半电池在 2.0 ~ 3.8 V 电压范围下、扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线, 其中电极片质量相同或相近. 从图中可以看出, 基于两种电解液的电池均从 2.6 V 左右开始出现氧化峰, 但还原峰电压位置有较大差异. 对于有添加剂的电池而言, 其氧化峰处对应的电流密度为 $0.085 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 还原峰处对应的电流为 $0.08 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; 而无添加剂的电池的氧化峰处对应的电流为 $0.082 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, 还原峰处对应的电流为 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; 氧化还原峰对应的电流之差分别为 $0.003 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.032 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; 有添加剂的电解液的氧化还原峰电流之差小于无添加剂的电解液的氧化还原峰电流之差, 说明在有添加剂的电解液下电极的脱钠/嵌钠电极反应有更好的可逆性, 与图 3 中给出的更高的首次充放电效率保持一致.

图 4B 给出添加与未添加 NaDFOB 添加剂电解液组装的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 半电池在 0.1C 下循环 3 次后测的交流阻抗对比图. 从图中可以观察到, 中频区半圆对应界面膜阻抗^[23], 含 NaDFOB 添加剂电池的界面膜阻抗要显著大于不含 NaDFOB 添加剂电池的界面阻抗, 其原因可能是 NaDFOB 参与了界面 SEI 膜的形成, 导致界面膜阻抗的增大, 机

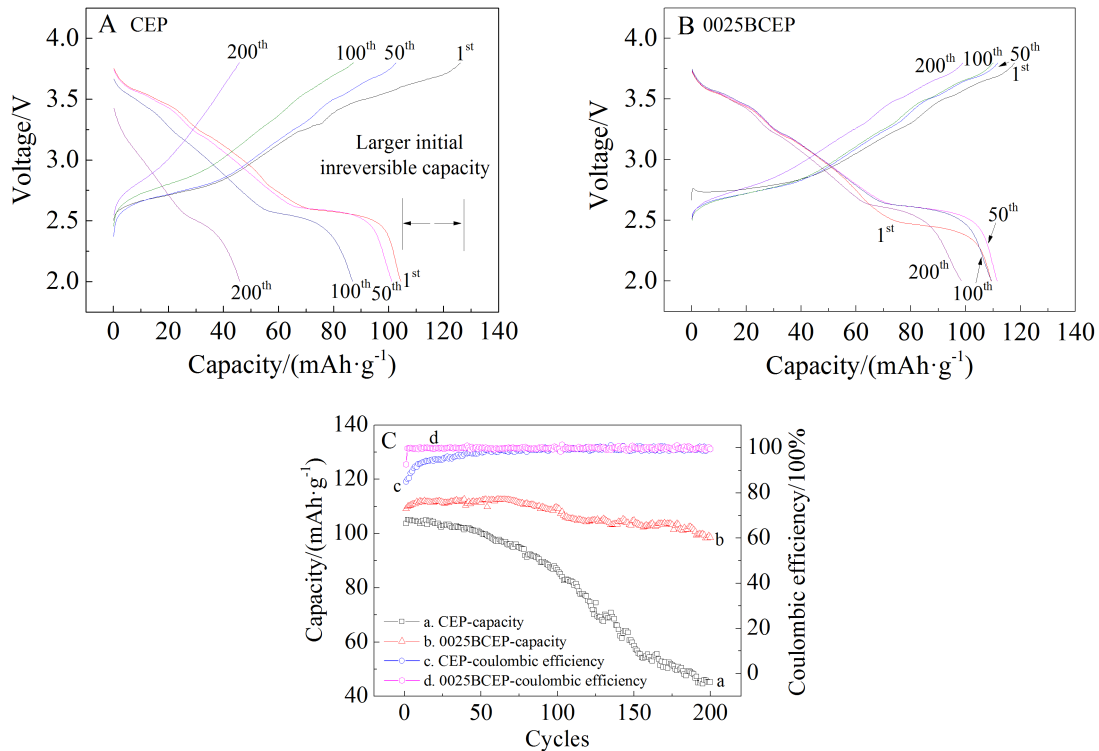


图 3 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 半电池的充放电曲线(A), 添加 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaDFOB}$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 半电池的充放电曲线(B), 以及不同电解液的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 半电池的循环性能曲线(C)

Fig. 3 The charge-discharge curves for the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ half cells supported by the $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ electrolyte (A), the $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ electrolyte containing $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaDFOB}$ (B), and the cycling profiles of the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ half cells supported by different electrolytes (C)

理如图 4B 中内插图所示. 加入 NaDFOB 作为添加剂的电解液, 在充电过程中具有更高的氧化转变电压, 电解液自身在正极 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表面的分解得到抑制, 因此首次“充电比容量”测得值减少, 同时放电过程中由于负极表面成膜的原因, 副反应降低, 从而给出更高的放电比容量. 相比之下, $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液由于不能良好的钝化钠电极表面, 其可溶性产物应当在充电过程时在正极 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 有比较严重的分解现象, Komaba 等基于 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电池的测试结果也证实初始效率较低^[13]. 随着循环的进行, $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液中负极可溶性产物迁移到正极表面的反应产物将部分钝化正极, 同时负极表面的钝化膜也不断增厚, 相应地会降低副反应, 导致库仑效率的逐步提升, 但电池容量衰减仍然比较严重.

EIS 是在充电态测得结果, 正极与电解液之间的电荷转移阻抗对应的半圆不明显, 阻抗谱上的中频区阻抗主要反映钠电极与电解液之间的界面

阻抗. 测试结果证实, NaDFOB 的加入确实导致此界面阻抗的增大. 但另一方面, 钠负极表面没有良好钝化时始终可能发生明显的副反应, 通常描述为负极钠金属不断与电解液发生化学或电化学反应, 生产部分可溶性的钝化产物, 钝化产物在正负极之间的迁移或进一步参与表面氧化、还原反应成为电极反应之外的副反应. CV 曲线反映了实验电池内部电极反应与化学反应共同影响下的材料可逆性, 一方面副反应的存在主要导致了不可逆和极化的产生, 另一方面, 化学反应的存在可能活化了表面, 表观界面阻抗较低, 但是无助于获得稳定的可逆循环特性. 由于电池界面钝化反应, 过量的 NaDFOB 会导致显著的界面阻抗的增大, 反而不利于可逆容量的发挥, 采取适宜含量的 NaDFOB 作为添加剂制备电解液是可行的方案. 需要指出的是, 当前应用于钠离子电池电解液的添加剂一般是氟化碳酸乙烯酯 FEC. 与 FEC 相比, NaDFOB 可能通过阴离子的氧化和还原反应参与

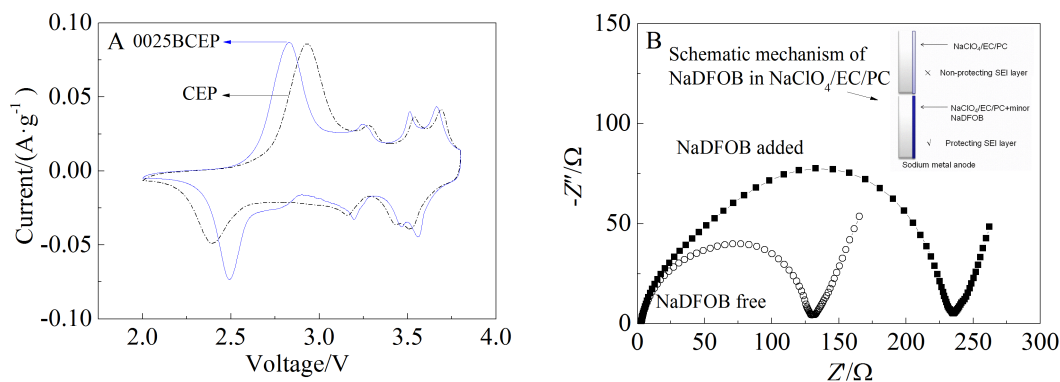


图 4 A. 不同电解液中 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电池的循环伏安曲线, 扫描速率 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. 以 0.1C 倍率循环 3 周后在 3.8 V 测得不同电解液中 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电池的交流阻抗谱图

Fig. 4 A. CV curves for the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cells adopting different electrolytes with a scan rate of $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; B. EIS patterns for the $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cells adopting different electrolytes, tested at 3.8 V after the initial 3 cycles at 0.1C rate

了正负极界面的钝化过程, 同时对于微量环境水分的影响呈更好的惰性^[24-25]. 对于 NaDFOB 作为添加剂时, 对于正负极/电解液界面钝化的反应产物和机理的研究正在进行.

3 结 论

在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液 (EC:PC 体积比为 1:1) 添加适量 NaDFOB 后, 电解液的电化学氧化稳定性显著增强, 同时对于离子电导率有所提高. 典型氧化物正极材料 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在添加 NaDFOB 的 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液中表现出更高的可逆比容量和库仑效率, 其原因在于 NaDFOB 作为添加剂的电解液氧化稳定性提高, 同时实验电池界面阻抗的增加证实 NaDFOB 参与电池界面钝化, 因此抑制了电解液导致的副反应, 在电极过程中获得更高的可逆性. 综合来看, NaDFOB 可以作为钠离子二次电池非水电解液的一种高性能添加剂, 关于其钝化机制以及对于电极材料长期循环性能的影响的研究正在进行.

参考文献(References):

- [1] Pan H L, Hu Y S, Chen L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2338-2360.
- [2] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [3] Li H(李慧), Wu C(吴川), Wu F(吴锋), et al. Sodium ion battery: A promising energy-storage candidate for supporting renewable electricity[J]. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2014, 72(1): 21-29.
- [4] Fang Z(方铮), Cao Y L(曹余良), Hu Y S(胡勇胜), et al. Economic analysis for room-temperature sodium-ion battery technologies[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2016, 5(2): 149-158.
- [5] Hong S Y, Kim Y, Park Y, et al. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 2067-2081.
- [6] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11503-11618.
- [7] Ponrouch A, Marchante E, Courty M, et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8572-8583.
- [8] Jang J Y, Kim H, Lee Y, et al. Cyclic carbonate based-electrolytes enhancing the electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 44: 74-77.
- [9] Zhou X S, Guo Y G. Highly disordered carbon as a superior anode material for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(1): 83-86.
- [10] Zhang J F(张京飞), Lu J(陆静), Yang X Y(杨晓宇), et al. Synthesis of porous carbon nanosheets and its application in sodium-ion battery[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(6): 548-553.
- [11] Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, et al. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(11): 4165-4168.
- [12] Li X, Wu D, Zhou Y N, et al. O3-type $\text{Na}(\text{Mn}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25})\text{O}_2$: A quaternary layered cathode compound for rechargeable Na-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 49: 51-54.

- [13] Komaba S, Yabuuchi N, Nakayama T, et al. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(11): 6211-6220.
- [14] Yuan D D, Wang Y X, Cao Y L, et al. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8585-8591.
- [15] Yu H, Guo S, Zhu Y, et al. Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(4): 457-459.
- [16] Komaba S, Murata W, Ishikawa T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3859-3867.
- [17] Yabuuchi N, Yano M, Yoshida H, et al. Synthesis and electrode performance of O3-Type $\text{NaFeO}_2\text{-NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ solid solution for rechargeable sodium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(5): A3131-A3137.
- [18] Talaie E, Duffort V, Smith H L, et al. Structure of the high voltage phase of layered $\text{P2-Na}_{2/3-z}[\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}]\text{O}_2$ and the positive effect of Ni substitution on its stability[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2512-2523.
- [19] Chen J, Huang Z, Wang C, et al. Sodium-difluoro(oxalato)borate (NaDFOB): A new electrolyte salt for Na-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(48): 9809-9812.
- [20] 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]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237: 104-111.
- [21] Erickson E M, Markevich E, Salitra G, et al. Review-development of advanced rechargeable batteries: A continuous challenge in the choice of suitable electrolyte solutions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(14): A2424-A2438.
- [22] Zheng S Y, Zhong G M, McDonald M J, et al. Exploring the working mechanism of Li^+ in O3-type $\text{NaNi}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ cathode materials for rechargeable Na-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 9054-9062.
- [23] Xu S D (徐守冬), Zhuang Q C (庄全超), Shi Y L (史月丽), et al. Electrochemical impedance spectra of intercalation compound electrodes: models and theoretical simulations[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2011, 27(10): 2353-2359.
- [24] Zhang S S. A unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(9): 1423-1428.
- [25] Chen Z H, Liu J, Amine K. Lithium difluoro(oxalato)borate as salt for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2007, 10(3): A45-A47.

Electrochemical Performance of Sodium Difluoro(oxalato)borate as the Additive of Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries

ZHANG Ding¹, Zhu Qin¹, WANG Ying², ZHAO Cheng-long², LIU Shi-bin¹, XU Shou-dong^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan, Shanxi Province, 030024, China; 2. Shandong Yuhuang New Energy Technology Co. Ltd.

Heze 274000, Shandong Province, China)

Abstract: Sodium ion battery has attracted worldwide and intensive attention recently, while the adoption of electrolyte additives has been considered as one effective strategy to promote the cell performance. Within this work sodium difluoro(oxalato)borate (NaDFOB) was prepared and adopted as an additive for the general non-aqueous electrolyte formula of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ (Vol:Vol = 1:1), and the effects of the additive concentration on ionic conductivity and oxidation decomposition voltage were investigated in detail. In addition, the cell performance evaluated by $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as the cathode was also studied. It reveals that the addition of NaDFOB into the $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ electrolyte resulted in the significantly increased oxidation decomposition voltages from 4.6 V to 4.85 V, in spite of the slightly increased ionic conductivity, attributed to extra dissociated sodium salt NaDFOB . When the $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaDFOB}$ added electrolyte was used to support the operation of $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode, the initial irreversible capacity decreased from $22 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ to $9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacity retention upon 200 cycles at 0.2C-rate increased from 44.4% to 89.5%, with an average capacity fade of $0.06 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ per cycle. Therefore, the NaDFOB was proved to be an effective electrolyte additive for non-aqueous sodium ion batteries.

Key words: sodium-ion batteries; non-aqueous electrolyte; electrolyte additive; NaDFOB ; $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$