

参赛学生姓名：李泰泽

中学：北师大附属实验中学

省份：北京市

国家/地区：中国

指导老师姓名：王华 朱乔楠 刘立冬

指导老师单位：北京航空航天大学

北师大附属实验中学

论文题目：对于高压无负极钠离子电

池电解液的添加剂研究

摘要

近年来,我国对以蓄电池为首的储能需求大幅度增加,传统的锂离子电池在资源供应、成本与安全性等方面的局限日益凸显,锂离子电池已经不能很好地满足当下社会的需求。因此,寻找可行的电池替代方案成为了电化学储能领域的研究重点。无负极钠离子电池因其自身高理论能量密度上限、高安全性以及其低廉的成本引起了众多科学家的关注,但其能量密度仍与锂离子电池存在差距。提高电池的工作电压是提升能量密度的有效途径之一,而高压下电解液氧化分解是制约电压提升的关键问题。在此,本研究引入 α,ω -二硅醚作为添加剂来抑制电解液在高压下的副反应,并达到了 4.7V 的高氧化分解电位,并首次使用含有 1,3-双(三甲基硅氧基)丙烷的电解液实现了 0.5C 充放电倍率下循环 12 周,平均库伦效率为 96.1%,初始比容量为 155.6mAh/g,比容量保持率为 61.4%的扣式全电池。再此基础上,本研究还对 α,ω -二硅醚在二乙二醇二甲醚中的溶解机理进行了初步的研究与实验,发现了 α,ω -二硅醚在二乙二醇二甲醚中的不稳定的动力学性质,并初步考察了硅醚添加含量对电池氧化分解电位的影响。本研究为进一步提高钠离子电池的能量密度,开发新型含硅有机添加剂,深入理解有机溶剂的溶解过程提供了参考。

关键词: 无负极, 钠离子电池, 高压, 电解液, 添加剂

目录

第一章 引言	1
第二章 结果与讨论	2
2.1 BTE 的结构及其在 G2 中的溶解行为	3
2.2 BTE 含量对电池性能的影响	4
2.3 BTP 对电池性能的影响	7
2.4 分相	8
第三章 实验部分	10
3.1 实验材料	10
3.2 电池组分制备	11
3.3 各组实验的变量与环境	12
第四章 总结与展望	15
致谢	16
参考文献	19
附录	20

第一章 引言

近十年来,我国新能源产业与人工智能行业飞速发展,社会对储能系统数量与质量的要求愈发提高,以二次电池为代表的电化学储能领域也迎来了新的挑战。传统的锂离子电池随着我国锂矿资源储量不足的国家安全隐患与锂电池自身制造成本昂贵等弊端的不断暴露,近年来,社会各界致力于寻找一类性能相近或更好的电池作为替代锂离子电池的更佳选择。^[1]作为同主族元素的钠元素则成为了近些年来电化学领域研究的重点。它具有和锂元素相似的化学性质,这使得对钠离子电池的研究可以部分借鉴锂离子电池的成功经验;而在物理性质上,钠金属更低的硬度使其在电化学环境下生长的枝晶更难刺穿位于负极表面的固体电解质界面膜(SEI)与两电极之间的隔膜,这使钠离子电池相较于传统锂离子电池而言,具有更加优秀的安全性能。但同时,两者在物理与化学性质上的不同之处也为电池的研究带来了挑战。在传统的锂离子电池设计中,负极电极的设计常使用石墨插层的方法,而钠离子因为自身半径大、与石墨热力学不匹配等复杂特性导致其插层效率远低于锂离子。硬碳等石墨替代材料虽可在一定程度上改善储钠性能^[1],但是直接使用碱金属作为负极的方案可以更显著提高钠离子电池的能量密度。传统工艺在电池装配时直接将碱金属放置于负极,这为常规钠金属电池的安裝与生产带来了严重的安全隐患与严苛的环境要求。采用“无负极”的设计方法却可以有效解决上述问题,并进一步提升电池的能量密度:在初始状态下不在负极处放置不具有反应活性的集流体,以替代高活性碱金属,让钠离子在电池的首周循环中在负极表面还原沉积成钠金属层并与电解液组分联合形成 SEI 膜,再将该沉积层作为后续循环中的真正电极。这种方法大幅度减少了电池的体积和活性物质负载质量,继而提升了电池的体积与质量能量密度。不过这种设计方法也需要溶剂具有较强的还原稳定性与对于钠离子较强的溶剂化能力,让钠盐可以溶解并解离;而以二乙二醇二甲醚(G2)为代表的有机醚类物质就可以很好地承担起这个工作,替代传统电池中常见的碳酸酯类电解液。

根据能量密度的定义可知,电池的能量密度=电池的比容量 $\times$ 平均放电电压。因此,除了提高电池的比容量,提高电池的放电电压也是提高电池能量密度关键。虽然 G2 等醚类溶剂可以很好地溶解钠盐,但其在高电压下的氧化稳定性有限;同时,常规的电解液中难免残留微量水,这些微量的水分子会促使一些钠盐(如

NaPF₆)发生水解,生成 HF 等有害酸性物种。HF 会攻击醚类溶剂的 C-O 键,导致电解液发生分解、产生有害气体,损害电池性能的同时产生安全隐患;在高电压下电池内部的副反应会加剧,这会使得电池比容量衰减过快,影响电池的长循环性能。因此,抑制电解液中水与酸性物种的含量、拓宽电解液的高压稳定区间,是进一步提升无负极钠金属电池能量密度的关键。

在常规的电解液中引入功能性添加剂是解决上述问题的有效途径。在锂离子电池的研究中,将含硅有机分子作为添加剂引入电解液以改善电池高压性能已经得到了有效的论证。^{[2][3]}类似的,本研究将通过引入一种新型含硅有机添加剂 1,2-双(三甲基硅氧基)乙烷(BTE)作为高压无负极钠离子电池的除水除酸添加剂。BTE 的 Si-O 键相较于 C-O 键而言,具有更强的可极化性,这使得环境中的卤化氢会优先攻击 Si-O 键而不是 C-O 键,同时会生成更稳定的 Si-F 键,热力学驱动力更强,从而保护作为主溶剂的 G2,抑制高压下电池内部电解液的分解与其他副反应,从而提高电池的氧化分解电位。^{[4][5]}另外,本研究还进一步引入其同系物 1,3-双(三甲基硅氧基)丙烷(BTP)对电池性能的影响,讨论 BTE 同系物中心碳链的长度对电池性能的影响。

添加剂在溶剂中的溶解稳定性同样会直接影响电解液性能。在溶解的过程中,受限于溶解度,两种有机溶剂互相混合时常会产生分相的现象,在本研究所提及的 BTE 与 BTP 对 G2 在达到溶解上限时也会发生分相的现象。但与常见的稳定溶解不同,BTE 在 G2 中的溶解并不是稳定的,随着静置时间的延长,BTE 会在某一时间节点后逐渐从 G2 中析出,产生明显的分相。这种添加剂析出的问题会降低电解液中的添加剂浓度,影响电池性能。研究它的机理可以为寻找提高添加剂溶解度、进一步提升电池性能提供帮助。

第二章 结果与讨论

2.1 BTE 的结构及其在 G2 中的溶解行为

BTE 是一种有机硅醚,它在化工领域是一种常见的硅烷偶联剂。其结构如图 1.a 所示。从它的结构示意图中可以看出,BTE 分子的两侧对称拥有着两个 Si-O 键。这是它在体系中发挥作用的主要官能团。

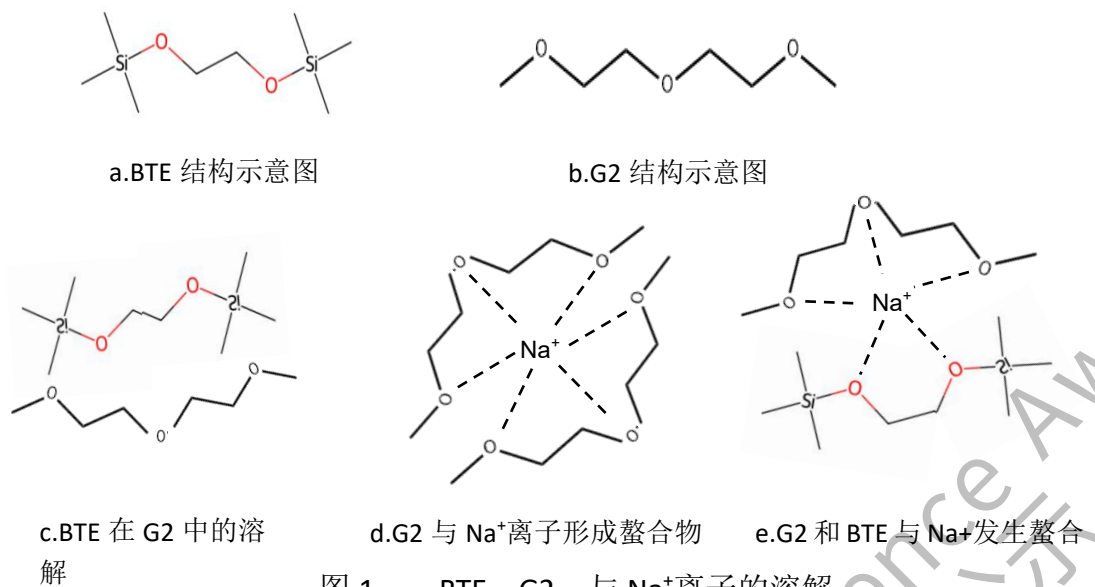


图 1 BTE, G2, 与 Na⁺离子的溶解

相较于普通醚类物质的 C-O 键, Si-O 键具有更高的键能, 这使其相较于普通的 C-O 键, 在中性的常规环境下, Si-O 键会更加稳定。但对于卤化氢等试剂的亲核攻击, Si-O 键体现出来的反应活性, 却远大于 C-O 键。这是因为在 Si-O 的结构中, 氧的孤电子对会发生离域, 填入硅的反键轨道中, 形成超共轭效应。这会使硅氧键的可极化性变得更强: 在极性环境中, 分子中的硅原子会带有更强的正电性; 同时, 氧原子会带有更强的负电性。而从热力学角度看, Si-F 键的键能显著地大于 C-H 键的键能,^[6]这使得 HF 与硅氧键的产物较 HF 与碳氧键的产物更加稳定, 因而让 HF 与 BTE 反应的热力学倾向更大。硅氧键的这些性质会促进环境中氢离子和卤素离子优先与硅醚中的氧原子与硅原子结合, 生成对电池无害的醇类物质, 从而防止 HF 直接进攻作为主溶剂的 G2, 以达到抑制副反应的目的。

G2 是一种常见的有机极性溶剂, 其结构如图 1.b 所示。得益于其与 BTE 相似的结构, 两者具有相似的极性位点。在不添加任何其他物质的前提下, 两者可以通过自身构象的改变, 形成溶剂化的分子, 在室温环境下任意比互溶, 如图 1.c 所示。但是, 这种结构并不能一直保持下去。当我们向体系中引入带强正电性的钠阳离子时, G2 的构象就会发生改变, 并优先与 Na⁺结合, 而不是 BTE, 形成如图 1.d 所示的结构。这种构型的实质是有机分子带强负电性的部分与 Na⁺发生螯合, 在附近的 6 个位点上与 Na⁺发生配位, 如图 1.d 所示。这种结构会使 G2 的极性位点发生构象上的固定, 使 G2 的σ键无法自由的转动, 从而使 BTE 难以直接与已经与 Na⁺发生螯合的 G2 结合, 也相对而言较难以进入 G2 与 Na⁺的溶

剂化层，和进行 Na^+ 结合，形成图 1.e 的形式。此时 BTE 只能与自身分子发生堆叠或尝试与电解液中其余的 G2 分子结合，宏观上表现为溶解度下降并出现分相。

2.2 BTE 含量对电池性能的影响

首先进行第一组实验，验证 BTE 是否能够改善电解液的高压稳定性。在这组实验中，我们向 G2 中添加了一定量的 BTE，体积比为 G2 : BTE = 8: 2，并对使用调配好的电解液组装的半电池进行了线性伏安扫描(LSV)测试，以查看 BTE 是否能对电池性能产生影响。如果上述的测试中电池的氧化分解电位明显高于对照组，则说明 BTE 确实能对电池性能有积极的影响。

本工作以电化学稳定窗口 (ESW) 衡量电解液不发生明显氧化还原分解的电压范围。在 LSV 测试中，当输出电流绝对值保持在小于 $1 \times 10^{-4} \text{A}$ 时，可认为电解液不发生分解(或分解可以忽略)，即该电压处于 ESW 的范围内。计算公式为 $\text{ESW} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ ，其中 E_{ox} 为氧化分解电位， E_{red} 为还原分解电位。电池的工作电压经常设置在这个区间内。可以看出，在电池的还原分解电位不变的前提下，提高电池的氧化分解电位，就可以提高电池的 ESW，从而进一步提高电池的工作电压。

第一组实验表明，BTE 可以有效地提高电池的氧化分解电位，其氧化分解电位从 4.4V 提升到了 4.7V(图 2.a)。这组实验结果与 BTE 的 Si-O 键会优先清除 HF 等酸性物质、保护 G2 不被分解的预期一致，验证了初始的设想，为后续的实验提供了基本的思路。

上述结果提出了新的问题： BTE 对于提高电池性能有帮助，那么其浓度与电池的氧化分解电位有什么关系？它的最佳添加含量是多少？为回答这些问题，我们进一步考察了不同 BTE 添加量下的分相行为与电解液的高压稳定性。

在制备本组电解液的过程中，电解液发生了分相的现象(图 2.b)。这说明在电解液中，BTE 的含量并没有达到 20%，而是处于其饱和状态时的浓度。因此，我们需要对 BTE 的溶解度进行测量，以找到这一组数据实际上对应的浓度。于是，我们设计并进行了第二组实验，以对添加剂的溶解上限进行粗略的试探，并初步寻找电池氧化分解电位同 BTE 浓度之间的关系。在本组实验中，我们选取

了 5%、10%、20%三个比例(体积比)进行电解液的调配,同时使用每一组调配的电解液组装了钠-涂碳铝箔的半电池,并对它们进行了 LSV 测试,得到的结果如图 2.c 所示。

从图像中可以看出,随着电解液中 BTE 含量的增加,电池的氧化分解电位也随之上升。于此同时,我们发现,在 BTE 添加剂含量为 5%与 10%的两组中,电解液均未发生明显的分相现象。这组实验现象说明, BTE 在 G2-NaPF₆ 溶液中溶解的上限处于 10%与 20%之间(体积比),并且 BTE 的浓度对于电池的氧化分解电位而言是正相关的。

现在我们知道了 BTE 在 G2 中溶解度的大致的范围,为了进一步详细地考察 BTE 的溶解上限,我们又进行了第三组实验。在这组实验中,我们选取了 BTE 添加量为 10%-20%这个范围,并把它又划分为 5 个小组,组间距为 2%,仿照上一组实验,分别调配出不同浓度的电解液。经过预处理后,得到溶液的分相情况如图 2.b 所示。可以看出,当 BTE 体积分数为 14%时,电解液并未发生分相,而当电解液浓度大于 14%,达到 16%时,电解液发生了轻微的分相,两者对比如图 2.b 所示。这组实验说明 BTE 在 G2 的溶解上限(体积比)基本落在了 14%,通过公式换算,我们可以得出其摩尔浓度 $c \approx 0.571 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶解度约为 12.74。那么可以推测,在我们进行的第一组实验中, BTE 的体积分数很有可能就是这一组实验中所测得的 14%。为了进一步证实这个结论,我们使用 14%体积分数

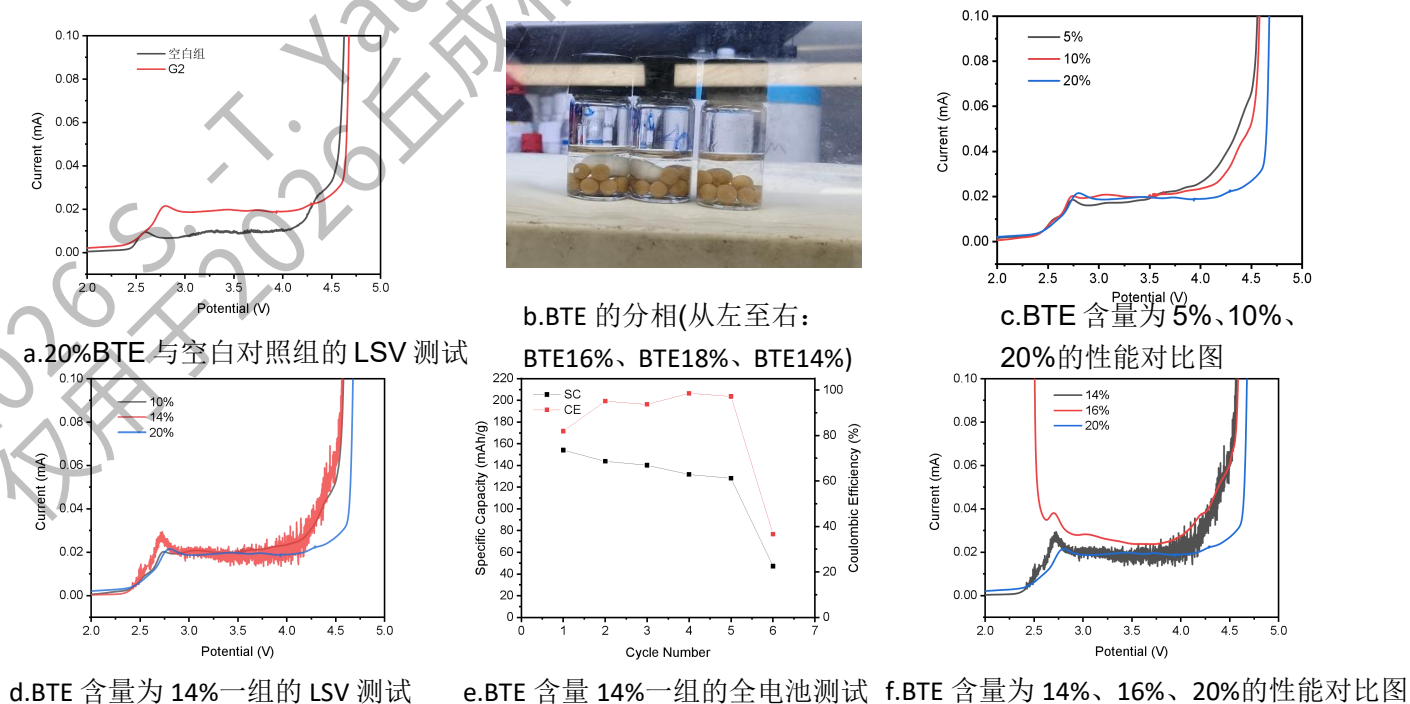


图 2 BTE 的分相与其含量对电池性能的影响

的电解液组装了一组半电池与一组全电池并对它们分别进行了 LSV 测试与恒流充放电测试(GCD)，得到的结果如图 2.d、2.e 所示。将其与和 BTE 含量为 10% 与 20%的两组进行对比，我们发现结果却与预期相反：BTE 含量为 14%的结果与 20%一组并不相同，并且不及 20%一组。这就让我们感到疑惑：通常，当两种液体混合后发生了分相，那么这时候作为溶质的一方的体积分数应该等于两者不分相的临界点时溶质一方的体积分数；并且，两种浓度相同、组分相同的溶液在相同环境下反映出来的性质在误差范围内也应该大致相同，但在本组实验中，这两种在理论上来说体积分数相同的溶液反映出来的性质却大不相同。在不考虑实验误差与操作失误的情况下，这个现象让我们提出两种可能的情况：一是 BTE 的性能不受分相影响，在 G2 中 BTE 的浓度可以自由变化；二是在高体积比下 BTE 的溶解可能具有独特方式，使其提升电池性能的趋势也发生了一定的改变。于是，我们进行了第四组实验。

在这组实验中，我们选取了体积分数为 14%与 16%这两个浓度值的电解液进行试验。如果两组得到的结果较为相近，则说明前文的情况一是错误的，实验三中的结果的具体原因可能是情况二中所述或是存在其他原因；如果两组得到的结果相差较大，并且呈现出电池氧化分解电位随 BTE 浓度增加而上升的趋势，则说明前文中的情况一成立。

我们使用两组配制好的电解液组装了半电池并对它们进行了 LSV 测试，得到的结果如图 2.f 所示。可以看出，14%与 16%两组的性能大致相同，且 16%一组中的氧化分解电位略小于 14%一组的氧化分解电位。这组实验结果推翻了前文情况一的假设，也证明了 BTE 的溶解上限确实处于体积分数为 14%的位置，这也符合我们的常识。但是以常规的经验与理论都没有办法很好的解释实验三中的反常现象。即使 BTE 体积分数为 20%的一组可能受偶然误差与除水时长影响，但 BTE 在 20%一组中的高性能一定有着另外的理论原因。不过这种现象的发生也可能和我们在 3.4 中将要提到的分相现象有着一定的关联。总之，基于这四组实验，我们得出一个基本结论：以 G2 作为主溶剂的电解液的高压稳定性在大体上随着 BTE 体积分数的提高而增强。

根据 3.1 中的理论，我们知道，BTE 发挥作用的主要官能团是它所含有的两个硅氧键。从本小节的实验结果中，我们可以知道，提高 BTE 的浓度可以提高电池

的氧化分解电位。那么由此我们可以猜测,在其它条件不变的前提下,电池的氧化分解电位应该和电解液中的硅氧键浓度正相关。为了验证这个结论,并寻找进一步提高电池性能的添加剂,我们向电池中引入了一种属于 **BTE** 同系物的新添加剂——1,3-双(三甲基硅氧基)丙烷(**BTP**)。

2.3 **BTP** 对电池性能的影响

BTP 属于 **BTE** 的同系物,它们具有相似的结构与物理性质,见图 3.e。但是,受到中心碳链长度的影响,**BTP** 在分子极性分布与构象改变的灵活性上与 **BTE** 仍然存在着一些差别,这会在一定程度上影响 **BTP** 在 **G2** 中的溶解度。从分子极性上看,相对 **BTE**,更长的碳链会使 **BTP** 分子的分子极性略微下降。从这个角度看,作为具有较强极性的 **G2** 与 Na^+ ,根据相似相溶原理,**BTP** 的溶解度应低于 **BTE** 的溶解度。但从另一个角度看,**BTP** 自身具有更多的 σ 键,这使得它在分子构象改变的灵活度上应当强于 **BTE**,使其更易改变构象与 Na^+ 结合,进入 **G2** 与 Na^+ 离子的溶剂化层,从而通过与 Na^+ 螯合的形式,溶解在电解液中。

为了确定哪个因素对分子的溶解度起决定作用,我们设计并完成了第五组实验。依照第二、三组实验的经验,我们从 20%(体积比)开始尝试,并在发现该组电解液具有分相现象后以 2%的组距向下试探,并发现 **BTP** 在浓度为 14%时依然存在分相现象(图 3.a)。那么根据公式计算,此时 **BTP** 的摩尔浓度 0.535mol L^{-1} ,甚至小于 **BTE** 达到溶解上限时的摩尔浓度。这个结果说明,决定像 **BTE**、**BTP** 一类双三甲基硅氧基硅烷添加剂,在以 **G2** 为代表的醚类电解液中溶解度的关键因素,很有可能就是这类分子的极性。分子的极性越大,其溶解度越高,其在电解液中的摩尔浓度也就越大,电池的性能也可能会更加优异。

但分子极性的改变也有可能会有影响其作为电池添加剂的性能,为了解决这个困惑,我们使用第五组实验中调配好的 **BTP** 浓度为 14%的电解液组装了半电池与全电池并进行电化学测试,得到的结果如图 3.c、3.d 所示。另外,我们还使用 **BTP** 体积分数为 16%的电解液组装了全电池,得到了优异的性能:其初始比容量为 155.6mAh/g ,并在 0.5C 倍率下达到了 12 周 61.4%的容量保持率(因为无负极的原因,这个值通常会低一些),平均库伦效率达到 96.15%。(图见附录 S1)其中可以发现,在 **BTP** 的体积分数为 14%时,其氧化分解电位是高于同浓度的

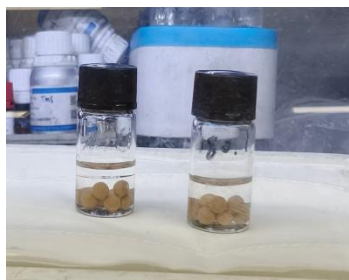
BTE 的。这足以说明 **BTP** 在抑制电解液在高压下的副反应上具有卓越的潜能。在摩尔浓度小于 **BTE** 时，**BTP** 的性能竟然可以达到与同浓度 **BTE** 更好的效果，这是让我们十分惊讶的。这就说明，对于 **BTE** 与 **BTP**，它们在 **G2** 中的溶解度并不能直接决定它们的性能，还与它们自身的分子性质有关。

2.4 分相

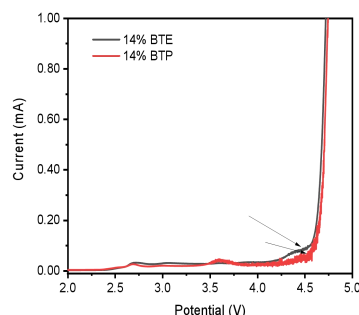
在前面三节中，我们重复地提到 **BTE** 与 **BTP** 在 **G2** 中的分相现象。我们也对两者的分相现象产生了浓厚的兴趣，并尝试分析这种现象的原因并提出我们的思考。在本小节中，我们将基于新的发现，尝试详细地对两者的分相现象与溶解过程进行解释，并提出一些初步的猜想，共各位研究者参考。

在加入相同浓度添加剂的条件下，电解液的性能通常是相似或相近的，不会出现大幅度的偏移，但若使用长时间放置的含有 **BTE** 的电解液，其性能与初始时却大打折扣，这个偶然发现的现象引起了我们的思考：通常情况下我们会把这种情况归因于长期放置下的除水不当，但我们使用的电解液在长期放置的时候经常会继续使用 **Na** 金属进行除水，额外的水的影响应该不是影响性能的主要因素。这让我们提出猜测：是否有其他重要但我们却忽略了的因素影响了电池性能呢？这个思考促使我们继续研究。

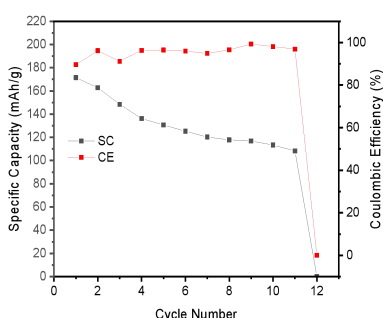
我们在之前提到，**BTE** 的分相始于体积分数为 14% 之时。但这个结论并不严谨，它具有一定的条件：对于一份刚经过搅拌的制备好的电解液，它在短时间内它是稳定的，而经过长期的静置，配置好的电解液会缓慢的分相。在均匀搅拌 30min、静置 72h 的条件下，通过肉眼，我们很难观察到 **BTE** 体积分数为 14% 的电解液产生分相的现象；但当我们继续静置 96h 以上时，即从搅拌之时起静置 1 周以上时，同一份加入 **BTE** 体积分数为 14% 电解液则发生了较为明显的分相。这个现象说明 **BTE** 的溶解似乎具有一定的可逆性，而且并不十分稳定。那么依照这个结论，放置时间较长的电解液中，**BTE** 的浓度将会下降。那么根据我们在 3.2 节中得出的结论，使用这份电解液所组装的电池的氧化分解电位也会下降，为此，我们进行了第六组实验。



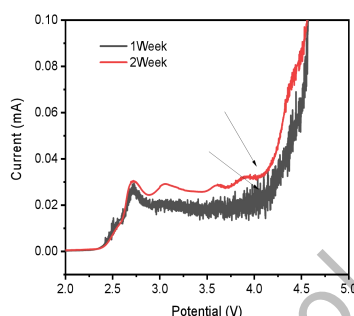
a.BTP 分相图(左侧为 14%BTP, 右侧为同体积分数 BTE)



b.同体积分数 BTP 与 BTE 半电池性能对比



c.BTP 全电池循环性能测试



d.同 BTE 含量的电解液静置时间性能测试



e.BTE 的结构示意图

图 3 BTP 的性能与 BTE 和 BTP 的分相现象

在这组实验中,我们选用同时配置好的电解液,其 BTE 体积分数均为 14%,并将这两组同时置于手套箱中静置,控制静置时长不同,分别为 1 周与 2 周,重复之前的操作组装电池并进行 LSV 测试,测试结果如图 3.d 所示。可以看出,电解液放置时间为 2 周的一组的氧化分解电位明显小于电解液放置时间为 1 周的一组。同时,放置时间为 2 周的一组也的确出现了分相的现象,而放置时间为 1 周的一组则并未出现明显的变化。虽然受限于时间因素我们无法进行更多组的重复测试,但从这组实验中可以看出,我们之前的关于随时间增长电解液中 BTE 浓度下降的假设是很有可能成立的,在本次实验放置时间较长的一组中,实际电解液中 BTE 的体积分数有可能没有达到 14%。

我们也尝试对这种有趣的现象进行了一定的理论解释。这有可能是 BTE 的动力学上的不稳定性导致的。从分子角度看,这有可能是 BTE 分子与 Na^+ 、G2 结合的不稳定,导致 BTE 分子的脱溶剂化,从而导致的分相。在溶解的过程中,G2 的每一个 O 都会与 Na^+ 的一个位点发生螯合,从而形成一个 Na^+ 周围螯合两个 G2 分子的六元环结构。当我们加入 BTE 后,先会尝试与剩余的 G2 分子结

合,生成我们在图 1.c 中所示的稳定结构(这一步可能会受到 Na^+ 的螯合物影响);与此同时, BTE 的两个 O 也会尝试与 Na^+ 发生螯合,并形成 一个 BTE 分子与一个 G2 分子与一个 Na^+ 离子螯合的五元环结构。虽然受到 Na^+ 离子的结构特点的影响,在以 Na^+ 为中心离子的螯合物中,五元环通常比六元环稳定,但受到 BTE 超共轭效应与 G2 自身独特结构的对配位强度的影响, G2 形成的六元环比 BTE 与 BTP 形成的五元环会更加稳定。而我们知道一个体系中的物质会自发地向着更稳定、能量更低的发展趋势转化,于是 BTE 可能会从 Na^+ 上脱去,而一个新的 G2 分子与原有的 Na^+ 结合,形成一个稳定结构。当我们搅拌均匀后,整个体系的能量处于较高的状态,上文所述的不稳定结构仍能保持一段时间,但随着时间延长,体系的能量逐渐向周围的环境中消散,原有的结构不能保持,于是 BTE 便发生脱溶剂化的反应,产生分相的现象。

这个猜想也能很好的解释 BTP 优异的性能。前文中我们提到 BTP 分子的在 G2-NaPF_6 溶液中的溶解度是低于 BTE 在其中的溶解度的。这个现象也可以用我们的猜想进行解释。受到 BTP 自身碳链长度的影响, BTP 与离子的螯合并不稳定,这使得 BTP 较 BTE 而言更难与形成能稳定存在螯合物,而是尝试与 G2 直接结合,因此在初始时其溶解度是不及 BTE 的。那么根据这个推论,使用 BTP 的电解液组分应该较 BTE 而言更加稳定,不易分解发生进一步的分相。同时,更多不位于两极的 BTP 就更难发生直接的分解,从而更好发挥它作为添加剂的功能,使得它性能优异。

但这个猜想还未有实验证实, BTE 的分相也可能与其他因素有关,猜想并不一定能代表真实的溶解机理,还需要进一步的实验证实与理论解释以完整地分析这个现象。可能的实验比如超高盐浓度环境下的长时间静置,观察 BTE 的溶解是否受限,也包括使用红外拉曼光谱等物理方法观察;可能的理论解释包括理论键角计算,也可以进行动力学相关计算,对比各组分与 Na^+ 发生螯合的不同情况下所需要的能量。

第三章 实验部分

3.1 实验材料

试剂名称	简称/化学式	规格/纯度
1,2-双(三甲基硅氧基) 乙烷	BTE	98.0%
二乙二醇二甲醚	G2	99.8%
1,3-双(三甲基硅氧基) 丙烷	BTP	98.0%
涂碳铝箔	Al/C	99.9%
六氟磷酸钠	NaPF ₆	99.9%
铁镍锰酸钠	NaNi _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	AR, 98%
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	99.9%
超纯水	H ₂ O	电阻率, 18 MΩ cm
氩气	Ar	99.99%

3.2 电池组分制备

(1) 正极材料制备

a. 钠金属：在手套箱中先使用金属刀切除储藏在 PP 材质自封袋中钠金属的氧化部分，再将其置于 PP 材质的自封袋中，使用塑料圆柱压扁，后放入压片机中压制成箔片，最后使用模具冲压裁剪，完成制备。

(2) 电解液配置

电解液的配置分为混合搅拌与除水两步，所有操作均在充满 Ar 的手套箱中进行。

混合搅拌：使用加装一次性塑料枪头的移液枪移取一定量的添加剂与主溶剂 (G2) 并置于试剂瓶中，并使用分析天平量取定量的钠盐至于瓶中，随后使用超纯水洗涤与无水乙醇除水的磁子在磁力搅拌机上搅拌与溶解。其中，移液枪的量程分别为 0-1000μL、0-50μL，刻度为 5μL、1μL；分析天平的精度为 0.1mg，量程 0-10g。

除水：待搅拌均匀后，使用 4 埃的分子筛进行初步除水，持续 3 天，随后使用钠金属进行进一步的除水，持续 3 天。

(3) 电池的组装

组装的电池分为全电池与半电池两种，所有操作在充满 Ar 的手套箱中进行。

a.全电池：组装 $\text{Al-C} \parallel \text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 全电池。在正极使用铁镍锰酸钠涂片作为正极材料，负极使用涂碳铝箔作为集流体，厚度 $16\mu\text{m}$ 。中间使用双片 Celgard2500 作为隔膜，电解液用量为 $50\mu\text{L}$ 。

b.半电池：组装 $\text{Al-C} \parallel \text{Na}$ 半电池。在正极使用过量 Na 箔作为负极材料，厚度大于 $100\mu\text{m}$ ；负极使用涂碳铝箔作为集流体，厚度 $16\mu\text{m}$ 。中间使用双片 2500 作为隔膜，电解液用量为 $50\mu\text{L}$ 。

c.电解液的移取：若电解液发生分相或产生沉淀，我们统一取电解液下方清液部分。

(4) 电池的电化学性能测试

电池的电化学性能测试分为线性伏安扫描(辰华)，与恒流充放电测试(武汉蓝电测试系统)。

a.线性伏安扫描：测试电池的氧化分解电位与电流峰值，检验电解液的高压稳定性，用于测试半电池性能。

b.恒流充放电测试：测试电池的容量与比容量、充放电平台、库伦效率和循环性能，用于测试全电池性能。

3.3 各组实验的变量与环境

第一组实验：

实验组：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	$1\text{M NaPF}_6 + \text{G2} : \text{BTE} = 8 : 2$ (体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

对照组：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	$1\text{M NaPF}_6 + \text{G2}$
隔膜	双片 Celgard2500

测试环境	OCP - 5.0V
------	------------

第二组实验：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 19 : 1(体积比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 9 : 1(体积比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 8 : 2(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

第三组实验：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 9 : 1(体积比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 8 : 2(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	0 - 5.5V

第四组实验：

半电池：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 21 : 4(体积比)

	比) 1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 8 : 2(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

全电池：

正极材料	铁镍锰酸钠
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

第五组实验：

半电池：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTP = 43 : 7(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

全电池：

正极材料	铁镍锰酸钠
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTP = 43 : 7(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

正极材料	铁镍锰酸钠
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTP = 21 : 4(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V

第六组实验：

对照组：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V
静置时间	7 天

实验组：

正极材料	钠金属
负极材料	涂碳铝箔
电解液	1M NaPF ₆ + G2 : BTE = 43 : 7(体积比)

	比)
隔膜	双片 Celgard2500
测试环境	OCP - 5.0V
静置时间	14 天

第四章 总结与展望

在本研究中，我们以提高使用醚类电解液的高压无负极钠离子电解液性能为总目标，以向 G2-NaPF_6 电解液中加入 BTE 为落脚点，进一步详细地对 BTE 含量对电解液抗高压性能影响、同系物 BTP 和 BTE 性能比对，与 BTE 和 BTP 在 G2-NaPF_6 电解液中的溶解机理三个方面进行了深入的研究与讨论。我们一是发现了 BTE 的加入可以有效地提高电解液的高压抗分解能力，在钠盐浓度为 1M、20%体积分数的条件下可以让电池的氧化分解电位达到 4.7V 左右；二是发现在相同条件下，电解液的抗分解性能随着 BTE 浓度的增加而增加；三是发现 BTE 的同系物 BTP 也具有与 BTE 类似的效果，并发现其在较低浓度下的性能可以优于 BTE，证明了 BTP 相较于 BTE 而言有更优异的潜能；四是对 BTE 与 BTP 在 G2-NaPF_6 电解液中的溶解机理进行了深入的讨论，并发现了 BTE 在该电解液中不稳定的动力学性质。这些结果告诉我们在传统醚类电解液加入有机含硅添加剂可以有效改善电池的性能，为提升无负极钠离子电池性能的研究提供思路与方向。

但本研究的内容却不将止于本篇论文的短短万言。对于 BTE、BTP 在 G2-NaPF_6 电解液中的溶解机理仍未有进一步的实验证实，在未来可能需要进一步使用理论计算或物理方式表征的办法来进一步明晰两者的溶解机理。并且对于在 BTE 体积分数大于 20%时电池抗氧化性能同 BTE 体积分数变化的规律仍不明晰。进一步研究这些，可以为进一步提高高压无负极钠离子电池的性能、探究有机物质互相溶解的机理等方面的研究提供帮助与证据。

致谢

在本次研究中，我非常感谢来自北京航空航天大学化学学院的王华教授与朱乔楠博士，两位老师均为我的研究提供了许多无偿的帮助。王华老师为我的实验

提供了参考思路，并为我的实验操作进行了指导。而朱乔楠老师则在提供思路、指导实验操作的同时帮助我学习了部分的大学化学知识。并指导我撰写并修改了本篇论文。与此同时，我也非常感谢其他来自北航王华实验室的其他为我指导实验操作并为我提供部分实验材料的老师们，您们帮忙至关重要。

而同时我也非常感谢来自北京师范大学附属实验中学的刘立冬老师与马静老师。马静老师为我提供一些珍贵的参考资料，为我的开题答辩与论文写作提供了十分重要的帮助。而刘立冬老师作为我的化学老师即班主任，不仅为我提供了部分的思路灵感，还为我论文的修改提供了宝贵的建议。同时，刘立冬老师也不断地为我的研究与生活提供鼓励，帮助我学习了高中化学的知识基础。在这里我也感谢其他为我提供帮助的实验中学同学。

而我也非常感谢在这段繁忙的时间里我的父母为我科研给予的帮助。路途遥远，我的父母风雨无阻地帮助我来往于家与实验室，在生活中他们给予我许多鼓励与支持。另外，他们也为我论文中的思考提供了灵感。我在这里非常感谢他们为我在 16 年中点点滴滴的滋养。

我则主要参加并完成了整个实验。我提出了本篇论文结果与讨论中的大部分思路，并在导师的帮助下着手设计了第一至第三组实验，自己独立设计了第四至第六组实验。同时，我还完成了第一至第六组的绝大部分实验。另外，我撰写了论文的初稿与终版稿并对其进行了修改。

在 AI 的使用上，我则通过 Deepseek 网页版查询并学习知识，寻找与研究内容类似的例子并与其辩论分析，全篇论文的写作与其中的核心思路均未使用 AI。详情使用情况见附加材料。

科研的过程并不一帆风顺。在第四组与第六组的实验在最开始的结果并不理想，感谢朱老师的不懈鼓励与支持，我们通过讨论发现了操作上的问题并重做了两组实验，得到了较为满意的结果。另外，在独自探索 BTP 的过程中，我也因为知识储量的问题困扰不前，在补习了半个月的大学化学课程后，我找到了继续试验的方向与理论指导。真心感谢在这段艰难的时光里在背后不断支持我的家人、老师与同学，你们的关爱化作了前进的动力。

在最后，也让我感谢国家与北京市英才计划为我提供的这个宝贵机会。它不仅有机会提前学习部分大学知识并参加科研，更重要的是，它还让我体会了

科研工作者的艰辛与他们身上的宝贵精神。这次科研活动让我收获颇丰，受益匪浅。

2026 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2026丘成桐中学科学奖论文公示

参考文献

- [1] Li Yuqi, Hu Yongsheng, Studies on Anode Interfaces Design for Na-based Batteries, China Academic Journal Electronic Publishing House, 2022.6, 1-8
- [2] Jinglun Wang, Qin Ran, Chongyu Han, Zilong Tang, Qiduo Chen, Xueying Qin, Organosilicon Functionalized Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, Progress in Chemistry, 2020.4, 476-477
- [3] Jialin Lin, Pei Huang, Tuoya Naren, Chaoping Liang, Liangjun Zhou, Libao Chen, Chunxiao Zhang, Douglas G. Ivey, Weifeng Wei, Salt-Assisted Recovery of Sodium Metal Anodes for High-Rate Capability Sodium Batteries, Advanced Materials, 2024, 36, 2409976
- [4] Hualan Wang, Xiaogang Zhang, Yan Li, Li-Wen Xu, Siloxane-Based Organosilicon Materials in Electrochemical Energy Storage Devices, Angew, 2022, 61, e202210851, 6 of 17
- [5] Zewei Wei, Du Yuan, Xuedi Yuan, Yalin Zhang, Jianmin Ma, Suojia Zhang, Haitao Zhang, Formulation principles and synergistic effects of high-voltage electrolytes, Chemical Society Review, March 2025, 29-30
- [6] James Wilson, Catalytic Hydrosilylation in Reductive Ether Synthesis and Reductive Beckmann Rearrangements, March 2022, 3-8

附录

在附录中，我们主要对一些东西进行补充。

首先，受限于时间于成本问题，我们未进行软包电池的组装，本文中提到的所有电池均为扣式电池。

其次，我们需要对于正文 3.4 节图 3.c 进行一些解释。因为电流在 0-0.1mA 的部分过于粗糙，为了不破坏原有数据，我们使用箭头指出了转折点，文中其他使用箭头标注的地方也是为了方便观看。在这里，我们将原图补充，如图 S1 所示。

然后是对图 2.d 的说明。这张图中因为下部分中 BTE14% 的曲线挡住了 10% 一组的曲线，所以我们将 14% 一组的曲线进行了透明度 20% 的处理方便观看。因为 14% 的曲线取平均值(每个小峰)后得到的曲线比 10% 一组的曲线拐点及电流均比 10% 稍好，所以可以得出 14% 的性能好于 10%。这里的目的也是为了尊重原始数据。

最后，附实验操作图片，图 S3、S4。

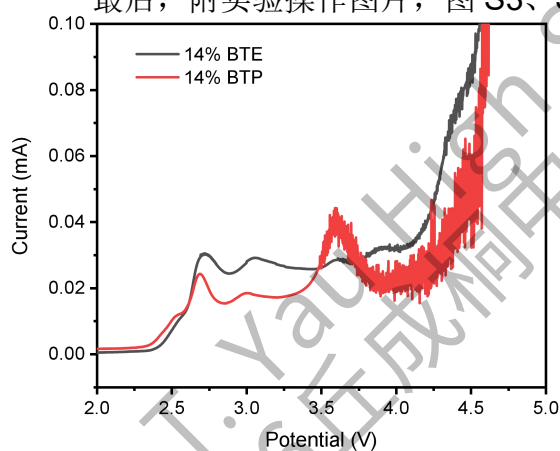


图 S1 原始图像

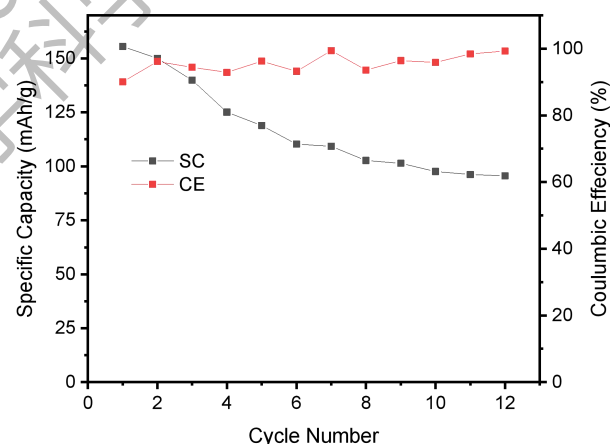


图 S2 16%BTE 的数据



图 S3 手套箱外截取材料



图 S4 手套箱内拿取盐调配电解液