

碳酸酯类溶剂对钠离子电池硬碳负极 电化学性能的影响机制

陶睿敏, 李添奕, 茹梦令, 陈爽, 崔永莉

(中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221000)

摘要 针对钠离子电池硬碳(HC)负极, 设计以六氟磷酸钠(NaPF_6)为钠盐, 在碳酸乙烯酯(EC)基溶剂中添加碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二甲酯(DMC)作为混合溶剂的电解液, 探究了不同溶剂协同组合对HC负极电化学性能的影响. 采用分子动力学(MD)模拟分析了电解液溶剂化结构和钠离子在电解液中的扩散系数; 通过电导率、充放电、循环性能和倍率性能等测试对比分析了HC负极在EC基电解液中的电化学性能, 并通过循环伏安(CV)、恒电流间歇滴定技术(GITT)及电化学阻抗谱(EIS)分析钠离子存储动力学行为, 并通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X射线光电子能谱(XPS)等对硬碳表面形貌和成分进行分析. 结果表明, DMC和PC协同作用可以显著提高电解液的离子电导率和钠离子扩散速率、优化溶剂化结构, 减少有机副产物并增加阴离子配位, 促进固体电解质界面(SEI)膜中无机物的生成, 有效降低SEI膜阻抗和电荷传递阻抗, 同时提高钠离子在HC中的扩散系数, 使HC负极在1 mol/L NaPF_6 -EC/PC/DMC电解液中具有相对优异的倍率性能和充放电循环性能, 在50 mA/g电流密度下初始容量为362.0 mA·h/g, 循环50次后, 容量衰减至353.4 mA·h/g, 容量保持率为97.6%. 因此, EC/PC/DMC混合溶剂是钠离子电池HC负极最具有应用前景的溶剂之一.

关键词 钠离子电池; 电解液; 溶剂; 电化学性能; 硬碳负极

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250294

Influence Mechanism of Carbonate Solvents on the Electrochemical Performance of Hard Carbon Anodes in Sodium-ion Batteries

TAO Ruimin, LI Tianyi, RU Mengling, CHEN Shuang, CUI Yongli*

(College of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China)

Abstract In this article, the electrolytes of mixed solvents for the hard carbon (HC) negative of sodium-ion batteries were designed, using sodium hexafluorophosphate (NaPF_6) as the sodium salt and adding propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC) in an ethylene carbonate (EC) based solvent. The effect and mechanism of different solvent synergistic combinations on the electrochemical performance of HC negative were explored. The sodium solvation structure and the diffusion coefficient of sodium ions in the electrolyte were analyzed by molecular dynamics simulation (MD). The electrochemical performance of HC negative electrode in EC based electrolyte was compared and analyzed through conductivity tests, charge-discharge tests, cycling performance tests, and rate capability tests. The kinetic behavior of sodium ions storage was also analyzed by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic intermittent titration technique (GITT), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface morphology and composition

收稿日期: 2025-10-15. 网络首发日期: 2025-11-19.

联系人简介: 崔永莉, 女, 博士, 副教授, 主要从事新能源材料方面的研究. E-mail: cuiyongli@cumt.edu.cn

基金项目: 中国矿业大学国家级重点支持大学生创新训练计划项目(批准号: S202510290276)和中国矿业大学大型仪器设备开放共享基金(批准号: DYGX-2025-62)资助.

Supported by the China University of Mining and Technology's National Key Support Program for Undergraduate Innovation Training Project (No. S202510290276) and the Open Sharing Fund for the Large-scale Instruments and Equipments of China University of Mining and Technology (No. DYGX-2025-62).

of HC anodes before and after cycling were made by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and so on. As a result, the synergistic effect of DMC and PC can significantly improve the ionic conductivity of the electrolyte and diffusion coefficient of sodium ions in electrolyte, optimize the solvation structure, reduce organic by-products and increase anion coordination, promote the generation of inorganic substances in the solid electrolyte interface (SEI) film, effectively reduce the SEI film impedance and charge transfer impedance, and improve the diffusion coefficient of sodium ions in HC. Therefore, the HC anode achieves 362.0 mA·h/g initial capacity, in the 1 mol/L NaPF₆-EC/PC/DMC electrolyte at 50 mA/g, and the capacity decays to 353.4 mA·h/g with a capacity retention rate of 97.6% after 50 cycles demonstrating superior rate capability and cycling performance. Thereby, EC/PC/DMC mixed solvents are one of the most promising solvents for the HC anode of sodium ion batteries.

Keywords Sodium ion battery; Electrolyte; Solvent; Electrochemical performance; Hard carbon anode

钠离子电池因其原料储量丰富、成本优势显著、优异的安全性以及相似的电化学行为等特点, 被公认为是最具潜力替代锂离子电池的下一代储能技术之一^[1]. 近10年来对钠离子电池正极材料的研发越来越多, 适合商业化的正极种类也在逐步增加, 如聚阴离子材料、层状氧化物、普鲁士蓝类似物等^[2-4], 而寻找具有成本低廉、高可逆容量和高结构稳定性的负极材料仍然是钠离子电池发展的障碍^[5-7]. 与锂离子半径(0.076 nm)相比, 钠离子的半径(0.102 nm)较大, 会导致钠离子在嵌入/脱出过程中引起石墨负极结构不稳, 导致其比容量低、循环稳定性差, 同时钠离子在石墨中扩散速率较慢, 影响电池倍率性能, 此外, 钠金属与石墨间会发生副反应, 导致界面问题和电极极化, 进一步影响电池性能. 硬碳(HC)因较大的层间距、发达的多孔结构、丰富的缺陷位点及表面官能团, 为钠离子的嵌入提供了大量活性位点, 从而赋予HC优异的钠存储性能^[8-10], 是钠离子电池最具有商业化前景的负极候选.

相较于HC负极材料不断改性提高, 越来越多的研究表明, 新型电解液设计对提升HC负极电化学性能具有更显著的作用. 优化电解液设计对促进稳定和高性能的钠离子电池HC负极的发展非常重要. 目前, 钠离子电池的有机电解液主要有酯类和醚类两种. 醚类电解液抗氧化能力较差, 电压超过4.0 V时会发生氧化分解, 很难形成稳定的电极/电解液界面膜(SEI), 醚类电解液的易燃性和低闪点也会让电池在高温下失控, 此外, 醚类溶剂与钠离子配位需要较高的脱溶剂化能, 导致钠离子嵌入碳负极困难, 而且醚类溶剂的成本很高, 这些都是醚类电解液不能商业化的原因^[11]. 而酯类电解液凭借其高介电特性、宽泛的电化学稳定窗口和离子传输能力被广泛研究^[12], 但是不同的酯类溶剂对钠离子电池HC负极的电化学反应机制仍需进一步探究. Zhang等^[13]研究发现, 由于环状碳酸酯溶剂和链状碳酸酯溶剂作为单独的溶剂无法充分保证电极材料的高性能输出, 因此, 环状碳酸酯溶剂[如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)]通常与链状碳酸酯溶剂[如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)等]混合, 以提高电解液的离子电导率和电化学稳定性. 合理的溶剂比例设计可以在黏度和介电常数之间取得平衡, 从而优化电池的整体性能. EC因其高介电常数和高稳定性, 能有效地溶解钠盐, 是目前商品化商业有机电解液的主溶剂^[12,14].

基于此, 针对钠离子电池HC负极, 本文选择3种不同的酯类溶剂(EC, PC, DMC)进行混合, 选取能在HC负极上具有稳定循环性能、在溶剂中具有很好溶解性且价格低廉的NaPF₆为钠盐, 配制3种体系的电解液[1 mol/L NaPF₆-EC/PC(体积比为1:1), 1 mol/L NaPF₆-EC/DMC(体积比为1:1)和1 mol/L NaPF₆-EC/PC/DMC(体积比为1:1:1)], 研究了不同溶剂协同组合对HC负极电化学性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六氟磷酸钠(NaPF₆, 纯度≥99.95)、碳酸乙烯酯(EC, 分析纯)、碳酸丙烯酯(PC, 分析纯)、碳酸二甲酯(DMC, 分析纯)、乙炔黑(纯度≥99.5)和羧甲基纤维素(CMC, 分析纯), 苏州多多化学试剂公司;

铜箔(Cu, 纯度 ≥ 99.99)和金属钠片(Na, 纯度 ≥ 99.5), 上海阿拉丁试剂公司; 玻璃纤维隔膜(GF/C), 捷威动力江苏有限公司; 扣式电池壳(2032)和弹片垫片, 无锡永兴机械模具公司.

Hitachi Regulus 8100型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; Tecnao G2 F20型高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 美国飞显科技公司; D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; LabRam HR Evolution型激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman), 法国HORIBA科学仪器事业部; Nicolet Nexus 470型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国热电尼高力公司; Thermo ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; CHI760E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; CT2001A型蓝电测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 电解液配制 将4A型分子筛放入马弗炉中以700 °C保温3 h, 对分子筛进行活化, 结束后转移至手套箱中并对溶剂进行除杂. 配制钠盐浓度为1 mol/L的3种电解液[1 mol/L NaPF₆-EC/PC(体积比为1:1), 1 mol/L NaPF₆-EC/DMC(体积比为1:1)和1 mol/L NaPF₆-EC/PC/DMC(体积比为1:1:1), 分别简称为EC/PC, EC/DMC和EC/PC/DMC]. 以EC/PC电解液为例, 其详细配制过程为: 分别量取1.0 mL除杂后的EC和PC并进行混合, 再将0.34 g NaPF₆添加到上述的混合溶剂中, 以600 r/min的速率搅拌4 h, 确保钠盐完全溶解. 配制过程均在室温下手套箱中进行, 其中手套箱含氧量和含水量均低于0.00001%.

1.2.2 电池组装与拆卸 将HC、乙炔黑和CMC按质量比8:1:1混合在去离子水中, 球磨6 h得到均匀浆料, 并将其均匀涂敷在铜箔上, 在80 °C下真空中烘干12 h, 辊压后裁剪成直径为12 mm的圆形极片. 采用GF/C, 防止短路. 在手套箱中将对电极钠片、电解液、隔膜、电解液、负极片按顺序组装成2032扣式半电池, 电解液分别使用1.2.1节配制的3种电解液.

为了研究循环后HC电极界面的形貌和组成, 在手套箱中对循环后的电池进行拆解, 取出电极片并使用对应的溶剂冲洗2~3次, 放置干燥后表征.

1.2.3 电化学性能测试 采用不锈钢对称电池基于电化学阻抗原理来测量电解液的电导率(σ , S/cm), 计算公式如下:

$$\sigma = \frac{L}{R_0 A} \quad (1)$$

式中: L (cm)为隔膜厚度; A (cm²)为电极面积; R_0 (Ω)为电解液的内阻.

采用分子动力学(MD)模拟计算氧在溶剂和阴离子中的径向分布函数(RDF)和配位数(CN). 通过Materials Studio软件构建电解液模型, 设定1 mol/L NaPF₆-EC/PC(DMC)电解液中的钠盐与溶剂的分子比为50:375:300, 1 mol/L NaPF₆-EC/PC/DMC中对应分子比为50:220:180:180, 构建边长为3.0 nm的Cubic立方盒子. 首先对电解液结构建模和优化, 并将体系能量收敛至阈值. 随后用Forcite模块进行分阶段MD模拟, 力场采用COMPASSIII. 在系统达到准平衡后, 对每种电解液进行了共200 ns的MD模拟. 首先, 在398.15 K下进行40 ns的正则系综(NVT)运行, 高温预平衡后, 在298.15 K下进行150 ns的等温等压系综(NPT)运行, 以确保系统平衡. 最后10 ns进行NPT运行来计算各种电解液中的径向分布函数和配位数.

2 结果与讨论

2.1 硬碳材料的表征

图1给出了参照文献[15]方法利用煤沥青制备的HC材料的SEM和TEM照片. 从图1(A)和(B)可见, HC主要由许多大小不一且呈块状的微米颗粒组成, 颗粒表面光滑; TEM照片进一步证实了HC的块状颗粒特征, 其主要是无定形碳[图1(C)]. HRTEM照片显示出HC在高分辨率下具有典型的局部短程有序的碳骨架, 但整体呈现无序结构[图1(D)].

图2(A)~(F)分别为HC材料的XRD, Raman, FTIR和XPS谱图. 由图2(A)可见, 在 $2\theta=22.6^\circ$ 和

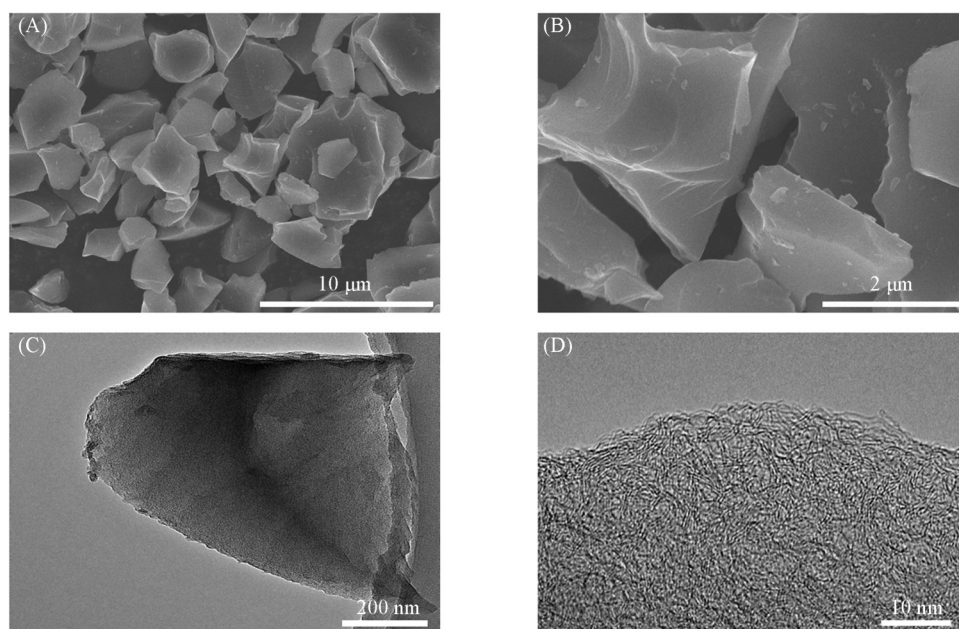


Fig. 1 SEM(A, B), TEM(C) and HRTEM(D) images of HC material

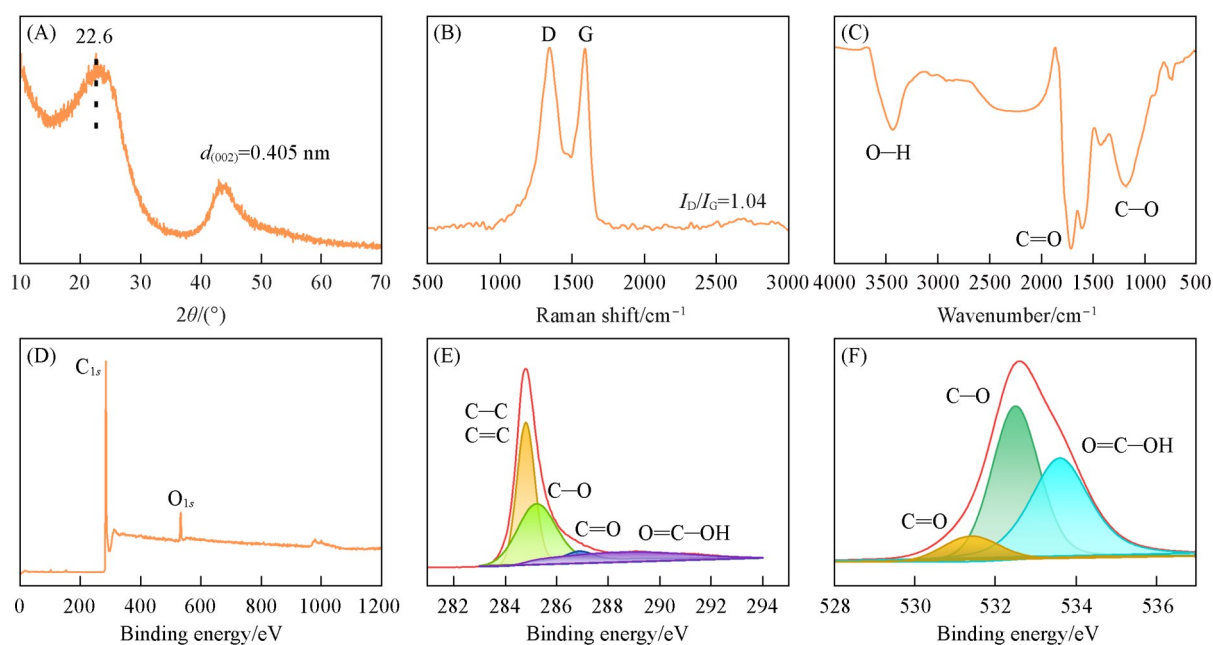


Fig. 2 XRD pattern(A), Raman spectrum(B), FTIR spectrum(C), survey XPS spectrum(D), high-resolution XPS spectrum of C_{1s} (E) and O_{1s} (F) of HC material

43.2°处存在两个明显衍射峰, 分别对应(002)和(100)晶面, 是典型的无定形碳结构特征峰. 根据布拉格方程计算出HC中(002)晶面的层间距为0.405 nm, 与石墨[$d(002)=0.335$ nm]相比, HC扩展的层间结构能有效促进钠离子的嵌入/脱嵌. 从图2(B)可见, Raman光谱存在两个特征峰, 1343.7 cm^{-1} 处的D峰和1586.7 cm^{-1} 处的G峰, 分别与HC中缺陷碳和石墨化碳相关^[16], I_D/I_G 值高达1.04, 表明HC的高度无序, 这与TEM和XRD结果非常吻合. 由图2(C)可见, FTIR光谱上可以证明HC表面存在氧官能团(O—H, C=O和C—O). XPS光谱表明, HC样品中存在碳(C)和氧(O), 碳含量高达92.6%, 且不存在任何杂质[图2(D)]. 其中, C_{1s} XPS光谱可以很好地拟合为以284.8, 285.2, 286.9和288.9 eV为中心的4个峰[图2(E)], 分别对应于C—C/C=C, C—O(C—OH或C—O—C), C=O和O=C—OH键. O_{1s} XPS光

谱的3个主要峰分别对应C=O(531.2 eV), C—O(532.4 eV)和O=C—OH(533.6 eV)键[图2(F)].

2.2 电解液电导率

图3(A)为3种电解液不锈钢对称电池所测的阻抗谱图,图3(B)为基于阻抗谱图利用式(1)计算所得3种电解液的电导率.由图3(B)可见,3种电解液体系的电导率差异显著,其中,EC/PC电解液的电导率仅为0.95 mS/cm,EC/DMC为4.35 mS/cm,EC/PC/DMC为6.20 mS/cm.

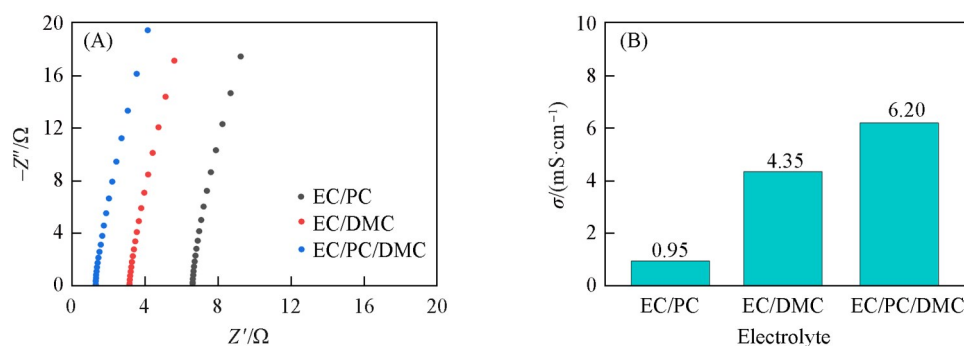


Fig. 3 Impedance spectra(A) and conductivity of electrolytes(B) of stainless steel symmetric cell

介电常数和黏度对电解液电导率的影响显著,表1列出3种溶剂EC,PC和DMC的介电常数和黏度对比.由图3(B)可见,EC/PC电解液的电导率较低,可能是由于PC溶剂黏度过大所致,而链状碳酸酯溶剂DMC的引入对电解液的电导率有较好的改善,尤其是DMC和PC协同作用,使电解液具有相对最好的电导率.较高的电导率对提高电池充放电效率、提升功率输出和改善电池循环性能均有较大影响.

Table 1 Dielectric constants and viscosities of the EC, PC and DMC solvents

Electrolyte	Dielectric constant(25 °C)	Viscosity(40 °C)/(mPa·s)
EC	89.78	1.90
PC	64.92	2.53
DMC	3.11	0.59

2.3 电解液溶剂化结构和配位行为

通过MD模拟研究了3种电解液的配位结构,图4(A)~(H)分别为EC/PC,EC/DMC和EC/PC/DMC

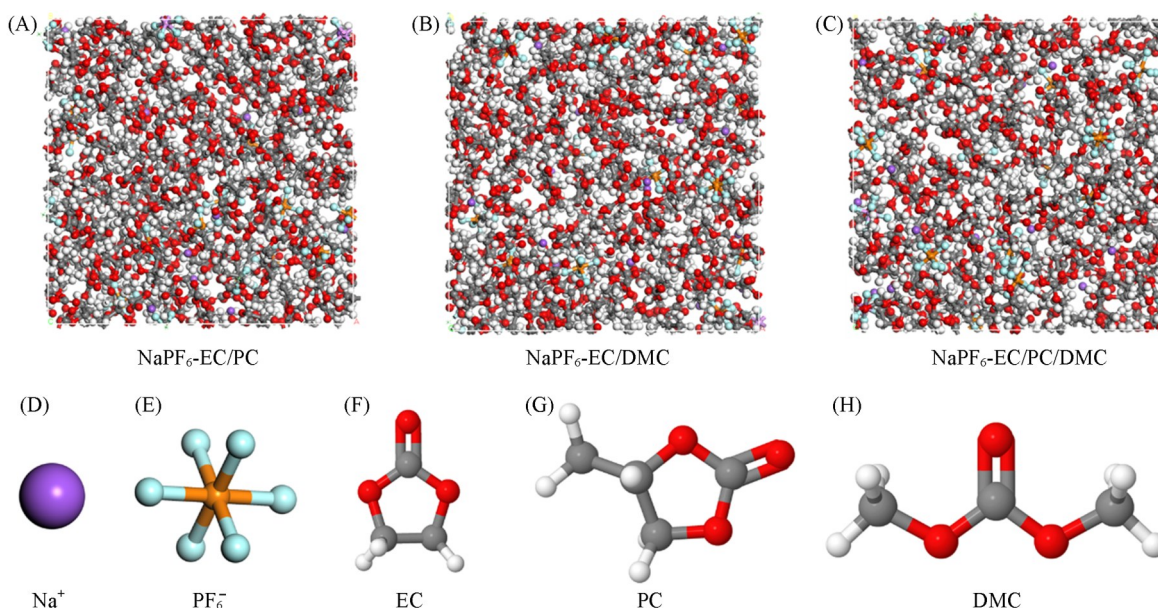


Fig. 4 Simulation boxes of different electrolytes of EC/PC(A), EC/DMC(B), EC/PC/DMC(C), molecular and ion models Na⁺(D), PF₆⁻(E), EC(F), PC(G), DMC(H)

3种电解液模型和对应的分子离子模型. 图5(A)~(D)分别为EC/PC, EC/DMC和EC/PC/DMC 3种电解液的RDF和对应CN. 从图5(A)~(C)可见, EC, PC和DMC溶剂均与钠离子发生配位, 表明其与钠离子具有很好的亲和力, 均是钠离子电池电解液优越的溶剂.

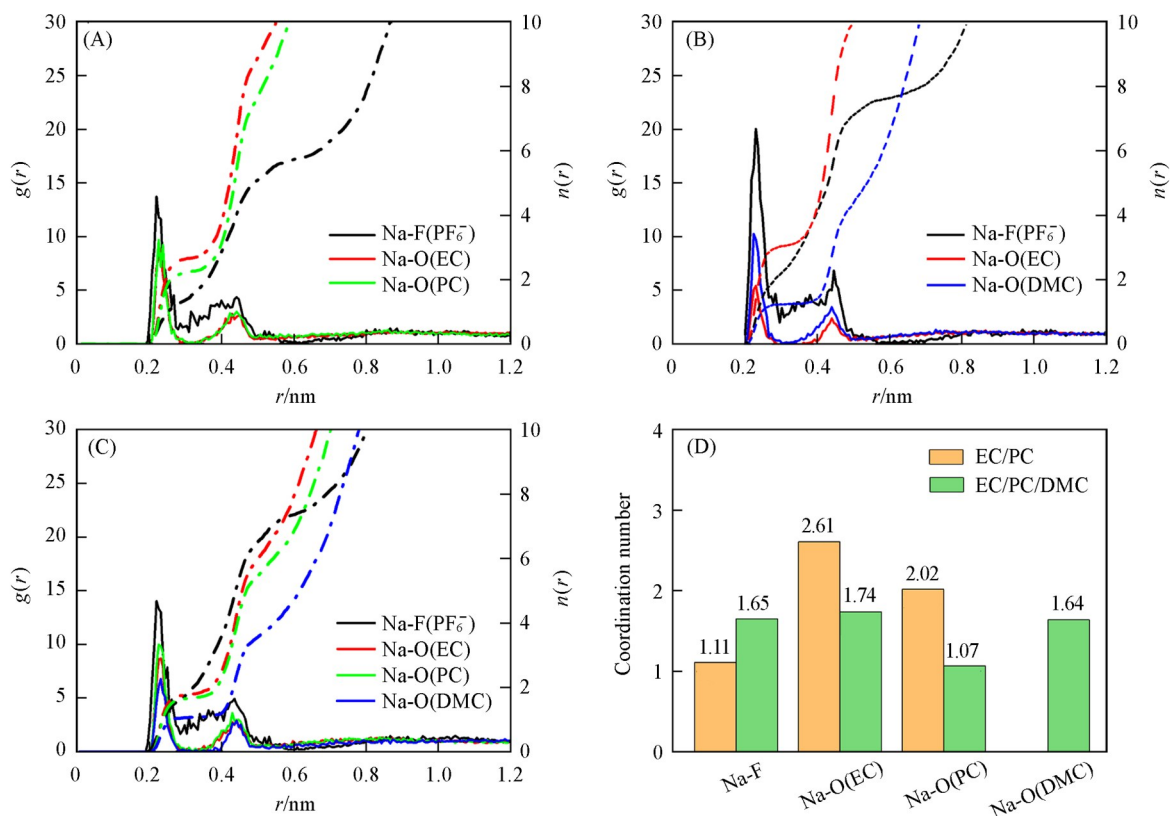


Fig. 5 Radial distribution functions of EC/PC(A), EC/DMC(B), EC/PC/DMC(C), and coordination numbers of EC/PC and EC/PC/DMC(D)

在3种电解液中, EC和PC与钠离子的CN值均高于DMC[图5(D)], 这与表1中EC和PC均具有较高的介电常数相对应.

通过统计钠离子与溶剂分子氧原子与阴离子(PF_6^-)氟原子的空间特性, 发现溶剂的不同组成对钠离子电解液中钠离子的配位环境有显著的影响. 在加入DMC溶剂后, 发现Na—F的CN提高了, 说明阴离子深度参与了溶剂化的配位, 有利于无机物NaF的形成和产生阴离子衍生的SEI层, 从而加速离子的扩散.

然而, 在二元溶剂体系中由于钠离子与EC和PC的氧CN增加, 分别为2.61和2.02, 容易与 Na^+ 产生较强的螯合作用, 会容易导致溶剂化鞘层的结合能较高, 从而使钠离子脱嵌很难去溶剂化. 因此, 随着溶剂DMC的引入, 钠离子迁移能力能够得到很好的提高, 使得钠离子扩散系数得到有效提高, 能够增强其倍率性能, 这与图3中电解液离子电导率的测试结果一致.

此外, 通过追踪钠离子均方位移(MSD)随时间演变的曲线, 基于爱因斯坦关系式计算出钠离子扩散系数^[17], 从而深入分析钠离子的动力学特性. 图6(A)~(D)分别为3种电解液的MSD扩散曲线和钠离子在3种电解液中的扩散系数. 由图6(A)~(C)可见, EC/PC和EC/PC/DMC电解液中MSD拟合曲线的 R^2 值均大于0.99, 说明数据高度符合线性关系, 验证了扩散测量的可靠性. 而在EC/DMC中 R^2 值略低, 为0.965, 这可能与电解液中存在亚扩散或体系条件不够优化有关. 通过计算得到钠离子在EC/PC/DMC, EC/PC和EC/DMC电解液中的扩散系数分别为 1.75×10^{-6} , 1.35×10^{-6} 和 1.39×10^{-6} cm^2/s . 可见, EC/PC/DMC电解液展现出最优异的离子扩散能力, 与电导率测试结果高度吻合, 进一步验证了这种电解液体系在促进离子传输方面的协同效应.

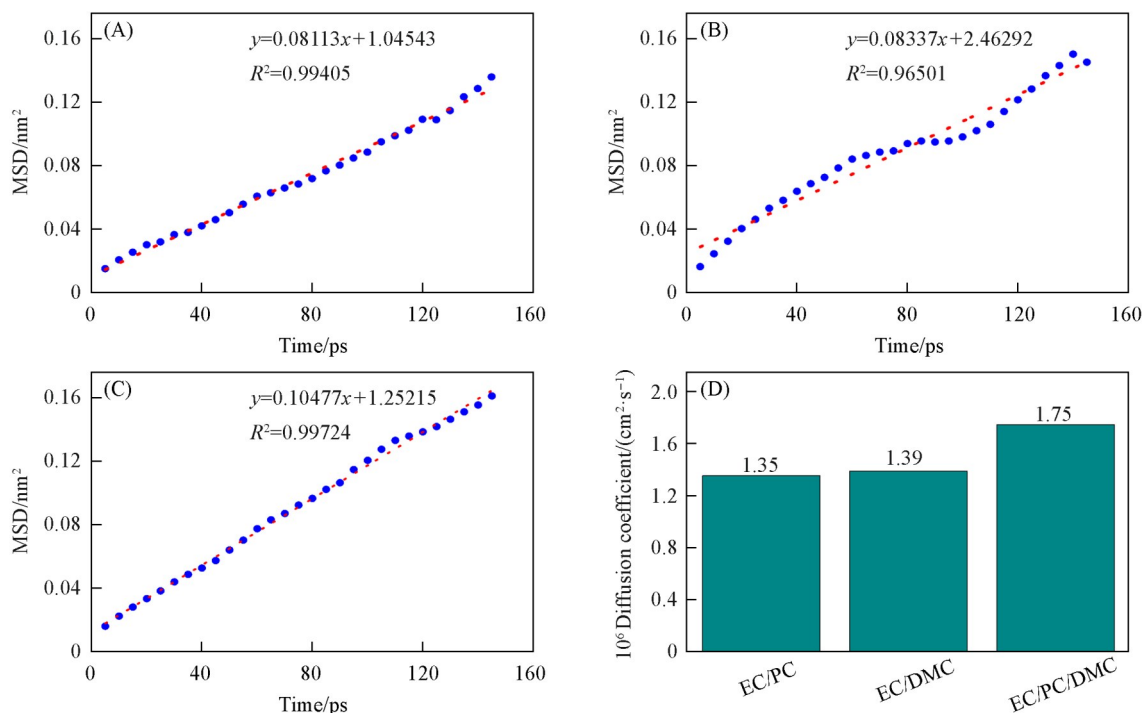


Fig. 6 MSD diffusion curves of EC/PC(A), EC/DMC(B) and EC/PC/DMC(C) and diffusion coefficients of EC/PC, EC/DMC and EC/PC/DMC(D)

2.4 HC 负极的电化学性能

图7(A)~(C)分别为HC在3种电解液中,在电压0.01~2.50 V、电流密度30 mA/g下前3次的充放电曲线,可见,HC负极在3种电解液中的充放电曲线比较相似,基本都由0.1 V以上的斜坡区和0.1 V

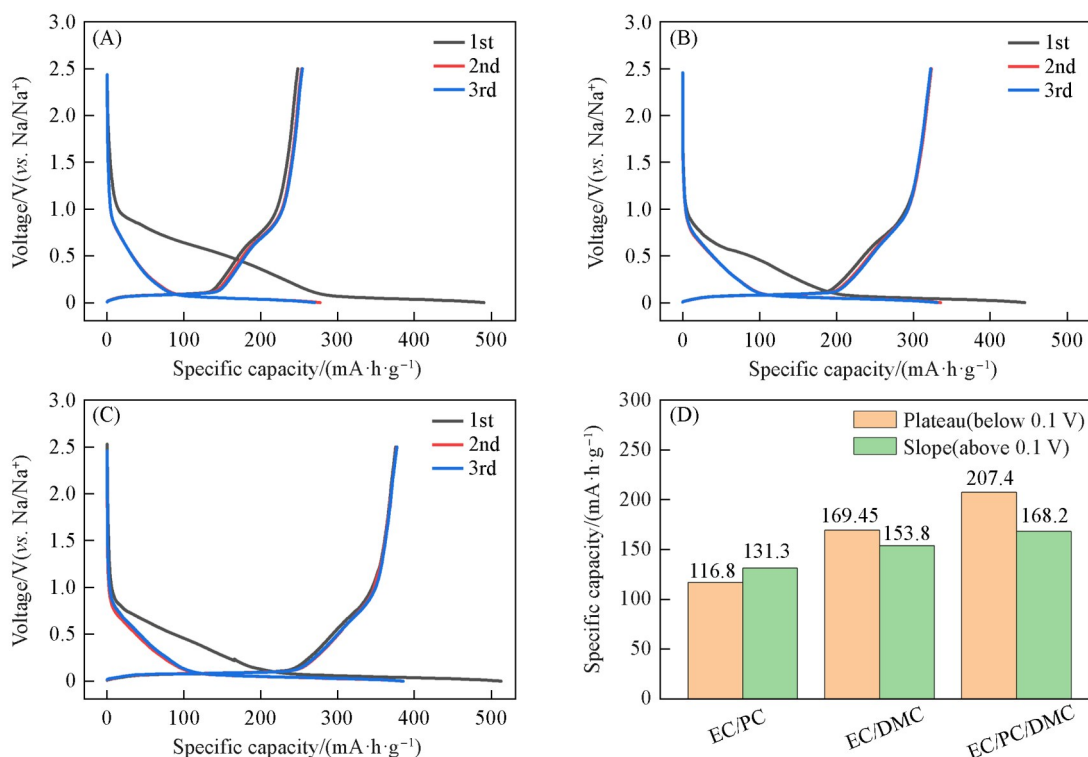


Fig. 7 Charge-discharge curves of HC anode for the first three cycles in different electrolytes of EC/PC(A), EC/DMC(B) and EC/PC/DMC(C), plateau capacity and slope capacity in different electrolytes of EC/PC, EC/DMC and EC/PC/DMC(D)

以下的平台区两部分组成^[18], 这与HC材料的“吸附-插层”协同储钠机制高度吻合^[11]. 图7(A)为HC在EC/PC电解液中的充放电曲线, 初始放电容量为490.3 mA·h/g, 首次库仑效率(ICE)为50.6%, 对应的不可逆容量损失为242.2 mA·h/g, HC低首效与其无序结构、不规则孔隙、表面官能团等对钠离子不可逆的物理吸附以及高黏度PC溶剂导致生成较厚的SEI膜等有关; 而在图7(B)所示的EC/DMC电解液中, HC初始放电容量为444.7 mA·h/g, ICE为72.6%, 对应的不可逆容量损失为121.48 mA·h/g, 这是因为EC中引入低黏度DMC后, 改善了电解液的离子传输动力, ICE显著提升, 同时, DMC的较低介电常数也有利于形成致密的SEI层, 减少副反应的发生. 在图7(C)中, HC初始放电容量为512.8 mA·h/g, ICE为73.2%, 对应的不可逆容量损失为137.6 mA·h/g, 可见该体系具有较优的电化学性能, 且前3次充放电曲线高度重合, 表明具有优异的循环稳定性, 通过溶剂的配比优化, 既用DMC降低了电解液体系黏度, 又保留了PC溶剂能够促进钠离子插层, 这种协同作用提升了界面反应动力学.

图7(D)给出了HC电极在不同电解液中首次0.1 V以上的斜坡区容量和0.1 V以下的平台区容量. HC在EC/PC, EC/DMC和EC/PC/DMC电解液中平台区容量分别为116.8, 169.5和207.4 mA·h/g, 斜坡区对应容量分别为131.3, 153.8和168.2 mA·h/g, 平台区容量与钠离子通过石墨化微晶层间的插层以及微孔填充实现储钠有关, 斜坡区容量与钠离子吸附在HC边缘缺陷、微孔以及无定型区域有关. 可见, HC在三元溶剂电解液中容量显著高于其它两种, 且平台区容量占比也更高, 表现出更优异的储钠性能, 说明电解液溶剂组分的调控可以增强钠离子电池的电化学性能.

图8(A)和(B)分别为HC电极在3种电解液体系中的倍率性能和循环性能. 从图8(A)可见, HC在EC/PC/DMC电解液中显示出较为优异的倍率性能, 在30, 50, 100, 300和500 mA/g电流密度下, 放电容量分别为433.9, 333.0, 236.7, 143.5和84.5 mA·h/g, 当电流密度回到30 mA/g时, 其容量恢复到362.7 mA·h/g. 此外, 在高电流密度500 mA/g下, HC在3种电解液中容量差异相对较小, 这与碳酸酯类电解液在大电流下与HC兼容性不好有关. 图8(B)给出了HC在3种电解液中, 在50 mA/g电流密度下的循环性能以及在EC/PC/DMC电解液中的库仑效率. 可见, 与EC/PC和EC/DMC相比, HC在EC/PC/DMC电解液中表现出更高的比容量、更优异的循环稳定性和更稳定的库仑效率, 初始容量为362.0 mA·h/g, 50次循环后, 容量衰减到353.4 mA·h/g, 容量保持率达到97.6%. HC在EC/PC/DMC电解液体系中优越的电化学性能归结于电解液较高的离子电导率和扩散系数以及无机富集型SEI界面层优化了界面离子传输动力学, 从而显著增强了钠离子嵌入/脱出的可逆性.

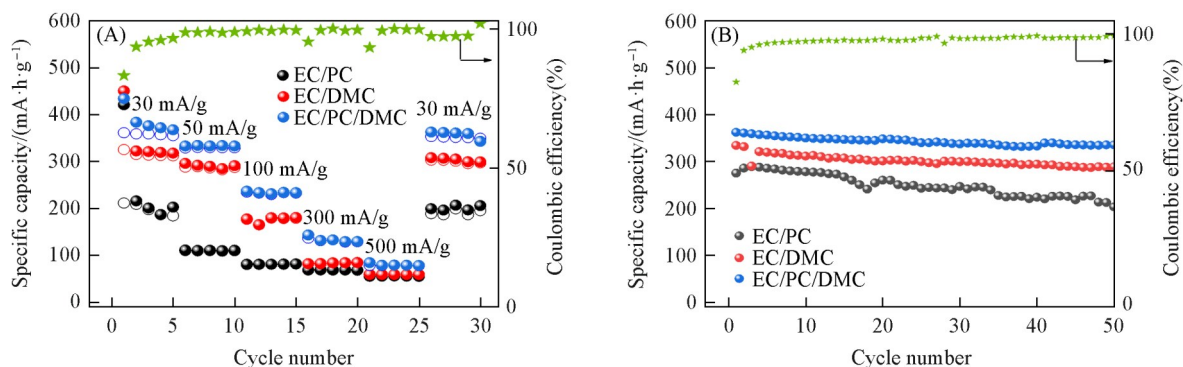


Fig. 8 Rate capability(A), long-term cycling performance(B) of HC anode in different electrolytes

2.5 储钠动力学

为了研究不同溶剂体系对HC钠离子存储行为的影响, 在0.01~2.50 V电压范围内以0.1 mV/s的扫描速率对HC在3种电解液进行了前3次循环伏安(CV)扫描(图S1, 见本文支持信息). 可见, CV曲线在0~0.1 V低电压下出现一对尖锐的氧化还原峰, 表示钠离子在HC微晶层间及微孔中的嵌脱; 在EC/PC电解液中首次CV曲线在约0.4 V处存在一个较大的还原峰, 可能与PC溶剂的过度分解以及产生较厚的SEI膜有关, 导致较大的不可逆容量、降低了ICE, 这与图7(A)的测试结果相一致; 而在EC/DMC和EC/PC/DMC电解液中, CV曲线重合性较好, 表现出良好的电化学可逆性, 这可能与形成良

好的SEI膜有关^[19]。采用恒电流间歇滴定技术(GITT)技术,并根据菲克第二定律计算钠离子在HC中的扩散系数^[20]。在GITT测试中,首先电池在30 mA/g小电流密度下预循环,然后以15 mA/g电流密度进行脉冲,并在恒定电流下保持30 min,最后静置120 min,重复进行直至达到截止电压1.0 V为止。

图9(A)和(B)分别给出了HC在3种电解液中的GITT曲线和对应的钠离子扩散系数,可见钠离子扩散系数整体上随电压降低呈指数衰减特性,但在最后阶段呈弱回升趋势。值得注意的是,在脱钠初始阶段,EC/PC/DMC电解液对应着较高的扩散系数,这说明多溶剂协同作用可以提高钠离子扩散动力学,然而随着脱钠深度提高,不同电解液体系的扩散速率趋于相似数量级。这种动力学行为的阶段性差异源于不同电位区间的电化学机制转变,电压较高的斜坡区主要受表面控制机制主导,对应钠离子在HC表面缺陷及微孔结构的表面吸附/插层混合存储机制,而电压较低的平台区则遵循扩散控制机制,反应钠离子在石墨微晶区的嵌入和脱出过程^[21]。

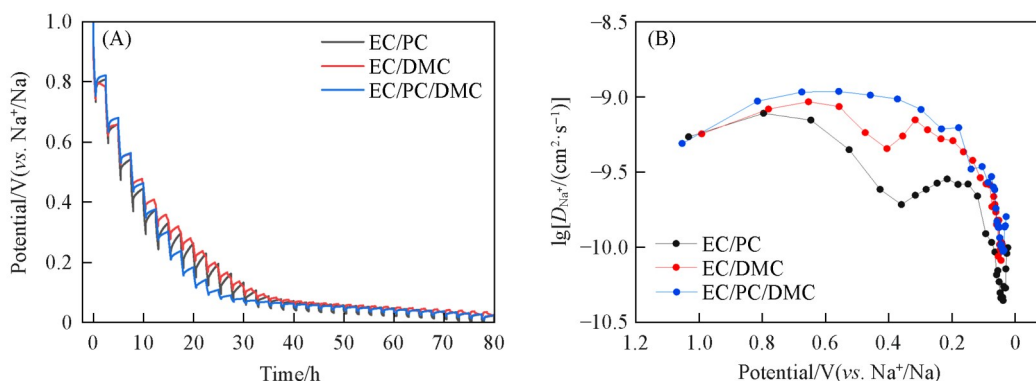


Fig. 9 GITT curves(A), corresponding sodium-ion diffusion coefficients(B) of HC anode in different electrolytes

电化学阻抗谱(EIS)是研究电化学界面过程的一种重要方法。从EIS能够得到关于HC电极界面反应机理信息,不同电化学过程对应着特定的频率区域。EIS的高频区域主要反映界面过程,中频区与电荷转移过程相关,而低频区则是固相扩散过程。图10为HC在3种电解液中的EIS谱图,可见,HC电极均出现了相似的阻抗谱特征。在开路电位为2.0 V时,EIS由半圆和斜线组成,此电位下半圆可归纳为HC负极和集流体间的接触阻抗以及SEI膜阻抗。随着电极电位降低,中频区的斜线逐渐演变出一个半圆,这与钠离子脱出而产生的电荷传递有关,而斜线则是与钠离子在HC负极中固态扩散有关的Warburg阻抗^[22]。随着电极电位的进一步降低,EIS谱没有发生明显变化。

通过Zview软件对EIS谱拟合出SEI膜相关的阻抗(R_{SEI})和电荷转移阻抗(R_{ct})。在EC/PC电解液中,充放电不同电位下 R_{SEI} 波动较大,说明SEI膜稳定性较差,其值约在100~500 Ω 间,这与高黏度PC形成较厚的SEI膜有关,而在其它两种电解液体系中对应的 R_{SEI} 相对稳定,其值均小于45 Ω ,这说明低黏度的DMC溶剂加入后可以显著降低 R_{SEI} ,这可能与SEI膜较高导电性、膜厚降低有关。在低电压0.3 V以下充放电期间, R_{ct} 值均较为稳定,但在EC/PC电解液中 R_{ct} 值约100 Ω ,而在EC/DMC和EC/PC/DMC电解液中其值均小于20 Ω ,与DMC溶剂提高电解液离子电导率和钠离子扩散速率相一致。

为了探索不同电解液体系对HC表面形貌的影响,图11(A)~(D)分别给出了HC在3种电解液中30 mA/g电流密度下循环10次前后的SEM照片。从图11(A)可见,在EC/PC/DMC电解液中循环10次后的HC电极表面依然保持完整的块状结构,与循环前HC原始形貌[图11(D)]类似,其颗粒棱角边缘清晰可见,未发生明显的覆盖和结构坍塌现象,这说明该溶剂体系的电解液能够构建致密均匀且较薄的SEI膜,有效阻止了电解液和极片直接接触,抑制了界面副反应的进一步发生,因此,在循环后,HC电极的表面形貌变化不大。而在图11(C)中几乎看不到HC颗粒的光滑表面和边缘,其上覆盖一层较厚的沉淀物,这可能与溶剂过渡分解以及生成较厚的SEI膜有关。因此,在EC基溶剂中同时添加DMC和PC,通过两者的协同作用能提高SEI膜的致密性和稳定性,有效阻止了电解液与活性材料的副反应,提高了电极材料的电化学性能。

为了阐明溶剂对SEI的作用机制,通过XPS对不同电解液体系下形成的SEI膜进行表征,重点观察

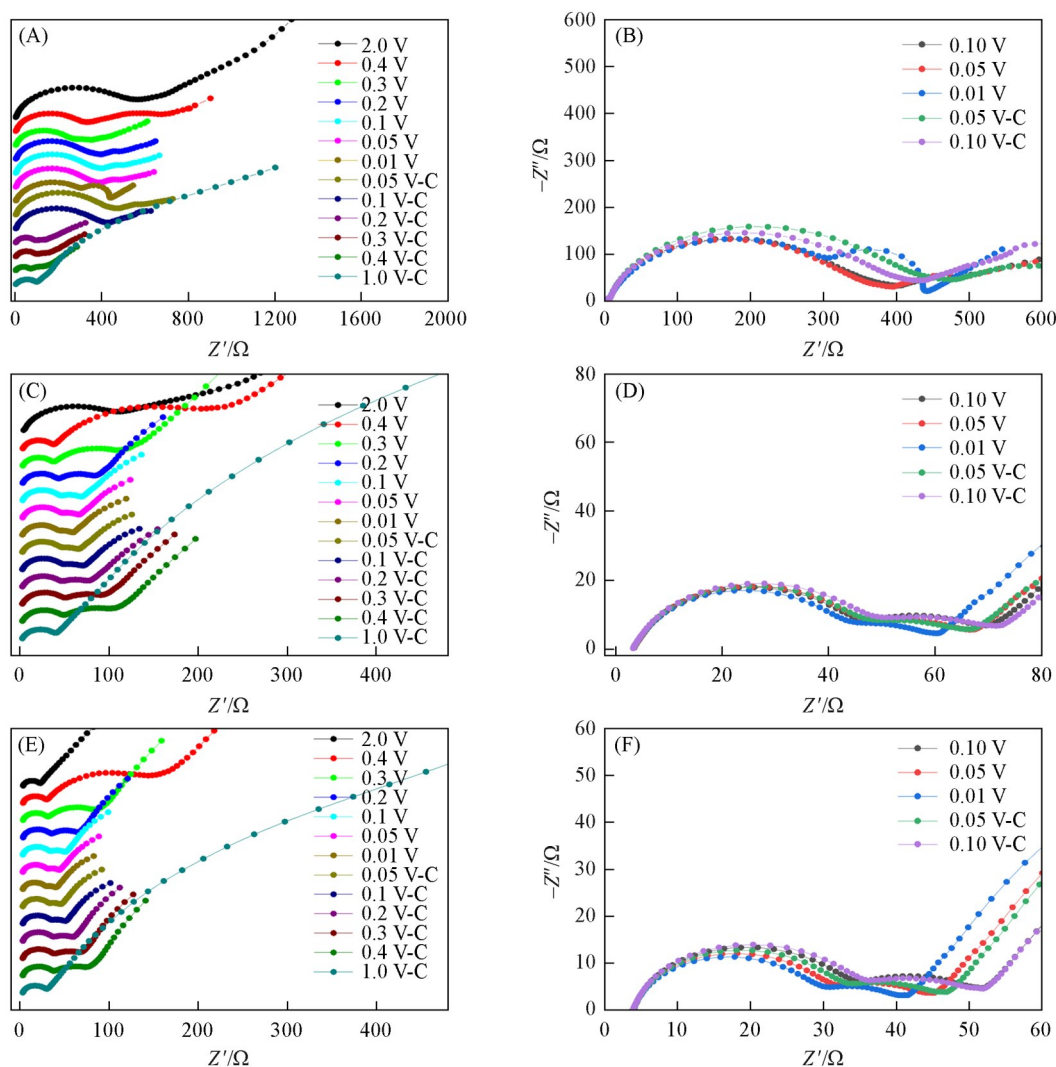


Fig. 10 *In situ* EIS curves(A, C, E) and corresponding magnified views(B, D, F) of HC anode in different electrolytes of EC/PC(A, B), EC/DMC(C, D), EC/PC/DMC(E, F)

C represents the charging process.

其界面化学组成与关键元素存在状态. 图12为HC在3种不同电解液中, 在30 mA/g电流密度下充放电循环10次后的XPS谱图, 与循环前HC的XPS光谱[图2(D)~(F)]相比, 可见循环后HC表面元素成分发生显著变化, 这也说明SEI膜的形成. 通过对比, 可以发现循环后的HC电极在3种电解液中显示出大致相似的 C_{1s} , O_{1s} 和 F_{1s} 峰, 这说明HC表面形成的SEI膜组成相似. HC电极在EC/PC电解液中的 C_{1s} XPS谱可拟合为4个峰, 分别位于284.8, 286.6, 288.2和289.4 eV处, 分别对应于C—C/C—H, C—O, C=O和O—C=O或 CO_3 , 这些对应于溶剂副反应产生的有机化合物. 而 O_{1s} XPS谱可拟合成3个峰, 分别位于531.54, 533.09和536.31 eV处, 对应于Na=O/C=O, C—O和O—F, 其中Na=O和O—F的无机化合物, 主要是由 $NaPF_6$ 和溶剂配合物还原产生的^[23]. F_{1s} XPS谱可拟合成位于684.40和687.25 eV处的两个峰, 对应于Na—F和P—F, 主要来源于 $NaPF_6$ 分解产生的无机物. SEI膜中无机成分的相对含量与O—C=O(或 RCO_3)及Na—F峰的总峰面积呈现显著的相关性^[24]. 通过对比可以发现, 在EC/PC/DMC电解液中的HC电极表面SEI膜表现出显著增大的 F_{1s} 特征峰强度, 而 O_{1s} 信号强度则相对降低, 表明该体系SEI膜以无机组分为主. 而富含无机成分的SEI膜可显著提高离子电导率, 从而降低钠离子脱溶剂化能垒, 提升界面离子的迁移速率, 从而改善电极反应动力学; 其次, 阴离子衍生的无机SEI层是致密且均匀的, 有利于提升电极/电解液界面的稳定性, 从而提高HC循环稳定性和首次库仑效率^[25], 这与钠离子扩散系数计算和EIS测试结果几乎一致.

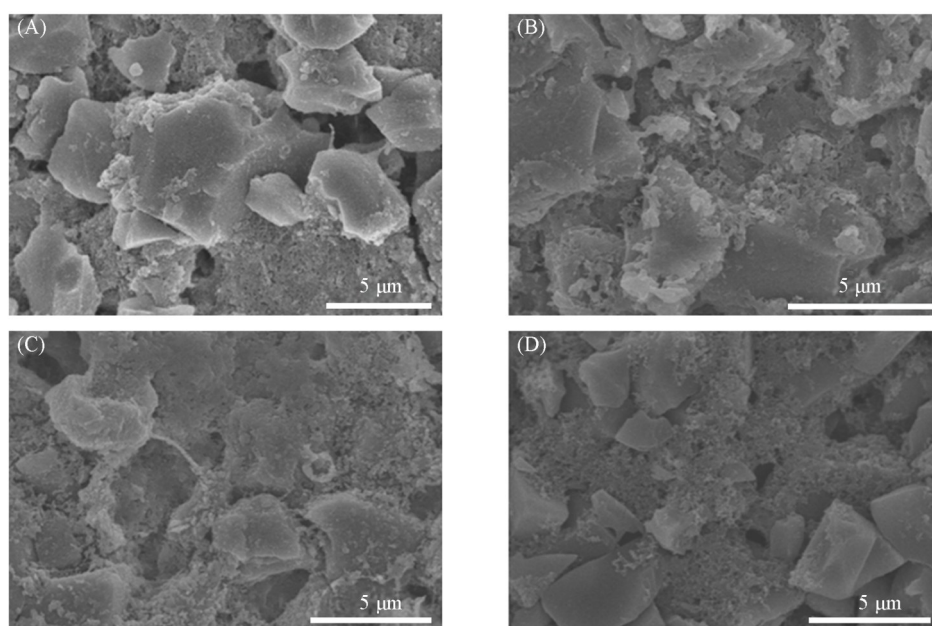


Fig. 11 SEM images of HC after 10 cycles in different electrolytes of EC/PC/DMC(A), EC/DMC(B) and EC/PC(C), pristine HC(D)

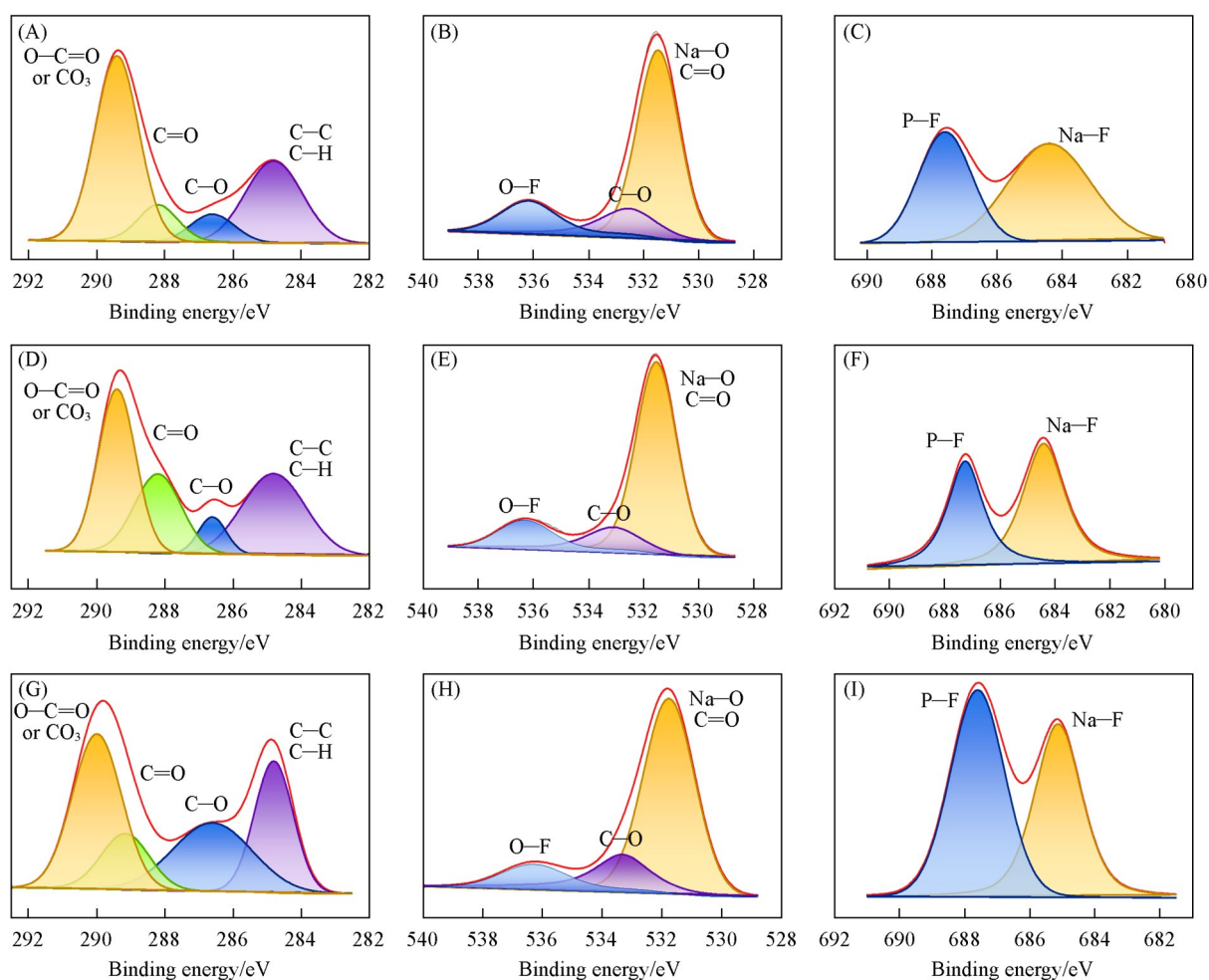


Fig. 12 XPS spectra of C_{1s}(A, D, G), O_{1s}(B, E, H), F_{1s}(C, F, I) of HC after 10 cycles in different electrolytes of EC/PC(A—C), EC/DMC(D—F) and EC/PC/DMC(G—I)

3 结 论

以六氟磷酸钠为钠盐,在EC基溶剂中添加PC和DMC作为混合溶剂,配制了3种电解液EC/PC,EC/DMC和EC/PC/DMC.理论模拟和电导率测试结果表明,不同电解液的溶剂化结构有明显差异,而DMC溶剂的引入提高了电解液离子电导率和钠离子扩散速率,在EC溶剂中同时引入DMC和PC有利于无机物NaF的形成和产生阴离子衍生的致密SEI层,使钠离子容易去溶剂化.HC负极在1 mol/L NaPF₆-EC/PC/DMC电解液中具有相对优异的倍率性能和充放电循环性能,在50 mA/g电流密度下初始容量为362.0 mA·h/g,50次循环后,容量衰减到353.4 mA·h/g,容量保持率为97.6%,这归因于DMC和PC协同作用可以形成稳定致密的SEI膜,同时促进了SEI膜中无机物的生成,提高了钠离子在HC中扩散系数的同时有效降低SEI膜阻抗和电荷传递阻抗.本文电解液的设计尤其是酯类混合有机溶剂的开发显著提升了钠离子电池HC负极材料的电化学性能,为钠离子电池性能的改善提供了新思路,有望进一步推动钠离子电池商品化应用,但同时也发现酯类有机电解液和HC负极兼容性不好的问题,导致其高倍率性能较差,减弱了其在快充方面的应用,需要进一步推进电解液研究尤其是宽温域电解液的研究,从而提高钠离子电池的应用领域,加速其在大规模储能中的应用.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250294>.

参 考 文 献

- [1] Zhang T., Li Y., Song Z., Huang Y., Li F., Cheng S., Li F., *J. Energy Chem.*, **2025**, *103*, 294—315
- [2] Jin T., Li H., Zhu K., Wang P., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(8), 2342—2377
- [3] He M., Liu S., Wu J., Zhu J., *Prog. Solid State Chem.*, **2024**, *74*, 100452
- [4] Gonzalo E., Zarrabeitia M., Drewett N. E., Del J., Rojo T., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *34*, 682—707
- [5] Zhang M., Li Y., Wu F., Bai Y., Wu C., *Nano Energy*, **2021**, *82*, 105738
- [6] Sun Y. H., Jing M. S., Zhao B. Y., Bao X. B., Luo Q. M., Gou L., Fan X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(7), 20250034 (孙雨涵, 敬茂森, 赵宝雁, 鲍晓冰, 罗巧梅, 荀蕾, 樊小勇. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(7), 20250034)
- [7] Xu Z. L., Lim K., Park K. Y., Yoon G., Seong W. M., Kang K., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*(29), 1802099
- [8] Song K., Liu C., Mi L., Chou S., Chen W., Shen C., *Small*, **2021**, *17*(9), 1903194
- [9] Fan X., Kong X., Zhang P., Wand J., *Energy Storage Mater.*, **2024**, *69*, 103386
- [10] Yang C. Y., Yang C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220728 (杨翠云, 杨成浩. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220728)
- [11] Yan L., Zhang G., Wang J., Ren Q., Fan L., Liu B., Wang Y., Lei W., Ruan D., Zhang Q., Shi Z., *Energy Environ. Mater.*, **2023**, *6*(4), e12523
- [12] Huang Y., Zhao L., Li L., Xie M., Wu F., Chen R., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(21), 1808393
- [13] Chen X., Shen X., Li B., Peng H., Cheng X., Li B., Zhang X., Huang J., Zhang Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(3), 734—737
- [14] Sun Z. Y., Zhao J. W., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220743 (孙昭宇, 赵经纬, 刘军. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220743)
- [15] Ju Z. C., Feng Q. L., Jiang Y., Chen Y. X., Zhuang Q. C., Xing Z., Jiang J. M., *Acta Chim. Sinica*, **2024**, *82*(11), 1124—1133 (鞠治成, 封麒麟, 江野, 陈亚鑫, 庄全超, 邢政, 蒋江民. 化学学报, **2024**, *82*(11), 1124—1133)
- [16] Xue Y., Chen Y., Liang Y., Shi L., Ma R., Qiu X., Li Y., Guo N., Zhuang Q., Xi B., Ju Z., Xiong S., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*, 2417886
- [17] Sun H., Chen W., Sheng H., Chen Y., *Phys. Lett. A*, **2010**, *374*(7), 906—910
- [18] Ghimbeu C. M., Górká J., Simone V., Simonin L., Martinet S., Guterl C. G., *Nano Energy*, **2018**, *44*, 327—335
- [19] Le P. M., Vo T. D., Pan H., Jin Y., He Y., Cao X., Nguyen H. V., Engelhard M. H., Wang C., Xiao J., Zhang J. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(25), 2001151
- [20] Jiang R., Hong L., Liu Y., Wang Y., Patel S., Feng X., Xiang H., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *42*, 370—379
- [21] Yi X., Li X., Zhong J., Wang S., Wang Z., Guo H., Wang J., Yan G., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(48), 2209523
- [22] Qu L. P., Ren T., Wang N., Shi Y. L., Zhuang Q. C., *Acta Chim. Sinica*, **2019**, *77*(7), 634—640 (渠璐平, 任彤, 王宁, 史月丽, 庄全超. 化学学报, **2019**, *77*(7), 634—640)
- [23] Hirsh H. S., Sayahpour B., Shen A., Li W., Lu B., Zhao E., Zhang M., Menga Y. S., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *42*, 78—87
- [24] Li K., Galle Kankanamge S. R., Weldeghiorghis T. K., Jorn R., Kurod D. G., Kumar R., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *122*(9), 4747—4756
- [25] Sun N., Qiu J., Xu B., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(27), 2200715

(Ed.: Y, K, S)