孟嘉祺,贾国凤,杨红军,等. 哌啶基离子液体在钠离子电池中的高温性能研究[J]. 盐湖研究,2024,32(4):46-51.
Meng J Q, Jia G F, Yang H J, et al. High temperature performance study of piperidine-based ionic liquids in sodium ion batteries[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(4): 46-51.
DOI:10.3724/j.yhyj.2024023

哌啶基离子液体在钠离子电池中的高温性能研究

孟嘉祺[1,2,3],贾国凤[1,2],杨红军[1,2*],唐发满[4*],彭正军[1,2],李建伟[1,2],王 敏[1,2]

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学,北京 100049;
4. 五矿盐湖有限公司,青海 西宁 810008)

摘 要: 传统碳酸酯类电解液与钠离子电池硬碳负极相容性较差,选择合适的电解液添加剂是提升硬碳电极电化学性能行之有效的方法。研究合成了含烯丁基的哌啶离子液体(pp14),并以不同比例添加至基础电解液中,探究哌啶基离子液体在高温下对硬碳负极电化学性能的影响。结果表明,含15%体积比的pp14电解液可以有效提升HC电极的高温电化学稳定性及倍率性能,其优异的电化学性能归因于循环时形成了稳定的固体电解质界面(SEI)。

关键词: 钠离子电池;电解液添加剂;离子液体;含烯丁基哌啶;高温性能
中图分类号: TM912;TQ131.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-858X(2024)04-0046-06

化石能源在燃烧时会产生大量温室气体,且储量日益减少,这促进了清洁能源的发展[1]。当下全球能源消费模式逐渐向风能、太阳能等清洁能源转变,与传统的火力发电不同,清洁能源虽然具有可循环利用、环境友好等特点[2],但是其不连续性限制了大规模发展与直接应用[3]。为了合理利用新能源并稳定清洁能源的连续性,一般需要储能技术辅助,即将清洁能源产生的能量储存至储能装置中并在需要时释放[4]。电化学储能作为近年来最具前景的储能形式之一得到了大规模推广,它具有能耗低,环境友好等特点[5],包括锂离子电池在内的二次电池具有能量密度高、电压高等特点,被认为是最具前景的储能方式之一[6,7]。与锂离子电池相比,钠离子电池正极无须钴等贵重元素[8],Na^+/Na电对的电压比Li^+/Li电对仅高0.3 V,且钠离子电池具有与锂离子电池相似的嵌入/脱出机制[9],近年来受到了广泛关注[10,11]。

电池主要由正极、负极和电解液组成,此外还有集流体、隔膜、黏结剂等其他部分。电解液作为电池的重要组成之一,是电化学反应的媒介,电解液在电极表面反应,影响电池的比容量、循环稳定性及循环寿命[12,13]。在循环过程中电解液与电极界面处形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层,即固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)[14,15]。SEI对电极的能量密度、循环稳定性、倍率性能等均有影响,因此,提高电解液的SEI成膜性能成为当前研究钠离子电池电解液的热点之一[16,17]。有机液态电解液具有易挥发和可燃性等特征,这对电池的安全性带来了巨大挑战。为降低可燃性、形成稳定的SEI、提升电化学稳定性,在有机酯类醚类电解液中加入添加剂的方法被广泛采用[18-20]。在钠离子电池中,对于电解液添加剂的研究较多,主要包括有机磷酸酯、磷腈、氟化醚等[21-23]。离子液体是一种完全由离子组成的室温熔融盐,具有许多独特性质,如可忽略的蒸气压、不可燃性、高的热稳定性和化学稳定性、宽的液态温度范围及电化学窗口和较高的离子导电性等,这大大提升了电池的安全性和工作温度范围,但也存在黏度较大、合成工艺复杂等不足[24,25]。近年来季铵盐型离子液体因SEI成膜性较好,作为电解液添加剂备受研究者关注[26,27]。本文合成了含烯丁基季铵盐型哌啶基离子液体(pp14),以不同比例配置成钠离子电池电解液,探究pp14的最佳添加配比及对HC半电池高温电化学性能的影响。

收稿日期: 2023-04-28;**修回日期:** 2023-05-31
基金项目: 2021年度青海省昆仑英才(高端创新创业人才计划);青海省科技厅基础研究计划(2023-ZJ-976Q)
作者简介: 孟嘉祺(1998-),男,硕士研究生,主要研究方向:钠离子电池。Email:chant980117@163.com。
通信作者: 杨红军(1973-),男,博士,副研究员,主要从事盐湖资源综合开发利用的研究工作。Email:hjyang@isl.ac.cn;
唐发满(1978-),男,高级工程师,主要从事盐湖资源综合利用开发的研究工作。Email:liyetfm@163.com。

1　实验部分

实验过程中所用的实验试剂见表1,所用的实验仪器基本参数见表2。

表1　实验试剂

Table 1　The list of experimental reagents

药品名称	化学式	纯度	生产厂家
溴丙烯	C_3H_5Br	AR	麦克林
4-溴-1-丁烯	C_4H_7Br	AR	麦克林
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	AR	国药试剂
乙醇	C_2H_6O	AR	国药试剂
二氯甲烷	CH_2Cl_2	AR	国药试剂
N-甲基哌啶	$C_6H_{13}N$	AR	阿法埃沙
双氟磺酰亚胺钠	NaFSI	AR	国药试剂

表2　实验仪器

Table 2　The list of experimental apparatuses

实验仪器	型号	生产厂家
热重分析仪	THemys	法国 Thermal Analyzer 有限公司
超导核磁共振波谱仪	AVANCE Ⅲ 400MHz	德国布鲁克分析仪器有限公司
电导仪	MCR 302	奥地利安东帕股份有限公司
流变仪	MCR 302	奥地利安东帕股份有限公司
双工位手套箱	Universial	米开罗那(中国)有限公司
电池测试系统	LANHE CT2001A	武汉蓝电电子有限公司
电化学工作站	PMC-1000/DC	美国阿美特可有限公司

1.1　烯丁基哌啶离子液体(pp14)的合成

按化学计量比称取4-溴-1-丁烯和N-甲基哌啶,乙酸乙酯作溶剂,水浴加热后经搅拌、抽滤、真空干燥24 h得到含溴烯丁基哌啶中间体(pp14Br)。

按化学计量比称取pp14Br和NaFSI,去离子水为溶剂,室温下搅拌12 h,得到pp14FSI离子液体;用二氯甲烷萃取并清洗若干次,直至二氯甲烷相中检测不出溴离子为止($AgNO_3$为指示剂),旋转蒸发除去二氯甲烷,真空干燥后得到离子液体,移至手套箱备用。具体合成路线如图1所示。

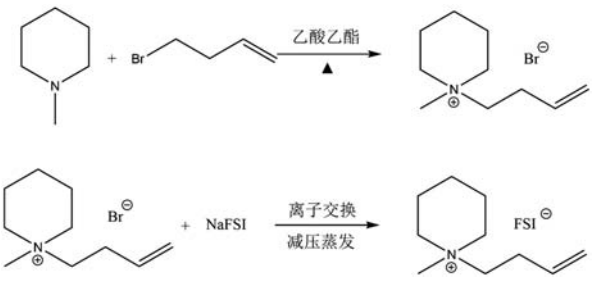

图1　pp14合成方法

Fig. 1　pp14 synthesis method

1.2　电极片制备

HC极片的制备:将HC、导电剂(Super P)和黏结剂(聚偏氟乙烯,PVDF)按质量比8∶1∶1称取,充分研磨后滴加适量的*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)调至黏稠状;将混合好的浆料均匀地涂敷在铝箔上,放入鼓风干燥箱中60 ℃干燥1 h后转移至真空干燥箱,在120 ℃下真空干燥12 h,然后切片、称量和标记,将极片置于手套箱中备用。

1.3　电池的组装

以正极壳、电极片、隔膜、高纯钠片、垫片、弹片和负极壳从下到上的顺序组装CR2032型扣式半电池,电解液滴加在隔膜两侧。封口静置12 h后测试。

1.4　电解液配置

基于已合成的含烯丁基哌啶离子液体(pp14),在充满氩气的手套箱中,将pp14与EC(碳酸乙烯酯):DEC(碳酸二甲酯)=1∶1(wt%)按不同的体积比例(%,v/v)与钠盐分别配置4种1 M NaFSI电解液,pp14的体积比分别为10%、15%、20%,配置流程如图2所示,电解液成分见表3。电解液体积用移液枪进行量取,转移到10 mL的玻璃瓶中,充分振荡摇匀,配置完成后电解液在手套箱中静置24 h待用。

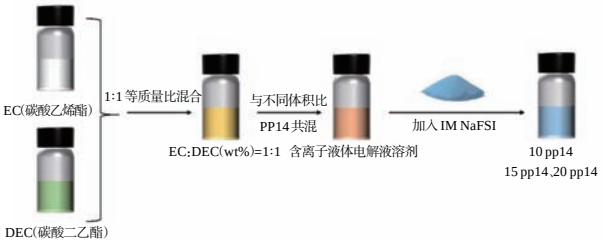

图2　电解液配置流程图

Fig. 2　Electrolyte configuration flow chart

表3　电解液配比及名称

Table 3　The list of experimental apparatuses

溶质	溶剂配比(EC∶DEC=1∶1 wt%)∶pp14FSI	名称
1 mol NaFSI	1∶0	BE
1 mol NaFSI	0.9∶0.1	10 pp14
1 mol NaFSI	0.85∶0.15	15 pp14
1 mol NaFSI	0.8∶0.2	20 pp14

2　结果与讨论

2.1　离子液体结构表征

图3所示为制备得到pp14的核磁共振氢谱(^{1}H NMR)谱图,化学位移为δH=6.04×10^{-6}(ddt, J=17.3, 10.0,

7.3 Hz,1H),5.73 × 10^{-6} ~ 5.54 × 10^{-6}(m,2H),3.98 × 10^{-6}(d,*J*=7.3 Hz,2H),3.27 × 10^{-6}(t,*J*=5.7 Hz,6H),2.96 × 10^{-6}(s,3H),1.81 × 10^{-6}(h,*J*=8.3,6.5 Hz,4H),1.54 × 10^{-6}(qq,*J*=13.4,6.6 Hz,2H)为 pp14 为不同环境中的 H 原子峰。其中 *δ*H=2.50 × 10^{-6}(s,1H)为溶剂 DMSO 的氢峰,未见其他杂质峰。

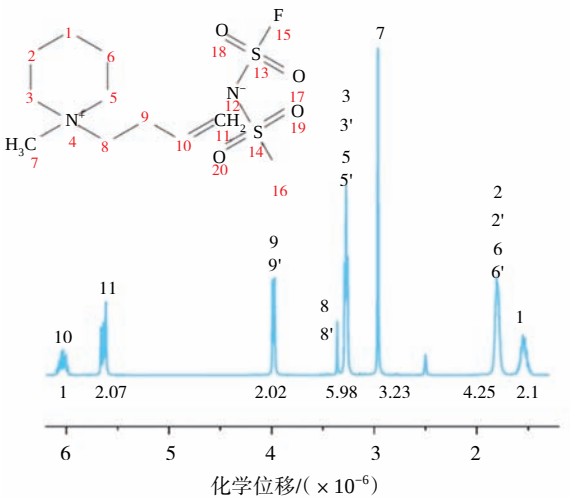

图 3 pp14 的 ^{1}H NMR 谱图

Fig. 3 ^{1}H NMR spectrum of pp14

2.2 可燃性测试

采取行业普遍采用的可燃性测试方法,测试离子液体的可燃性。将离子液体静置 24 h,然后把隔膜浸泡在离子液体中再静置 24 h,用镊子取出后在酒精灯上进行可燃性实验。如图 4 所示,将隔膜用镊子夹取放置在酒精灯外焰部分 30 s,隔膜未被引燃,表明离子液体本身具有不可燃性。而传统碳酸酯类电解液浸泡后的隔膜在酒精灯上立刻被引燃,不具备在极端环境下的安全性。本研究合成的离子液体不可燃,具有良好的安全性。该离子液体不含小分子易氧化基团,具有较高的电导率,且已有文献表明,钠盐在部分离子液体中的溶解度较传统有机类电解液中更高[26],故哌啶类离子液体有望取代传统有机电解液中的溶剂,实现电解液的不可燃性,提升电池的安全性。

2.3 黏度测试

制备得到的 3 种电解液黏度随温度变化曲线如图 5 所示,结果表明,在室温条件下 10 pp14、15 pp14、20 pp14 电解液的黏度均较高,但在 60 ℃下黏度均降低,分别为 4.03、4.28 及 5.76 mPa·s,20 pp14 电解液的黏度略高于传统电解液的黏度(~ 4.00 mPa·s)[28],而 10 pp14、15 pp14 电解液的黏度与 BE 相近。室温

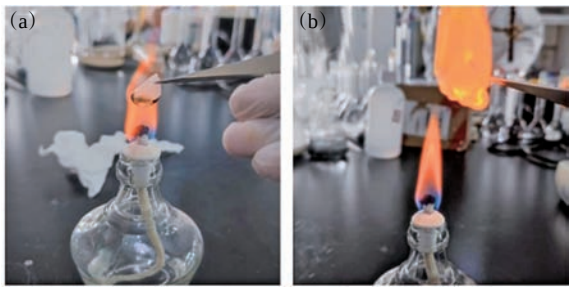

图 4 (a) pp14 与(b) 传统电解液的可燃性测试

Fig. 4 Flammability test of (a) pp14 and (b) conventional electrolyte

下较高的黏度主要是由于 pp14 自身黏度较大,影响了电解液中离子的迁移与传输,随着温度升高,电解液中各组分分子振动加剧,离子迁移与传输的阻碍减小。同时受 pp14 的高电导率影响(3.05 s·cm^{-1}),添加 pp14 至电解液中有利于电导率的提升,三种电解液的室温电导率分别为 10.51、10.65、10.84 ms·cm^{-1},均高于 BE 电解液的室温电导率(8.98 ms·cm^{-1}),而在高温条件下电解液的电导率将会随体系黏度的降低而提升得更加明显。[29]

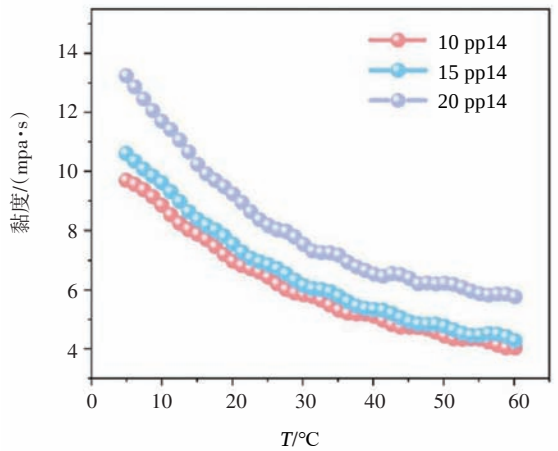

图 5 3 种电解液的温度黏度关系曲线

Fig. 5 Temperature-viscosity relationship curves of 3 electrolytes

2.4 循环伏安扫描测试

本文交流阻抗测试与循环伏安测试均基于两电极体系(vs.Na)开展测试。图 6 为 HC 负极在 10 pp14、15 pp14、20 pp14 前两周循环的 CV 曲线,电压窗口为 0.01 ~ 3 V,扫速为 0.2 mV/s。添加 pp14 后三种电解液在第一圈扫描时氧化还原峰电压均相同,表明 pp14 的引入不影响酯类电解液的电化学反应过程。所有电解液均在 0.7 ~ 0.8 V 区域出现还原峰,对应 Na^{+}插入至硬碳表面的石墨基层[30],且 pp14 的添加并未影响该峰的位置。随着 pp14 添加量的增大,氧

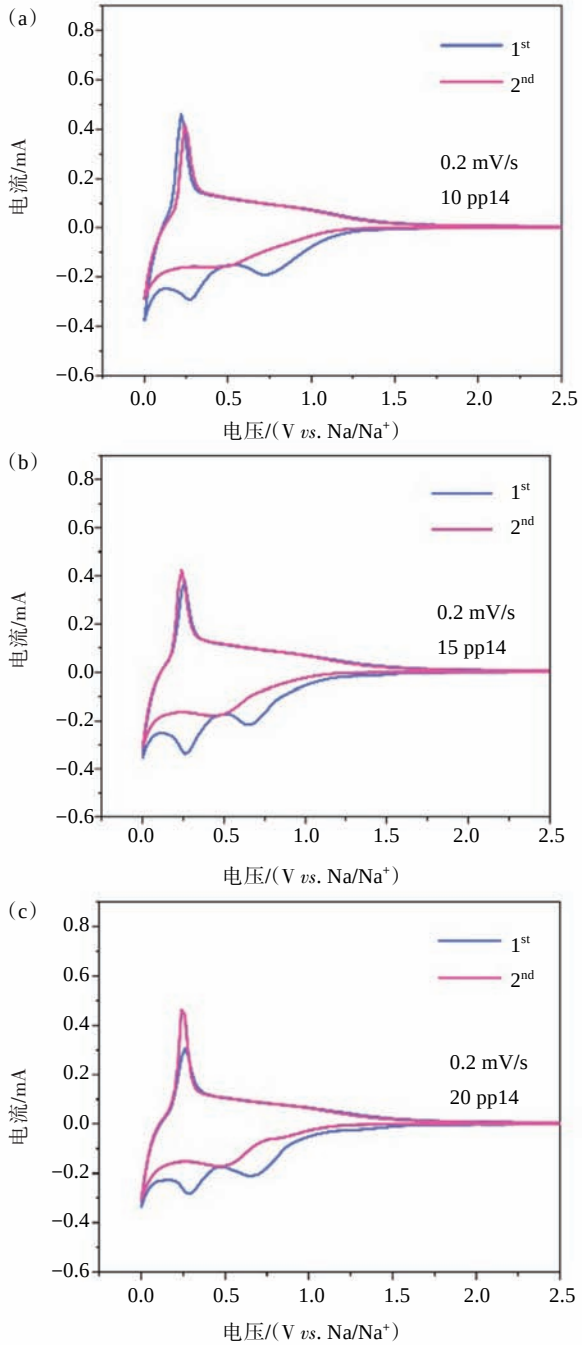

图6　3种电解液的循环伏安扫描曲线

Fig. 6　Cyclic voltammetric scan curves of the 3 electrolytes

化峰峰值电流逐渐减小。

2.5　电化学性能测试

为探究 pp14 在高温条件下使用的可行性,对 4 种电解液在 60 ℃下开展 1 C(1 C=300 mAh·g^{-1})长循环性能测试,结果如图 7 所示。60 ℃下 BE 电解液初始可逆比容量高达 352.5 mAh·g^{-1},随着循环的进行,BE 电解液的比容量迅速衰减,300 圈后放电比容量

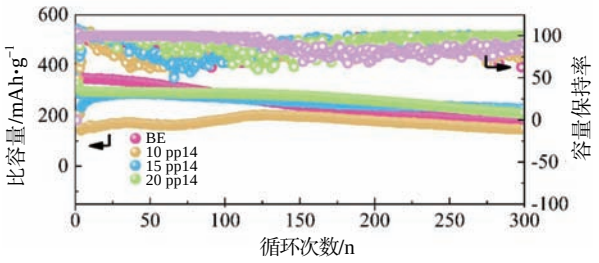

图7　4种电解液HC半电池60 ℃长循环测试

Fig. 7　Long cycle test at 60 °C for 4 types of electrolyte HC half cell

为 177.2 mAh·g^{-1},容量保持率为 50.27%;而 10 pp14、15 pp14 和 20 pp14 电解液的初始放电比容量分别为 142.4、233.0 和 297.6 mAh·g^{-1},但至 300 圈时除 20 pp14 外,剩余 2 种电解液中 HC 的放电比容量均高于初始放电比容量,容量保持率高于 100%,20 pp14 中 HC 的容量保持率为 69.85%,高于 BE 中 HC 的容量保持率。10 pp14、15 pp14 和 20 pp14 中 HC 在 300 圈可逆比容量为 146.7、227.4 和 207.9 mAh·g^{-1},表现出良好的电化学稳定性。

高温下的倍率性能如图 8 所示,在不同电流密度条件下测得 4 种电解液中 HC 在 60 ℃下的倍率性能。15 pp14 电解液中的 HC 电极表现出了 537.2 mAh g^{-1} 的放电比容量,远高于另外 3 种电解液中 HC 的初始放电比容量。15 pp14 电解液中的 HC 电极表现出了良好的倍率性能且在从大电流回到小电流时,10 pp14、15 pp14、20 pp14 电解液中 HC 电极的比容量均有所提升,BE 中 HC 在 60 ℃下倍率性能较差。在同电流密度比容量提升的现象一般是由于电池在循环过程中活化导致的,活化的原因有许多,主要是 SEI 与电极两者的改变导致电池出现活化[27],一方面在循环

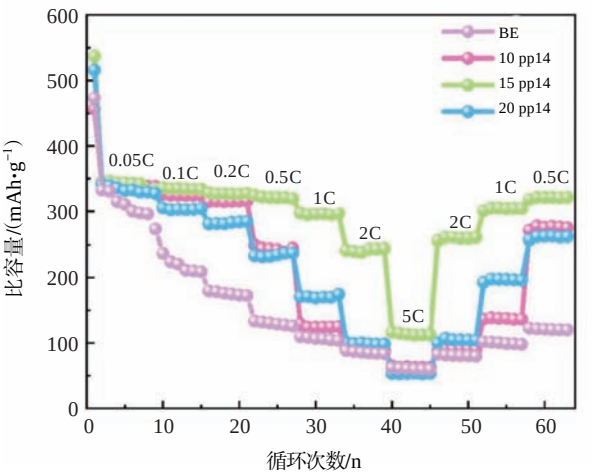

图8　4种电解液HC半电池60 ℃倍率性能测试

Fig. 8　Four electrolyte HC half cell 60 °C rate performance test

过程中，稳定的 SEI 逐渐形成，作为 Na^+的快离子导体，加速了 Na^+的迁移[31]。另一方面，HC 电极在循环过程中产生了更多的 Na^+结合空位，表现为再次以该倍率测试时比容量的提升。在倍率测试中 15 pp14 电解液中的 HC 即使在 5 C 大电流密度下仍具有 112.3 mAh g^{-1}的可逆比容量，表现出良好的高温倍率性能，为哌啶基钠离子电池电解液的高温应用可行性提供了理论基础及技术支持。

2.6 阻抗测试

图 9 为 10 pp14、15 pp14 及 20 pp14 三种电解液在 60 ℃下的交流阻抗谱图。结果表明 15 pp14 在 60 ℃下阻抗最小，20 pp14 电解液在 60 ℃下阻抗最大。15 pp14 中 pp14 含量较适宜，10 pp14 电解液中阻抗较 15 pp14 电解液中阻抗更高，原因是适量的 pp14 有利于 Na^+迁移与传导，同时 pp14 有利于生成良好的 SEI，从而有利于 Na^+的迁移与传输。而含量较多时，电解液体系黏度增加，影响离子的迁移与传输，表现为 20 pp14 电解液中电解液及电解液/电极界面阻抗的增加。

3 结 论

研究合成了含烯丁基哌啶离子液体(pp14)并将其作为电解液添加剂，探究不同比例 pp14 对电解液高温性能的影响。结果表明，合成得到的 pp14 具有不可燃性，含 15(v/v)%的电解液在 60 ℃下具有较好的循环稳定性及倍率性能，且有利于 Na^+的传输与迁移。pp14 的适量引入有利于电解液高温下电导率的提升及黏度的减小，同时有利于 HC 表面稳定 SEI 的形成，保障电极在循环过程中的结构稳定性，提升电池的电化学性能。

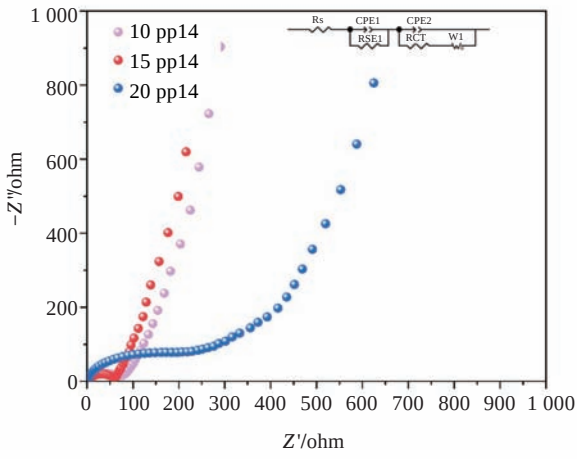

图 9 含 pp14 电解液 60 ℃电化学阻抗测试

Fig. 9 Electrochemical impedance spectrum test at 60 ℃ for electrolyte containing pp14

参考文献：

[1] Ağbulut Ü, Sarıdemir S. A general view to converting fossil fuels to cleaner energy source by adding nanoparticles[J]. Int J Ambient Energy, 2021, 42(13): 1569-1574.

[2] Niu X, Zhan Z, Li B, *et al*. Environmental governance and cleaner energy transition: Evaluating the role of environment friendly technologies[J]. Sustainable Energy Technol Assess, 2022, 53: 102669.

[3] Simshauser P, Tiernan A. Climate change policy discontinuity and its effects on Australia's national electricity market[J]. Australian Journal of Public Administration, 2019, 78(1): 17-36.

[4] Olabi A G, Abdelkareem M A, Wilberforce T, *et al*. Application of graphene in energy storage device-A review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2021, 135: 110026.

[5] Lv Z, Li W, Wei J, *et al*. Autonomous chemistry enabling environment-adaptive electrochemical energy storage devices[J]. CCS Chem, 2023, 5(1): 11-29.

[6] Zhang N, Wang J C, Guo Y F, *et al*. Insights on rational design and energy storage mechanism of Mn-based cathode materials towards high performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Coord Chem Rev, 2023, 479: 215009.

[7] Zhang C, Wei Y L, Cao P F, *et al*. Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2018, 82: 3091-3106.

[8] Klein F, Jache B, Bhide A, *et al*. Conversion reactions for sodium-ion batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(38): 15876-15887.

[9] Abraham K. How comparable are sodium-ion batteries to lithium-ion counterparts?[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(11): 3544-3547.

[10] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, *et al*. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11636-11682.

[11] Yang C, Xin S, Mai L, *et al*. Materials design for high-safety sodium-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(2): 2000974.

[12] Aronson M P, Petko M F. Highly concentrated water-in-oil emulsions: Influence of electrolyte on their properties and stability[J]. J Colloid Interface Sci, 1993, 159(1): 134-149.

[13] Roth E P, Orendorff C J. How electrolytes influence battery safety[J]. The Electrochemical Society Interface, 2012, 21(2): 45-49.

[14] Verma P, Maire P, Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(22): 6332-6341.

[15] Tan J, Matz J, Dong P, *et al*. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(16): 2100046.

[16] Mogensen R, Brandell D, Younesi R. Solubility of the solid electrolyte interphase (SEI) in sodium ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1(6): 1173-1178.

[17] Bao C, Wang B, Liu P, *et al*. Solid electrolyte interphases on so-

dium metal anodes[J]. Adv Funct Mater,2020,30(52):2004891.
[18] Gond R,van Ekeren W,Mogensen R,*et al*. Non-flammable liquid electrolytes for safe batteries[J]. Mater Horiz,2021,8(11):2913-2928.
[19] Eshetu G G,Martinez-Ibañez M,Sánchez-Diez E,*et al*. Electrolyte Additives for Room-Temperature,Sodium-Based,Rechargeable Batteries[J]. Chemistry – An Asian Journal,2018,13(19):2770-2780.
[20] Mosallanejad B,Malek S S,Ershadi M,*et al*. Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries:Promises of electrolyte additives[J]. J Electroanal Chem,2021,895:115505.
[21] Jo M,Park S H,Lee H. Effects of a Sodium Phosphate Electrolyte Additive on Elevated Temperature Performance of Spinel Lithium Manganese Oxide Cathodes[J]. Materials,2021,14(16):4670.
[22] Suk J,Lee Y H,Kim D W,*et al*. Semi-interpenetrating solid polymer electrolyte based on thiol-ene cross-linker for all-solid-state lithium batteries[J]. J Power Sources,2016,334:154-161.
[23] Yi Q,Lu Y,Sun X,*et al*. Fluorinated ether based electrolyte enabling sodium-metal batteries with exceptional cycling stability[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2019,11(50):46965-46972.
[24] Zhang Z,Zhou H,Yang L,*et al*. Asymmetrical dicationic ionic liquids based on both imidazolium and aliphatic ammonium as potential electrolyte additives applied to lithium secondary batteries[J]. Electrochim Acta,2008,53(14):4833-4838.
[25] Deyab M. Ionic liquid as an electrolyte additive for high performance lead-acid batteries[J]. J Power Sources,2018,390:176-180.
[26] Meng J,Jia G,Yang H,*et al*. Recent advances for SEI of hard carbon anode in sodium-ion batteries:A mini review[J]. Front Chem,2022,10:986541.
[27] Meng J,Jia G,Yang H,*et al*. A Cation-Driven Enhanced Functionalization Solid Electrolyte Interface for Hard Carbon Anodes in Sodium-Ion Batteries[J]. ChemNanoMat,2023,n/a(n/a):e202300185.
[28] Ponrouch A,Marchante E,Courty M,*et al*. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries[J]. Energy Environ Sci,2012,5(9):8572-8583.
[29] Li Y H,Wu X L,Kim J H,*et al*. A novel polymer electrolyte with improved high-temperature-tolerance up to 170 C for high-temperature lithium-ion batteries[J]. J Power Sources,2013,244:234-239.
[30] Dutta P K,Mitra S. Efficient sodium storage:Experimental study of anode with additive-free ether-based electrolyte system[J]. J Power Sources,2017,349:152-162.
[31] Wang J,Wang J G,Liu H,*et al*. Electrochemical activation of commercial MnO microsized particles for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. J Power Sources,2019,438:226951.

High Temperature Performance Study of Piperidine-based Ionic Liquids in Sodium Ion Batteries

MENG Jiaqi[1,2,3], JIA Guofeng[1,2], YANG Hongjun[1,2*], TANG Faman[4*], PENG Zhengjun[1,2], LI Jianwei[1,2], WANG Min[1,2]

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining*, 810008, *China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*; 4. *Minmetal Salt Lake Co., Ltd, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: Conventional carbonate electrolytes are less compatible with hard carbon anodes of sodium ion batteries, and the selection of suitable electrolyte additives is an effective method to enhance the electrochemical performance of hard carbon electrodes. In this paper, piperidine ionic liquid (pp14) containing allyl butyl was synthesized and added to the base electrolyte in different ratios to investigate the effect of piperidine-based ionic liquid on the electrochemical performance of hard carbon cathode at high temperature. The results show that the electrolyte containing 15% v/v pp14 can effectively improve the high-temperature electrochemical stability and rate performance of the HC electrode. The superior electrochemical performance was attributed to the formation of a stable solid electrolyte interface (SEI) during cycling.

Key words: Sodium ion batteries; Electrolyte additives; Ionic liquids; Allyl butyl containing piperidine; High temperature performance