

基于电解液调控的钠金属负极界面改性及性能研究

梁沁沁^{1,2}, 蒙莹¹, 李丹丹¹, 韩方源^{1,2}, 喻敏^{1,2}, 唐彬^{1,2}, 罗宗昌^{1,2}, 李建新^{1,2}

(1. 广西电网有限责任公司电力科学研究院, 南宁 530023; 2. 广西电力装备智能控制与运维重点实验室, 南宁 530023)

摘要: 钠金属具有资源丰富、理论比容量高和氧化还原电位低等优势, 是锂金属负极的理想替代材料。然而, 钠金属负极在实际应用中面临枝晶生长和界面不稳定的严峻挑战。针对传统碳酸酯电解液存在溶剂化能垒高、界面动力学迟缓及枝晶易生成等问题, 本研究提出了一种“强弱溶剂”协同调控策略, 通过在强极性碳酸酯溶剂中引入弱溶剂化能力的环醚类溶剂 1,3-二氧戊环(DOL), 并结合 PF_6^- 阴离子的调控作用, 构建了稳定的钠金属负极界面。研究表明, DOL 的结合能低, 显著降低了 Na^+ 的界面传输能垒, 使电解液电导率提高至 $9.31 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并有效抑制了枝晶的生长。在 NaPF_6 电解液体系中, PF_6^- 因具有集中的 LUMO 能级 (-0.639 eV), 优先分解形成富含无机物的 SEI 层, 表现出优异的界面稳定性和循环性能。改性电解液在保持碳酸酯体系宽电化学窗口 (约 4.21 V) 的同时, 显著降低了 $\text{Na} // \text{Na}$ 对称电池的极化电压。基于 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 // \text{Na}$ 结构的全电池在 2C ($1\text{C}=120 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 倍率下循环 1600 次后, 容量保持率高达 92.1%。本研究通过协同调控溶剂化结构与阴离子化学, 为发展高稳定性钠金属负极提供了新思路。

关键词: 钠金属负极; 环醚; 溶剂化结构; 协同调控

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号:

Interface Modification and Performance of Sodium Metal Anode Based on Electrolyte Regulation

LIANG Qinqin^{1,2}, MENG Ying¹, LI Dandan¹, HAN Fangyuan^{1,2}, YU Min^{1,2}, TANG Bin^{1,2}, LUO Zongchang^{1,2}, LI Jianxin^{1,2}

(1. Guangxi Power Grid Electric Power Research Institute, Nanning 530023, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Intelligent Control and Operation of Electric Power Equipment, Guangxi Power Grid Co., LTD. Electric Power Research Institute, Nanning 530023, China)

Abstract: Sodium metal is an ideal alternative to lithium metal anodes due to its abundant resources, high theoretical specific capacity, and low redox potential. However, the practical application of sodium metal anodes is still hindered by severe challenges such as dendrite growth and interfacial instability. To address the issues of high solvation energy barriers, sluggish interfacial kinetics, and facile dendrite formation in traditional carbonate-based electrolytes, this study proposes a "strong-weak solvent synergy" strategy. By introducing a weakly solvating cyclic ether solvent, 1,3-dioxolane (DOL), into strongly polar carbonate solvents, combined with the regulatory effect of PF_6^- anions, a stable sodium metal anode interface was constructed. The results show that the low binding energy of DOL significantly reduces the interfacial transport barrier of Na^+ , increasing the ionic conductivity of the electrolyte to $9.31 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and effectively suppressing dendrite growth. In the NaPF_6 -based electrolyte system, PF_6^- anions, with concentrated LUMO energy level of -0.639 eV , preferentially decompose to form an inorganic-rich SEI layer, exhibiting excellent interfacial stability and cycling performance. The modified electrolyte maintains a wide electrochemical window ($\sim 4.21 \text{ V}$) inherent to the carbonate system while significantly reducing the polarization voltage in $\text{Na} // \text{Na}$ symmetric cells. A full cell with

收稿日期: 2025-11-03; 收到修改稿日期: 2026-02-16; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

作者简介: 梁沁沁(1989-), 女, 博士, 高级工程师. E-mail: liang_qq.sy@gx.csg.cn

LIANG Qinqin (1989-), female, PhD, senior engineer. E-mail: liang_qq.sy@gx.csg.cn

the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\|\text{Na}$ configuration demonstrates a high capacity retention of 92.1% after 1600 cycles at 2C rate ($1\text{C}=120\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). This study provides new insights into achieving highly stable sodium metal anodes through synergistic regulation of the solvation structure and anion chemistry.

Key words: sodium metal anode; cyclic ether; solvation structure; synergistic regulation

钠金属电池因采用金属钠作为负极材料而备受关注。固态金属钠具有超高的理论比容量($1166\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)以及较低的氧化还原电位(-2.714 V (vs. SHE)),使其在能量密度方面具备明显优势^[1-4]。此外,金属钠在电化学反应过程中表现出较快的电荷转移动力学,有助于电池在高倍率条件下保持良好的功率性能和快速充放电能力^[5-8]。

然而,金属钠在理论性能上优势突出,但实际应用仍面临诸多挑战。首先,金属钠具有较高的化学与电化学活性,在与电解液接触过程中易发生副反应,生成不稳定的固体电解质界面(SEI)膜。该 SEI 膜往往力学强度不足、离子传导能力有限,难以长期维持均匀致密的保护结构。其次,在循环过程中,由于界面电场分布不均及存在局部离子浓度梯度,金属钠在沉积/剥离过程中易形成枝晶结构^[9-11]。枝晶不仅可能刺穿隔膜引发内短路,造成安全隐患,还会导致活性钠的不可逆损耗,加速容量衰减并降低库仑效率。与此同时,枝晶生长与 SEI 的持续破裂相互耦合,严重制约钠金属电池的循环寿命与实际应用^[12-14]。

基于以上挑战,如何在保持金属钠高能量密度与快速动力学优势的同时,有效抑制枝晶生长、稳定 SEI 膜并改善界面动力学,已成为制约钠金属电池实用化的核心科学难题。研究者提出了多种调控策略^[15-18],在不同程度上延缓了枝晶形成、提升了循环稳定性,但其背后的界面化学过程仍需进一步深入探讨,尤其是溶剂化结构、离子传输行为与 SEI 成膜机理之间的内在联系尚未完全厘清。在现有体系中,碳酸酯类电解液具有电化学窗口宽($>4.5\text{ V}$)和钠盐溶解度较高优点,受到了广泛关注。然而,其溶剂化特性强,导致 Na^+ 脱溶剂化能垒过高,界面动力学受限,加剧了不均匀沉积和枝晶生长。为此,研究者尝试通过调控溶剂化结构来改善界面稳定性。高浓度电解质(HCE)能够减少自由溶剂分子并强化阴离子在溶剂化层中的作用,从而在一定程度上促进 SEI 膜稳定形成^[19]。但 HCE 往往伴随高黏度和润湿性差等问题,难以满足规模化应用需求。局部高浓度电解质

(LHCE)通过引入惰性稀释剂在一定程度上缓解了这些缺陷,但常用的氟醚类稀释剂价格昂贵,仍存在局限^[20]。

针对上述矛盾,本文提出一种“强-弱溶剂”电解液设计策略,以强极性碳酸酯溶剂作为主体溶剂,以保证钠盐的充分溶解能力与电解液的氧化稳定性。同时引入弱溶剂化能力的环醚溶剂(1,3-二氧戊环, DOL)作为溶剂,用于精细调控 Na^+ 的溶剂化结构。由于 DOL 与 Na^+ 的相互作用较弱,有望降低 Na^+ 在电极/电解液界面的脱溶剂化能垒,改善界面离子传动力学,通过调节阴离子在第一溶剂化壳层中的参与程度,引导更稳定的界面化学反应行为,从而实现副反应和钠枝晶生长的有效抑制。

1. 实验方法

1.1 电解液的制备

本研究使用的试剂见补充材料。所有材料均购买后直接使用,未经进一步纯化。

在充满氩气的手套箱中($\text{O}_2 < 0.1\text{ }\mu\text{L/L}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ }\mu\text{L/L}$),配制 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸钠的混合碳酸酯溶剂(碳酸二乙酯(DEC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸乙烯酯(EC)=1:1:1,体积比)溶液,所得电解液记为 NP。向混合碳酸酯溶剂体系中引入 DOL,其中 DOL 与混合碳酸酯溶剂的体积比为 10:7。在该溶剂体系中溶解 NaPF_6 ,配制得到 NaPF_6 浓度为 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解液。充分混合后得到的醚-酯混合电解液记为 NDP。为对比研究,制备了高浓度电解液,即 $2.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaPF_6 的碳酸酯(DEC:DMC:EC=1:1:1,体积比)溶液,记为 HNP。

1.2 正极的制备

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料及导电剂 Super P 在使用前均充分烘干以去除水分。随后,将 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与 Super P 按质量比 8:1 混合/研磨均匀,再加入 $25\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 聚偏二氟乙烯(PVDF)的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液,使浆料中 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$:Super P:PVDF=8:1:1(质量比)。浆料在密闭瓶中搅拌 8 h 后,采用厚度 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的涂

布器均匀涂覆于铝箔集流体上。所得电极片在 100 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 冲裁为 $\phi 10$ mm 的圆片并储存于手套箱备用, 活性物质负载量约为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.3 理论计算

采用 Gaussian 16W 软件进行分子结构的量子化学计算。在 B3LYP 方法下, 结合 6-311G(d)基组对分子进行几何优化, 以获得稳定的构型。在优化过程中, 所有原子均允许充分弛豫, 直至能量和力的收敛达到默认阈值。在相同理论水平下对优化后的分子进行前线分子轨道(FMO)计算, 以获取最低未占分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级。所得结果用于分析电解质组分分子的电子结构特征及其在还原过程中的反应活性。

2. 结果与讨论

2.1 溶剂化结构与脱溶剂化行为分析

传统碳酸酯电解质包括 EC、DMC、DEC、碳酸甲乙酯(EMC)在内的各种直链和环状酯溶剂。相对于醚类电解质, 这类溶剂体系具有对钠盐的高溶解能力、宽电化学窗口($>4.5 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na))以及良好的化学稳定性等特点。其中, EC 的介电常数高($\epsilon \approx 89.7$, 25 °C), 可有效促进钠盐解离, DEC 和 DMC 则粘度低($\eta \approx 0.75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 25 °C), 可显著提升离子迁移率^[21]。基于溶剂化能力与动力学性能的考量, 本研究选择 EC : DEC : DMC = 1 : 1 : 1 的碳酸酯混合溶剂作为强溶剂体系。首先, 通过理论计算对不同溶剂分子与

1.4 材料表征与电化学测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6510, 日本电子)观察样品的表面与微观形貌, 以分析电极材料在不同电解液条件下的界面变化。采用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, 日本堀场)电解液组分及其溶剂化结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS UltraDLD 仪器, 岛津公司)探究电极表面元素组成与化学状态。在氩气保护下组装 CR2032 型扣式电池评价电化学性能。用电化学工作站(Autolab PGSTAT 302N, 瑞士万通)测试塔菲尔曲线, 线性扫描伏安(LSV)曲线和电化学阻抗谱(EIS), 用于研究电极反应动力学及界面电荷转移特性。采用多通道电池测试系统(LAND-CT2001A, 武汉蓝电)测试充放电循环性能及倍率性能。

Na^+ 的相互作用能进行了比较(图 1)。碳酸酯类分子(如 EC、DMC 等)与 Na^+ 的结合能普遍较高^[22], 表明其具有较强的溶剂化作用, 导致 Na^+ 在电极界面脱溶剂化能垒较大, 限制了电荷传输速率。相较之下, 环醚类分子 DOL 与 Na 的结合能显著降低, 显示了典型的弱溶剂化特征, 有助于促进 Na 的脱溶剂化过程并改善界面动力学行为。

静电势分布与脱溶剂化能垒的计算结果一致。碳酸酯分子在羰基氧附近呈现强负电势区, 体现出与 Na^+ 的强配位作用。而 DOL 分子表面电势分布相对均匀, 极性较弱, 因而与 Na 的结合更为松弛。这种特性使得引入 DOL 在不牺牲碳酸酯体系溶盐能力和宽电化学窗口的同时, 能够有效削弱 Na 的强溶剂化壳层, 降低脱溶剂化能垒。

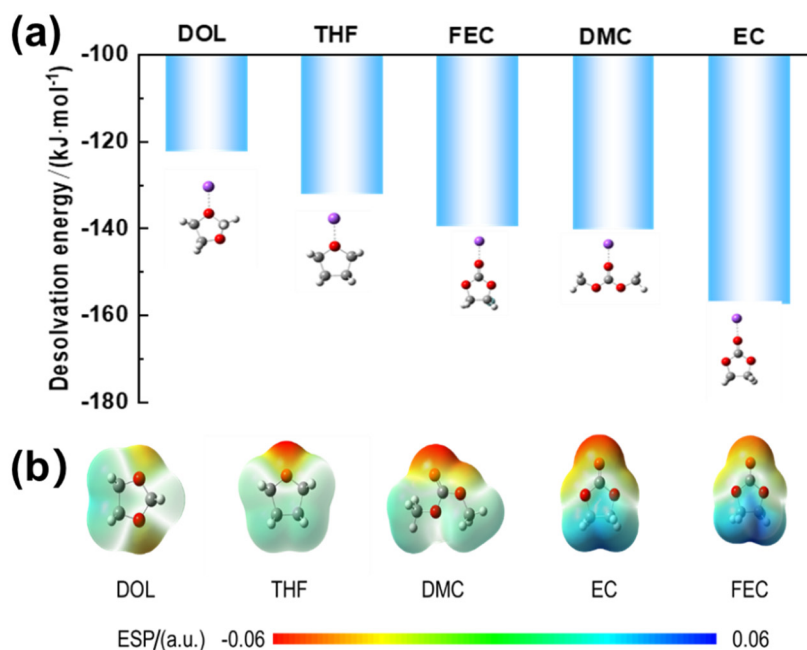


图 1 (a)不同溶剂的脱溶剂化能和(b)溶剂分子静电势分布

Fig. 1 (a) Desolvation energies of different solvents and (b) electrostatic potential distribution of solvent molecules

THF: Tetrahydrofuran; FEC: Fluoroethylene carbonate; ESP: Electrostatic potential

基于上述分析,本研究提出了一种“强-弱溶剂”协同调控策略,旨在平衡电解质的溶剂化能力和脱溶剂化动力学。具体而言,在碳酸酯基强溶剂体系中引入弱溶剂化分子 DOL,通过优化二者比例,既能保持碳酸酯的高溶盐能力和宽电化学窗口,又能有效降低 Na 的脱溶剂化能垒,改善界面动力学。最终确定的“强+弱”电解液配方为 NDP($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaPF₆的 DOL/EC/DEC/DMC 溶液(体积比 10 : 2.3 : 2.3 : 2.3))。作为对比,不含 DOL 的碳酸酯电解质($1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaPF₆的 EC/DEC/DMC(体积比 1 : 1 : 1)溶液记为 NP,用于评估 DOL 对电解液性能的影响。

钠离子脱溶剂化过程是影响电池界面行为与循环性能的关键环节^[23],为系统揭示溶剂化结构随配方变化的演化,本研究对三种 NaPF₆ 基电解液在 $680\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 波段进行了拉曼表征以及多峰拟合(图 2)。 720 cm^{-1} 附近的拉曼峰对应自由溶剂/弱配位溶剂响应, 738 cm^{-1} 处的拉曼峰对应溶剂分离离子对(SSIP),而 $743\sim 755 \text{ cm}^{-1}$ 区间对应接触离子对/聚集体(AGG/CIP)。拟合后得到 NP 的 SSIP 和 AGG/CIP 面积比为 **65.4 : 34.6**,NDP 为 24.8 : 75.2, HNP 为 20.3 : 79.7。PF₆⁻主峰从 NP 的 738 cm^{-1} 显著蓝移到 NDP 和 HNP 的 743 cm^{-1} ,且高频的 AGG/CIP 面积

比大幅增强、SSIP 面积比显著降低。同时 NDP 与 HNP 的谱带展宽,表明局域配位环境呈多态性。NP 中 PF₆⁻主要以 SSIP 形式存在,表明碳酸酯溶剂分子对 Na⁺表现出较强的溶剂化主导作用,阴离子受限于溶剂隔离。而引入 DOL(NDP)或直接提高盐浓度(HNP)均能显著提高 AGG/CIP 比例,使阴离子更多进入 Na⁺的近邻配位环境。尽管 NDP 的总体盐浓度与 NP 相同,但 NDP 的溶剂化谱形已逼近 HNP,表明弱配位溶剂(DOL)可在局部尺度上复制高浓度条件下的阴离子主导配位态。从分子机理上看,SSIP 转化为 AGG/CIP 意味着溶剂化壳层的配位强度或配位数下降,因而降低了 Na⁺的脱溶剂化能垒并利于界面与体相的离子迁移。更进一步,AGG 主导的溶剂化格局既为阴离子优先还原生成无机性 SEI 膜(如 NaF)提供了前驱结构,也改变了体相传输行为。电导率结果与拉曼测试一致。NDP、NP 和 HNP 电解液的离子电导率分别为 9.31 、 5.25 和 $9.44 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,表明 NDP 虽含较高比例的 AGG,但在 DOL 的弱溶剂化作用与较低黏度,及 Na⁺-PF₆⁻迁移效应的共同作用下,Na⁺的脱溶剂化能垒与界面阻抗降低,浓差极化得到缓解,进而提升了整体离子传输能力。引入 DOL 在不改变碳酸酯基体系总体溶盐能力的前提下,显

著提升 PF_6^- 在溶剂化壳层中的参与度, 从而重塑溶剂化结构并影响后续 SEI 膜的形成与界面动力学。这一现象源于溶盐能力主要受溶剂 ϵ 控制。碳酸酯具有强极性, 能够充分解离 NaPF_6 , 是体系溶盐能力的核心支撑。相比之下, DOL 的介电常数较低($\epsilon=6.79$), 本身溶盐能力有限, 但与碳酸酯溶剂 10:7 的体积比

并未破坏碳酸酯构成的极性连续相, 使 NaPF_6 的解离度得以保持。同时, DOL 与 Na^+ 的弱结合减少了溶剂化壳层的致密程度, 为离子解离与重排提供了更为灵活的结构环境。因此, 引入 DOL 既维持了体系的高溶盐能力, 又有效增强了阴离子在溶剂化结构中的参与程度。

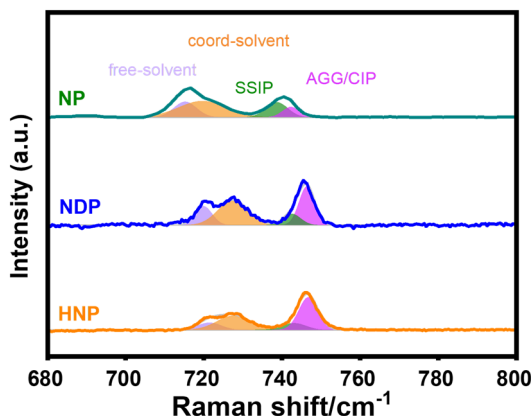


图 2 NP、NDP 和 HNP 电解质的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of NP, NDP and HNP electrolytes

2.2 电化学性能分析

为了验证电解液体系的稳定性与界面动力学特性, 对其进行了 LSV 和塔菲尔曲线测试, 如图 3 所示。在该体系中引入弱溶剂化的环醚类 DOL 后, 电解液的氧化电位仍维持在 4.2 V 以上, 说明加入 DOL 并未破坏碳酸酯体系固有的高电压稳定性。一方面, DOL 与 Na^+ 的结合能较低, 不会因其比例提高而触发溶剂氧化; 另一方面, PF_6^- 阴离子具备良好的氧化

耐受性, 且在高电位下可诱导 DOL 在界面发生部分开环聚合, 增强体系的抗氧化能力。塔菲尔曲线进一步揭示了 DOL 对钠金属界面动力学的促进作用。相比纯碳酸酯电解液 NP, NDP 的交换电流密度提升近两倍, 表明 DOL 优化了 Na^+ 的溶剂化环境并加快了界面电荷转移过程, 从而降低电化学极化并提升界面反应动力学。

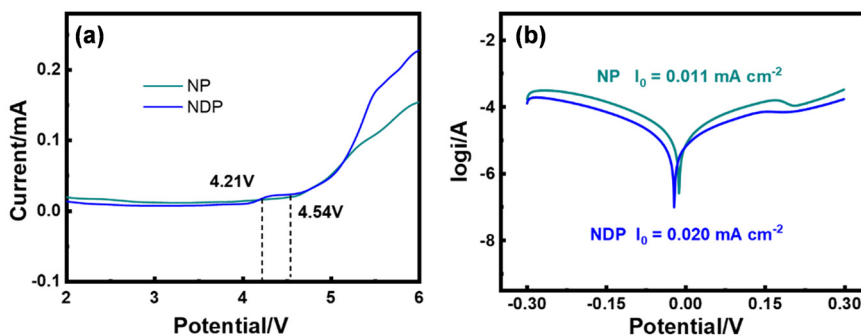


图 3 NP 和 NDP 电解质的(a)LSV 曲线和(b)塔菲尔曲线

Fig. 3 (a) LSV curves and (b) Tafel plots of NP and NDP electrolytes

通过 Na|Na 对称电池的电化学阻抗谱(EIS)测试评估 DOL 对界面性质的改善作用。NP 电池的界面阻抗高达约 3000 Ω (图 4(a)), 而 NDP 电池显著下降至约 500 Ω , 降幅达 83%。引入 DOL 能够有效优化

界面电荷传输行为, DOL 赋予了钠金属电极良好的界面相容性, 为实现稳定的长期循环提供了有力支撑。

电解质的 Na^+ 迁移数对 SMBs 的实际应用至关

重要。为评估 Na^+ 的传递能力, 测试了 $\text{Na}|\text{NP}|\text{Na}$ 和 $\text{Na}|\text{NDP}|\text{Na}$ 对称电池的电流-时间曲线和极化前后的 EIS 谱图, 并计算了 Na^+ 迁移数。随着极化时间延长, 电流逐渐衰减并趋于稳定(图 4(b, c))。计算结果表明, NP 和 NDP 的 Na^+ 迁移数分别为 0.47 和 0.64, 后者约为前者的 1.4 倍。根据空间电荷理论^[24], Na^+ 与阴离子在外加电场作用下沿相反方向迁移, 易在界面形成空间电荷层并引起浓度极化, 从而诱发不均匀沉积和枝晶生长。NDP 迁移数提高主要源于其溶剂化结构与界面性质的优化。引入 DOL 促使更多 PF_6^- 进入 Na^+ 的溶剂化壳层形成 AGG, 减少自由阴离子的反向迁移竞争。同时, 弱溶剂化的 DOL 降低了 Na^+ 的脱溶剂化能垒, 并诱导形成富含 NaF 的无机 SEI 膜, 显著改善了界面离子传导与电荷转移动力学^[25]。最终 Na^+ 在总载流子中的有效贡献提升, 迁移数显著增加, 降低界面极化并促进均匀沉积。

电解质与钠金属负极的相容性通过 $\text{Na}|\text{Na}$ 对称

电池的沉积/剥离循环进行评估(图 4(d, e))。结果显示, NP 电解液表现出较大的极化电压(约 0.10 V), 而引入 DOL 后, NDP 体系的极化电压显著降低至 0.04 V, 降幅达到 60%。结果表明, 醚酯混合电解液相较于传统碳酸酯体系能够显著改善钠金属负极的界面相容性, 并有效抑制极化。

为了揭示 DOL 改性电解液在钠金属负极上表现出优异界面相容性的原因, 拆解循环后的 $\text{Na}|\text{Na}$ 对称电池, 系统分析钠片表面的形貌和结构(图 4(f))。在 NDP 电解液中循环后的钠片表面光滑且致密, 几乎未观察到明显的枝晶或不均匀沉积, 这与其在沉积/剥离循环过程中表现出的低极化与高稳定性高度一致。相比之下, 在 NP 电解液中循环后的钠片表面则分布有大量枝晶和松散沉积层, 反映出该体系无法形成稳定有效的 SEI 膜, 最终导致钠沉积行为失控并存在短路风险。这一结果验证了引入 DOL 能够显著改善钠金属负极的界面稳定性。

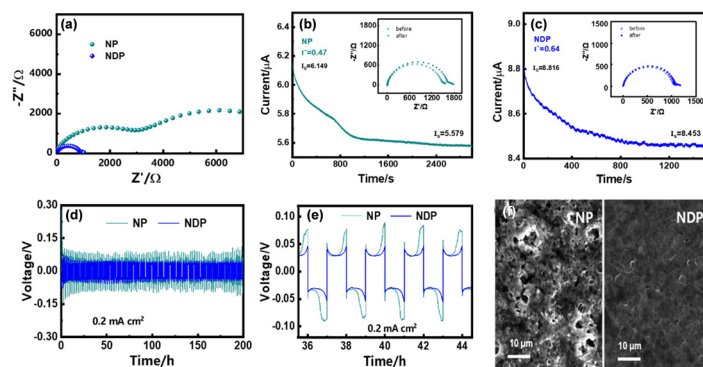


图 4 NP 与 NDP 电解液中钠金属负极界面行为与沉积/剥离稳定性

Fig. 4 Interfacial behavior and plating/stripping stability of sodium metal anodes in NP and NDP electrolytes (a) Room-temperature EIS spectra of $\text{Na}|\text{Na}$ symmetric cells; Current-time profiles of (b) $\text{Na}|\text{NP}|\text{Na}$ and (c) $\text{Na}|\text{NDP}|\text{Na}$ symmetric cells with insets showing impedance spectra of the corresponding cells before and after polarization; (d) Sodium plating/stripping cycling performance with different electrolytes and (e) the corresponding enlarged views; (f) SEM images of sodium metal electrodes after cycling in cells with different electrolytes

基于碳酸酯与 DOL 改性碳酸酯电解液组装了以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为正极、金属钠为负极的钠金属全电池并进行性能测试。图 5(a)展示了电池的 EIS 谱图。NDP 全电池的界面阻抗显著降低, 说明了引入 DOL 能够有效改善钠金属电极的界面相容性。对上述全电池在 2~4 V、室温(30 °C)条件下进行了不同倍率下的充放电测试, 如图 5(b)所示。与 NP 相比, NDP 电解液在低倍率下具有更高的放电容量, 展现出更快

的界面电荷转移与反应动力学。在较高倍率下, NDP 容量输出与传统碳酸酯体系相当, 显示出良好的结构稳定性与倍率耐受性。结果表明, 引入 DOL 有助于优化 Na^+ 的溶剂化结构和界面传输过程, 从而提升体系的动力学性能。

为评估 NDP 体系的循环稳定性, 对基于 NP 和 NDP 电解液的钠金属电池在 2C 倍率下进行了循环测试(图 5(c))。结果表明, NDP 电池在循环 1600 次

后仍保持 $94.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 容量保持率为 92.1%, 表现出优异的循环稳定性; 相比之下, NP 电池在约 500 次循环后因钠枝晶刺穿隔膜而失效。该差异主要源于碳酸酯电解液易分解形成力学稳定性较差的 SEI 膜, 导致界面持续破裂并加剧枝晶生长。充放电曲线进一步验证了这一结论(图 5(d)), NDP 电池在前 400 次循环中始终保持稳定的电压平台和较低极化电压, 表明其界面传输稳定、动力学性能优异。

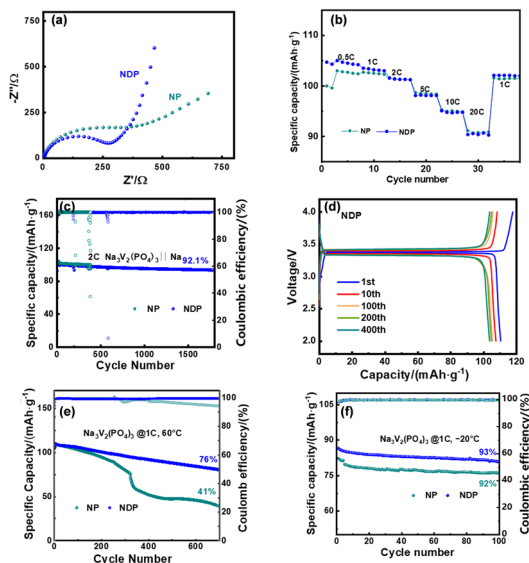


图 5 NP 与 NDP 电解液中 $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池的电化学动力学与循环稳定性

Fig. 5 Electrochemical kinetics and cycling stabilities of $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cells in NP and NDP electrolytes
(a) EIS spectra; (b) Rate performance; (c) Charge–discharge cycling at room temperature; (d) Charge–discharge voltage profiles at different cycle numbers; Charge–discharge cycling at (e) 60 and (f) -20°C

为探究其内在电化学机理, 通过 DFT 计算深入分析溶剂化结构的电子特性, 揭示了 SEI 膜形成的 + - 关键机制(图 6(a, b))。研究表明, DOL 稀释电解液中的溶剂化复合物($\text{NaPF}_6\text{-DOL}$)的 LUMO 能级明显降低到 -0.73 eV 。LUMO 能级下移表明溶剂化复合物在电极界面更易发生还原分解^[26]。在含 DOL 的溶剂化结构中, LUMO 电子密度主要局域在 PF_6^- 阴离子周围。使其优先作为电子受体发生还原分解并形成富含 NaF 的无机 SEI 膜, 而 DOL 与碳酸酯溶剂因 LUMO 能级较高得以保留, 从而抑制有机副产物生成。该结果与实验表征高度一致, 说明 PF_6^- -DOL 体系可通过调控 LUMO 分布选择性调变 SEI 组分, 构建以无机相为主的稳定界面层。从溶剂化层面看, DOL 对溶剂化结构的优化可归因于“弱溶剂化竞争与阴离子协同调控”机制。首先, DFT 计算显示 DOL 与 Na^+ 的结合能($-118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)显著弱于碳酸酯类溶剂(如 EC, $-165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因而 DOL 虽能参与 Na^+

同时考察了两种体系在宽温域下的循环性能。在 60°C 条件下(图 5(e)), NP 电池循环 700 次后的容量保持率仅为 41%, 而 NDP 电池仍可保持 76%。在 -20°C 低温下(图 5(f)), NP 电池容量明显衰减, 而 NDP 电池在 100 次循环后容量仍达 $80.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其保持率为 93.6%。DOL 的引入可优化 Na^+ 溶剂化结构并促进低温脱溶剂化过程, 显著提升钠金属电池在宽温域下的循环稳定性。

溶剂化, 但仅以弱配位的方式与碳酸酯竞争配位位点, 使原本致密的碳酸酯溶剂化壳层出现松弛, 有效削弱了强溶剂-离子相互作用。其次, 松弛效应为 PF_6^- 提供了更充裕的配位空间, 促进阴离子进入溶剂化壳层。尽管引入 DOL 并未改变盐浓度, 但其削弱了溶剂-离子束缚, 降低了 Na^+ 对溶剂的依赖, 使阴离子在相同盐用量下更易参与配位, 从而有效提高了 AGG 比例, 呈现出类似“局部高盐效应”的结构特征^[27]。此外, 还计算了阴离子- Na^+ 与 DOL 的键能大小。结果显示, 在 NaPF_6 中 DOL 与复合物的结合能为 -0.011 eV , 表明 DOL 难以有效进入 NDP 体系的溶剂化壳层。结合溶剂化复合物 LUMO 能级下降幅度的变化可以看出, 引入 DOL 主要通过调控溶剂化结构与界面电子分布, 影响界面还原反应路径, 从而对电池性能产生重要作用。

为考察 SEI 膜成分对电池动力学的实际影响, 通过 XPS 谱图深度剖析了 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池循环 50

次后金属电极的表面成分(图 6(c~e))。在传统碳酸酯电解质(NP)中循环的钠片, 表面观察到有机层明显聚集, C-O、C=O 和 O=C-OR 物种的峰强度表明碳酸盐溶剂持续分解形成了富有机组分的 SEI 膜。而对于在醚酯混合电解质(NDP)中循环的钠片, SEI 膜的 NaF 含量则明显较高, 同时可观察到额外的 O-C-O

峰, 提示部分 DOL 可能发生表面聚合。综上, DOL 通过参与溶剂化结构、降低 LUMO 能级, 促进阴离子在电极表面优先分解, 形成富含无机成分的 SEI 膜。这类无机主导的 SEI 膜不仅可以充当抵御电解液持续分解的坚固“铠甲”, 还能通过丰富的晶界显著改善 Na^+ 迁移动力学。

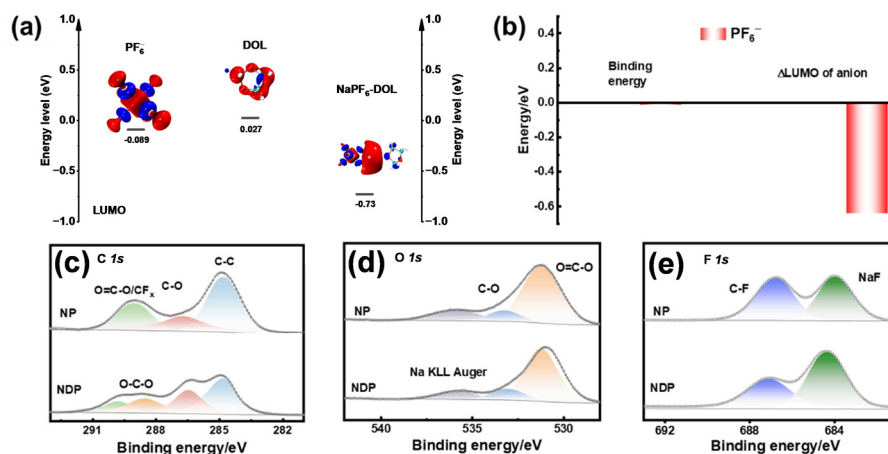


图 6 DOL- NaPF_6 相互作用的理论计算与界面化学表征

Fig. 6 Theoretical calculations and interfacial chemical analysis of DOL- NaPF_6 interactions

(a) LUMO energy levels of PF_6^- , DOL and their solvation complex; (b) Binding energies between NaPF_6 and DOL before and after interaction, along with the corresponding changes in the LUMO energy levels of NaPF_6 -DOL; (c) C 1s, (d) O 1s, and (e) F 1s XPS spectra of interfacial Na electrodes of Na/Na symmetric cells with NP and NDP electrolytes after 50 cycles

基于以上表征测试和理论计算, 提出了不同电解质体系中 Na^+ 溶剂化鞘层结构及其对 Na 沉积和 SEI 膜特征的影响示意图(图 7)。在 NDP 电解质中, 阴离子与钠离子强配位, 使更多 PF_6^- 参与 Na^+ 溶剂化鞘结构的形成。这不仅增强了 Na^+ 迁移能力和电导率, 还促进形成更多 AGG 组分, 从而构建富无机的 SEI 膜, 有利于实现均匀的钠沉积并有效抑制枝晶生长。此外, NDP 体系中引入 DOL 有助于优化溶剂化结

构, 降低 Na^+ 脱溶剂化能垒, 改善电极与电解质的相容性, 抑制电解液的进一步分解, 从而在钠金属电池中实现高通量、均匀的 Na^+ 沉积。在长时间循环测试中, 这也表现为 NDP 电解质较低的极化电压和更平滑的负极/电解质界面。优越的溶剂化结构和无机主导的 SEI 膜是实现稳定 Na 沉积和高循环稳定性的关键。

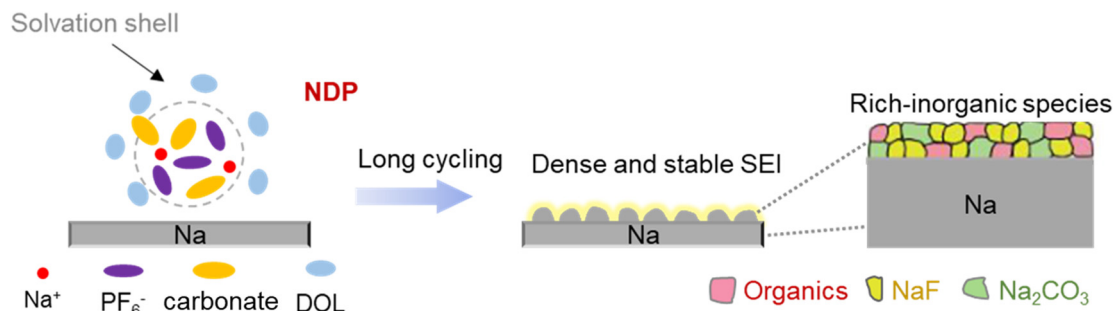


图 7 NDP 电解质中溶剂化结构调控及其诱导的钠金属负极稳定 SEI 膜形成的机理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of solvation structure regulation and the formation of a stable SEI film on sodium metal anodes in the NDP electrolyte

3. 结论

本研究通过向传统强极性碳酸酯电解质中引入弱溶剂化醚类溶剂 DOL, 可以有效优化 Na^+ 溶剂化鞘结构, 降低脱溶剂化能垒, 改善界面离子传输, 从而促进钠金属均匀沉积。在 PF_6^- 体系中, DOL 可以促进更多阴离子参与 Na^+ 溶剂化, 进一步降低溶剂化复合物的 LUMO 能级, 诱导形成富含 NaF 的无机 SEI 膜, 从而抑制电解液副反应与枝晶生长, 实现均匀的钠沉积和优异的界面动力学。以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 作为正极时, 电池在 2C 倍率下循环 1600 次后仍保持 92.1% 的容量保持率。在 2C 倍率下循环 1600 次后容量保持率高达 92.1%, 低温循环 100 次后仍保持 93.6% 的容量, 体现了良好的循环稳定性与低温性能。本研究提出的“强弱溶剂”协同调控策略, 为下一代高性能钠金属电池开发高安全性、高稳定性的液态电解质体系提供了新的思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250448> 查看。

参考文献:

- [1] WU X, LIU Y, WANG J, *et al.* Toward circular energy: exploring direct regeneration for lithium-ion battery sustainability. *Advanced Materials*, 2024, **36(32)**: 2403818.
- [2] WINTER M, BARNETT B, XU K. Before Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 2018, **118(23)**: 11433.
- [3] GOIKOLEA E, PALOMARES V, WANG S, *et al.* Na-ion batteries—approaching old and new challenges. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(44)**: 2002055.
- [4] 林翔宇, 王小明, 高立克, 等. 新型钠离子电池储能系统集成技术. 广西电力, 2025, **48(1)**: 1.
- [5] HUANG Y, WANG C, LV H, *et al.* Bifunctional interphase promotes Li^+ de-solvation and transportation enabling fast-charging graphite anode at low temperature. *Advanced Materials*, 2024, **36(13)**: 2308675.
- [6] YI G G, WU Y Y, ZU X H. Non-solvent and low-temperature preparation of porous silicon-carbon anodes for enhanced lithium storage. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(12)**: 1379.
- [7] DUFFNER F, KRONMEYER N, TÜBKE J, *et al.* Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. *Nature Energy*, 2021, **6(2)**: 123.
- [8] 张智强, 董德锐, 曹柳悦, 等. 三维碳基集流体在高比能钠金属电池的应用与展望. 化学学报, 2025, **83(11)**: 1386.
- [9] LUO J, YANG M R, WANG D H, *et al.* A fast Na-ion conduction polymer electrolyte via triangular synergy strategy for quasi-solid-state batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62(52)**: e202315076.
- [10] GUO X N, XIE Z K, WANG R X, *et al.* Interface-compatible gel-polymer electrolyte enabled by NaF-solubility-regulation toward all-climate solid-state sodium. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63(18)**: e202402245.
- [11] CHANG X T, CHENG R L, WANG T F. Fluorinated carbon nitride-assisted solvation-regulation engineering toward polyvinylidene fluoride-based electrolytes for long-lifespan solid-state lithium batteries. *Energy Environmental Science*, 2025, **18**: 9490.
- [12] LI Y, ZHOU Q, WENG S, *et al.* Interfacial engineering to achieve an energy density of over 200 Wh kg^{-1} in sodium batteries. *Nature Energy*, 2022, **7(6)**: 51.
- [13] WANG C, THENUWARA A C, LUO J, *et al.* Extending the low-temperature operation of sodium metal batteries combining linear and cyclic ether-based electrolyte solutions. *Nature Communications*, 2022, **13(1)**: 4934.
- [14] DOI K, YAMADA Y, OKOSHI M, *et al.* Reversible sodium metal electrodes: is fluorine an essential interphasial component? *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(24)**: 8024.
- [15] WU Y, WANG A, HU Q, *et al.* Significance of antisolvents on solvation structures enhancing interfacial chemistry in localized high-concentration electrolytes. *ACS Central Science*, 2022, **8(9)**: 1290.
- [16] JIANG Y, YANG Y, LING F, *et al.* Artificial heterogeneous interphase layer with boosted ion affinity and diffusion for Na/K-metal batteries. *Advanced Materials*, 2022, **34(13)**: 2109439.
- [17] GAO Y, YAN Z, GRAY J L, *et al.* Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions. *Nature Materials*, 2019, **18(4)**: 384.
- [18] YUAN H, NAI J, TIAN H, *et al.* An ultrastable lithium metal anode enabled by designed metal fluoride spansules. *Science Advances*, **6(10)**: eaaz3112.
- [19] WANG Y, YANG H, HU T, *et al.* Designing electrolytes by thermodynamics. *National Science Review*, 2025, **12(5)**: nwaf100.
- [20] HOU X, LI T, QIU Y, *et al.* Interfacial chemistry of perfluorinated-anion additives deciphering ether-based electrolytes for sodium-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2024, **9(2)**: 461.
- [21] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 2004, **104(10)**: 4303.
- [22] SHAKOURIAN M, KAMATH G, SMITH K, *et al.* Trends in Na-ion solvation with alkyl-carbonate electrolytes for sodium-ion batteries: insights from first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(40)**: 22747.
- [23] CHEN Y, CHEN L, DONG Z, *et al.* Ultrafast cointercalation

- chemistry for low-temperature sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(24)**: 20431.
- [24] WANG C, SUN Z, LIU Y, *et al.* A weakly coordinating-intervention strategy for modulating Na⁺ solvation sheathes and constructing robust interphase in sodium-metal batteries. *Nature Communication*, 2024, **15**: 6292.
- [25] CUI Y, NI Y, WANG Y, *et al.* Temperature-adapted ultraweakly solvating electrolyte for cold-resistant sodium-ion batteries. *Advanced Energy Material*. 2025,**15(21)**: 2405363.
- [26] CHEN X, SHEN X, HOU T Z, *et al.* Ion-solvent chemistry-inspired cation-additive strategy to stabilize electrolytes for sodium-metal batteries. *Chem*, 2020, **6(9)**: 2242.
- [27] ZHENG C, YAO Q, SUN Y, *et al.* Enhancing low-temperature performance of sodium-ion batteries *via* anion-solvent interactions. *Advanced Functional Material*, DOI: 10.1002/adfm.202501303.

补充材料

基于电解液调控的钠金属负极界面改性及性能研究

梁沁沁^{1,2}, 蒙莹¹, 李丹丹¹, 韩方源^{1,2}, 喻敏^{1,2}, 唐彬^{1,2}, 罗宗昌^{1,2}, 李建新^{1,2}

(1. 广西电网有限责任公司电力科学研究院, 南宁 530023; 2. 广西电力装备智能控制与运维重点实验室, 南宁 530023)

S1 实验试剂及材料

1,3-二氧戊环(DOL, 99.8%, 苏州多多化学科技有限公司), 六氟磷酸钠(NaPF_6 , 99.99%, 苏州多多化学科技有限公司), 混合碳酸酯溶剂(苏州多多化学科技有限公司), 金属钠片分析纯(A.R, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸钒钠(99.99%, 上海凌峰化学试剂有限公司), 碳酸乙烯酯(EC, 99%, 苏州多多化学科技有限公司), 碳酸二甲酯(DMC, 99%, 苏州多多化学科技有限公司), 碳酸二乙酯(DEC, 99%, 苏州多多化

学科技有限公司), 碳酸甲乙酯(EMC, 99%, 苏州多多化学科技有限公司), *N*-甲基吡咯烷酮(99.9%, 阿拉丁(上海)有限公司), 导电 Super P(99.9%, 阿拉丁(上海)有限公司), 聚偏二氟乙烯(99.9%, 阿拉丁(上海)有限公司), 泡沫镍网(99.9%, 广东烛光新能源科技有限公司), 玻璃纤维隔膜 GF/D(英国沃特曼), 电池壳、垫片、不锈钢等工业级(广东烛光新能源科技有限公司)。