

基于 DPEPA 聚合物凝胶电解质的准固态钠离子电池

孔剑锋¹, 黄杰成¹, 刘兆林², 林存生², 王治宇^{1,2}

(1. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024; 2. 中节能万润股份有限公司 新材料开发分公司, 烟台 265503)

摘要: 与锂离子电池相比, 钠离子电池由于使用价格低廉且钠资源储量丰富, 在实现低成本、规模化储能方面极具优势与市场竞争力。但高度易燃、易泄漏的液态电解质使常规钠离子电池在破损、短路、热失控等情况下存在安全隐患, 并且液态电解质较低的电化学稳定性也制约了钠离子电池应用性能的进一步提升。本研究提出了一种简便易行的原位热聚合方法, 基于二季戊四醇戊-己-丙烯酸(DPEPA)的自由基聚合反应制备了离子电导率为 $1.97 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 钠离子迁移数为 0.66, 且具有宽电化学稳定窗口的高性能聚合物凝胶电解质。研究发现 DPEPA 的最低未占据分子轨道(LUMO)能级低于碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)溶剂, 可与 NaPF_6 在负极表面共同优先分解形成稳定的有机-无机复合固体电解质界面膜, 抑制电解液溶剂分解。在此电解质中匹配 $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NFM)正极与硬碳(HC)负极, 构建的准固态钠离子全电池在 $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下稳定循环 300 次后, 容量保持率达 92%, 并在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 温度区间具有 $99 \sim 120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。利用原位 X 射线衍射仪揭示了 NFM 正极的高度结构可逆储钠机制与 Na^+ 在 HC 负极中的“吸附-填孔”存储机制。研究表明引入含有低 LUMO 能级聚合物的凝胶电解质是在增强电池安全性的同时, 提升固态钠离子电池电化学稳定性的有效手段。

关键词: 钠离子电池; 准固态电池; 聚合物凝胶电解质; 原位热驱动自由基聚合; 储钠机制

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)12-1331-08

Development of Quasi-solid-state Na-ion Battery Based on DPEPA-derived Gel Polymer Electrolyte

KONG Jianfeng¹, HUANG Jiecheng¹, LIU Zhaolin², LIN Cunsheng², WANG Zhiyu^{1,2}

(1. State Key Lab of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Branch of New Material Development, Valiant Co., Ltd., Yantai 265503, China)

Abstract: Compared to Li-ion batteries, Na-ion batteries hold significant advantages and market value for achieving low-cost and large-scale energy storage, thanks to the utilization of cheap and abundant Na resources. However, the use of highly flammable liquid electrolytes with leaky risk raises safety concerns for conventional Na-ion batteries under abuse conditions such as mechanical damage, short-circuiting, and thermal runaway. Limited electrochemical

收稿日期: 2024-04-22; 收到修改稿日期: 2024-05-09; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4101600, 2022YFB4101605); 国家自然科学基金(52372175); 大连市科技创新基金(2023JJ12GX020); 中央高校基本科研业务费(DUT24ZD406)
National Key R&D Program of China (2022YFB4101600, 2022YFB4101605); National Natural Science Foundation of China (52372175); Innovation and Technology Fund of Dalian (2023JJ12GX020); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT24ZD406)

作者简介: 孔剑锋(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: fengfeng1014@mail.dlut.edu.cn

KONG Jianfeng (1999-), male, Master candidate. E-mail: fengfeng1014@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 王治宇, 教授. E-mail: zywang@dlut.edu.cn; 林存生, 高级工程师. E-mail: lincunsheng@valiant-cn.com

WANG Zhiyu, professor. E-mail: zywang@dlut.edu.cn;

LIN Cunsheng, senior engineer. E-mail: lincunsheng@valiant-cn.com

stability of liquid electrolytes also hinders further enhancement of the performance of Na-ion batteries for practical use. This study reports a facile way for the preparation of high-performance gel polymer electrolyte (GPE) by thermal-driven radical *in-situ* polymerization of dipentaerythritol penta-/hexa-acrylat (DPEPA). This GPE exhibits an ionic conductivity of $1.97 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, a Na^+ transference number of 0.66, and a broad electrochemical stability window. The DPEPA displays a lower lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) energy level than that of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) solvents, allowing for its preferential decomposition alongside NaPF_6 on the anode surface. This leads to a stable organic-inorganic composite film of solid-state electrolyte interphase, inhibiting the decomposition of electrolyte solvents on the anode surface. The quasi-solid-state Na-ion battery employing $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (NFM) cathode and hard carbon (HC) anode in this GPE exhibits a high capacity retention rate of 92% after 300 stable cycles at a current density of $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, while achieving the specific capacities of $99\text{--}120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ within a wide temperature range of $20\text{--}80^\circ\text{C}$. *In-situ* X-ray diffractometer analysis reveals the highly reversible structural evolution of the NFM cathode during Na storage and the “adsorption-pore-filling” mechanism of Na^+ storage in the HC anode. All data in this research demonstrates that introducing polymers with low LUMO energy levels proves an effective approach to enhance the electrochemical stability of solid-state Na-ion batteries while improving cell safety.

Key words: Na-ion battery; quasi-solid-state battery; gel polymer electrolyte; thermal-driven radical *in-situ* polymerization; Na storage mechanism

在“碳中和、碳达峰”政策推动下,我国正迅速从以化石能源为基础的能源结构向以清洁能源为主导的低碳经济全面转型^[1]。电能是风能、太阳能、水能等可再生能源的关键转换介质,开发高性能的电池技术是实现电能高效存储与清洁利用,推动我国移动电气化社会发展的战略性、支撑性技术。锂离子电池是新能源汽车、移动电子、规模化储能等领域应用最为广泛的电池体系之一。2024 年我国锂电池市场将超 1100 GWh,正式迈入 TWh 时代。被誉为“白色石油”的锂资源是锂电产业发展的物质基础,但我国锂资源储量仅占全球 7%,目前主要依赖进口,在建立完善的锂资源内循环生态圈之前,难以满足蓬勃发展的储能与动力电池产业对锂资源的巨大需求^[2]。

钠元素在地壳中的丰度远高于锂,其分布更加广泛,我国钠储量占全球储量的 22%以上,发展基于钠离子电池的低成本储能技术具有得天独厚的优势^[3]。与锂离子电池相比,钠离子电池具有更显著的安全性、快充性能与低温性能等,在低成本、规模化储能方面极具竞争力^[4]。然而,现有的钠离子电池与锂离子电池类似,多使用高度易燃、易泄漏的有机电解液,在破损、短路、热失控等情况下存在安全隐患^[5]。使用高热电稳定性、高机械强度、无渗漏风险的固态电解质,是解决液态电解液安全性问题、提升电池能量密度的可行方向^[6-8]。然而,固态

电解质的实际应用面临诸多挑战,如离子电导率低、界面接触差、制造成本高、与现有锂/钠离子电池制造工艺兼容性差等^[9-12]。相较于固态电解质,准固态电解质在离子电导率、界面兼容性和成本方面更胜一筹;与液态电解液相比,准固态电解质具有更好的稳定性和安全性^[13]。这些优势相互融合,促使准固态电池成为现阶段实现低成本、高性能电池目标更为实际的技术方向之一。

本研究提出一种简易高效的热引发原位聚合方法,基于二季戊四醇戊-/己-丙烯酸(DPEPA),开发了一种具有高离子电导率与高电化学稳定性的准固态聚合物凝胶电解质(GPE)。通过固相合成方法,制备了高容量的镍铁锰酸钠($\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, NFM)正极。在此 GPE 中匹配 NFM 正极与硬碳(HC)负极,构建了循环稳定性优异、工作温域宽的准固态钠离子电池,研究了基于 DPEPA 的 GPE 对 HC 负极表面化学环境的影响,并利用原位分析技术揭示了全电池中 NFM 正极与 HC 负极的动态储钠机制。

1 实验方法

1.1 NFM 正极材料制备

将 $0.142 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$ 、 0.090 mol NiO 、 $0.045 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$ 和 $0.045 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3$ 的混合物在 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转

速下球磨 4 h 后, 于 850 °C 空气中焙烧 18 h 获得 NFM 正极材料, 升温速率为 5 °C·min⁻¹。

1.2 GPE 制备

将 1.5 mol·L⁻¹ NaPF₆ 溶于碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液(体积比 1:1)中, 配制成液态电解液(LE)。将 DPEPA(10 mg·mL⁻¹)与此 LE 混合, 加入质量分数 0.1% 的偶氮二异丁腈(AIBN)作为聚合引发剂, 形成 GPE 前驱体溶液。将此溶液在 70 °C 加热 10 h 即可形成 GPE。

1.3 材料表征

使用场发射扫描电子显微镜(JSM-7900F, Field-emission scanning electron microscope, FESEM)分析材料形貌结构。使用 X 射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250, X-ray photoelectron spectrometer, XPS)分析电极化学组成。使用粉末 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, X-ray diffractometer, XRD, Cu K α)进行电池原位分析。使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-IS50, Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)分析材料的化学结构。使用 Gaussian 16 软件, 基于 B3LYP 函数和 6-311G(d)基底, 计算最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能级。

1.4 半电池组装

组装 CR2025 扣式电池进行测试。将 NFM 正极材料、炭黑导电剂(SP)和聚偏二氟乙烯(PVDF)黏结剂按 90:5:5 的质量比均匀混合, 加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂和分散剂, 将所得浆料均匀涂布在涂碳铝箔上作为正极, 活性物质载量为 11~12 mg·cm⁻²。使用金属钠片作为对电极及参比电极。电解液为 1.0 mol·L⁻¹ NaClO₄ 与质量分数 5.0% 氟代碳酸乙烯酯(FEC)的 DMC 与 EC 混合溶液(体积比 1:1)。使用玻璃纤维隔膜, 在充满氩气的手套箱(水含量<0.1 μ L/L, 氧含量<0.1 μ L/L)中进行电池组装。

1.5 液态钠离子全电池组装

组装 CR2025 纽扣电池进行测试。正极为 NFM, 负极为 HC。电解液为 1.5 mol·L⁻¹ NaPF₆ 的 EC/DEC 混合溶液(体积比 1:1)。使用玻璃纤维隔膜, 在充满氩气的手套箱(水含量<0.1 μ L/L, 氧含量<0.1 μ L/L)中进行电池组装。

1.6 准固态钠离子全电池组装

组装纽扣电池进行测试。使用上述 NFM 正极、HC 负极(活性物质载量 6 mg·cm⁻²)组装准固态全电池。正负极 N/P 比控制在 1.05~1.15。在电池中加入

GPE 前驱体溶液, 封装后在 70 °C 加热 10 h, 得到准固态全电池。使用玻璃纤维隔膜, 在充满氩气的手套箱(水含量<0.1 μ L/L, 氧含量<0.1 μ L/L)中进行电池组装。

1.7 GPE 的电化学性能测试

组装 CR2025 纽扣电池进行测试。使用不锈钢片(SS)作为工作电极, GPE 或 LE 为电解质, 构建对称电池。使用 IVIUM Vertex.C.EIS 电化学工作站, 通过电化学阻抗谱法(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试电解质的离子电导率(σ), 测试频率范围为 10 mHz~100 kHz, 扰动电压为 5.0 mV。根据公式(1)计算 σ :

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (1)$$

其中, l 为电池中隔膜的厚度(m), R 为电解质体相电阻(Ω), S 为电极和电解质的接触面积(m²)。

通过 EIS 与计时电流法测试电解质的钠离子迁移数(t_{Na^+}), 电压为 10.0 mV, 时间为 600 s。根据公式(2)计算 t_{Na^+} :

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (2)$$

其中, I_0 和 I_s 分别为初态电流和稳态电流(A), R_0 和 R_s 分别为循环前后的界面阻抗(Ω)。

使用 SS 为工作电极, 金属钠片为对电极及参比电极, GPE 或 LE 为电解质, 构建半电池。通过线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)测试电解质的电化学稳定窗口, 扫速为 1 mV·s⁻¹。

1.8 电池性能测试

使用 Land CT2001A 电池测试仪, 通过恒流充放电方法研究电极材料及电池性能。使用 NFM 正极的半电池电压窗口为 2.0~4.0 V(vs. Na/Na⁺); 使用 HC 负极的半电池电压窗口为 0~2.0 V(vs. Na/Na⁺); 全电池的电压窗口为 2.0~4.0 V, 电流密度为 12~360 mA·g⁻¹。测试循环稳定性时, 首先将电池在 12 mA·g⁻¹ 电流密度下循环 1 次, 然后在不同电流密度下进行循环稳定性测试。

2 结果与讨论

2.1 GPE 的组成结构

GPE 中, 聚合物骨架的形成主要基于 DPEPA 分子链上丙烯酸酯官能团的自由基聚合反应, 反应过程如图 1(a)所示: 在加热条件下(如 70 °C), AIBN 在 1.5 mol·L⁻¹ NaPF₆ 的 EC/DEC 电解液中分解, 释放异丁腈自由基($\bullet$ C(CH₃)₂CN)和氰基自由基($\bullet$ CN)诱

导 DPEPA 分子末端的活性 C=C 双键断裂, 使之交联聚合形成聚二季戊四醇戊-己-丙烯酸(p(DPEPA))。此聚合物均匀分布在电解液中, 形成具有高度交联凝胶网络、非流动性的 GPE(图 1(b)), 从而降低电解液泄漏、挥发等引起的安全隐患。使用 FT-IR 分析 DPEPA 在溶解 NaPF₆ 的 EC/DEC 电解液中的聚合机制。在 FT-IR 谱图中, DPEPA 在 1629~1639 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于其分子末端的 C=C 键(图 1(c))。通过自由基聚合反应形成 GPE 后, 这一区域的 C=C 键吸收峰消失, 表明 DPEPA 主要通过 C=C 键的断裂实现聚合, 形成 p(DPEPA)。GPE 与液态电解液的特征吸收峰高度相似, 表明 DPEPA 的聚合过程不影响电解液的化学成分, 对电池的反应机制影响甚微。

HOMO 和 LUMO 能级分别代表氧化热力学势和还原热力学势, 是评价电解质在充放电过程中稳定性的重要依据。较低的 HOMO 能级表明电解质具有更强的抗氧化能力, 较高的 LUMO 能级则表明电解质抗还原能力更强^[14]。对 NaPF₆、EC、DEC 和 DPEPA 的 HOMO 和 LUMO 能级进行理论计算, 结果表明与 EC、DEC 相比, DPEPA 具有最低的 LUMO 能级, 且其 LUMO 能级与 NaPF₆ 更接近(图 1(d))。这使得 DPEPA 在充放电过程中, 可以与 NaPF₆ 共同在负极表面优先分解, 促进富含有机-无机组分的复合固体电解质界面(SEI)形成。有机-无机复合 SEI

结合了无机组分界面离子传导快速、机械强度高、稳定性好的优势, 并利用有机组分克服了无机组分柔韧性差的问题, 从而同步提升电极界面离子传输能力与稳定性。另一方面, 与 EC 和 DEC 相比, DPEPA 的 HOMO 能级更低, 表明其抗氧化能力更强, 这有助于提升 GPE 在正极侧的稳定性。

2.2 GPE 的电化学性能

基于 DPEPA 的 GPE 表现出了接近液态电解液的离子传输能力。在 30 °C 下, 离子电导率为 1.97 mS·cm⁻¹, 略低于液态电解液(2.88 mS·cm⁻¹)。在 20~60 °C 温度范围内, 此 GPE 的离子电导率均接近液态电解液, 且随温度升高而增大, 与液态电解液的变化趋势相同(图 2(a))。钠离子迁移数是评价电解质离子传输能力的另一重要参数。为了降低高黏度 GPE 的传质限制环境对钠离子迁移能力的影响, 本研究使用比液态电解液浓度(1 mol·L⁻¹)略高的钠盐溶液(1.5 mol·L⁻¹), 在不显著增加电池成本的条件下, 将 GPE 的钠离子迁移数(0.66)提升至液态电解液的 3 倍以上(图 2(b~e))。较高的钠离子迁移数使 GPE 具有更高的钠离子传输效率, 对于提升电池倍率性能、降低电池内阻、延长电池循环寿命等具有重要作用^[15]。

电化学稳定窗口是衡量电解质在电化学反应过程中稳定性的重要指标。较宽的电化学稳定窗口有助于避免电解质在电池循环过程中的分解与副反应, 对提升电池性能至关重要。在 GPE 中, p(DPEPA)聚

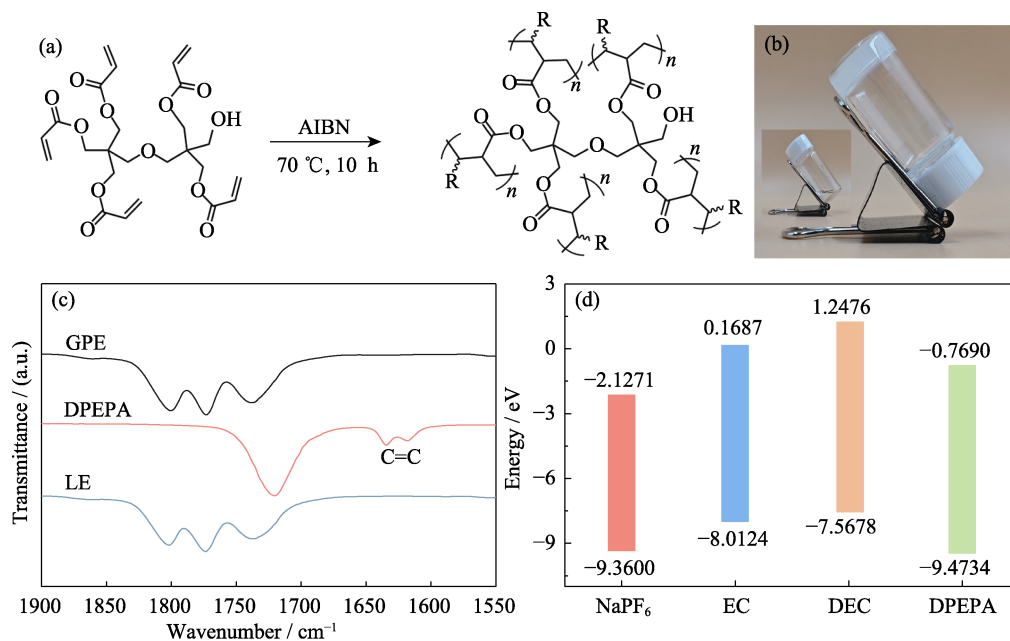


图 1 GPE 的合成与结构

Fig. 1 Synthesis and structure of GPE

(a) Thermal-driven radical *in-situ* polymerization of DPEPA; (b) Optical image of DPEPA-based GPE; (c) FT-IR spectra of GPE, DPEPA and liquid electrolyte (LE); (d) HOMO and LUMO energy levels of NaPF₆, EC, DEC and DPEPA

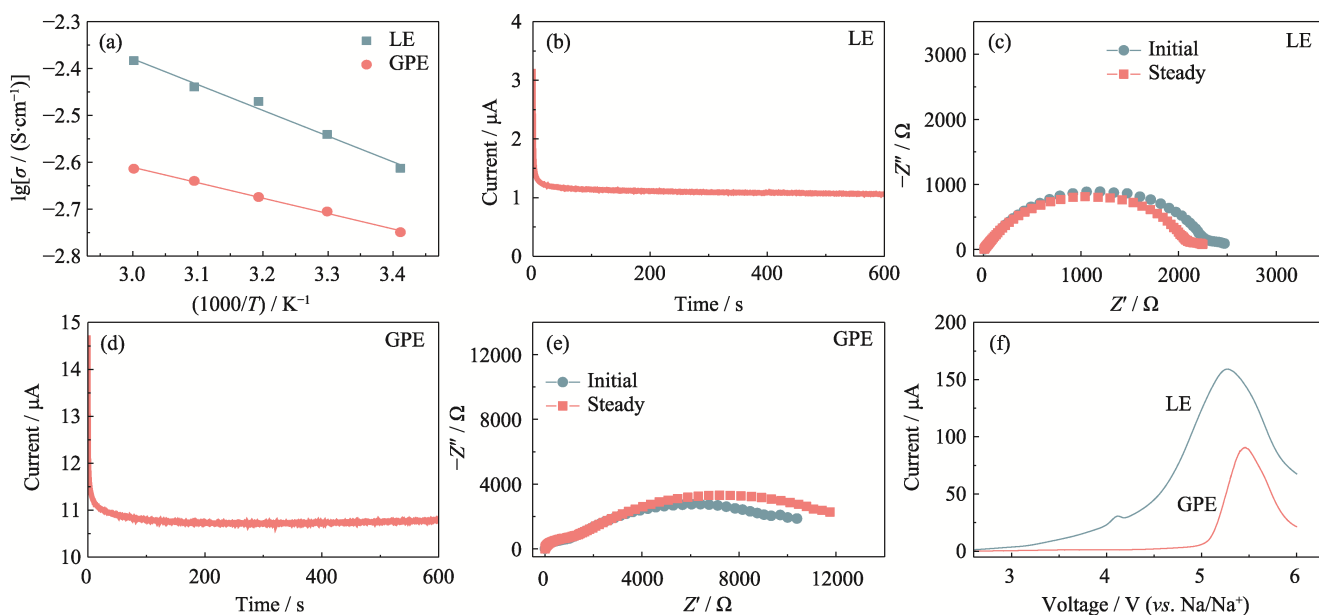


图 2 GPE 与 LE 的电化学性能

Fig. 2 Electrochemical performance of GPE and LE

(a) Ionic conductivities of LE and GPE at various temperatures; (b) Chronoamperometry profile and (c) Nyquist plot of LE; (d) Chronoamperometry profile and (e) Nyquist plot of GPE; (f) LSV curves of LE and GPE at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

合物交联网络可以为 Na^+ 提供更加稳定的溶剂化环境, 减少游离溶剂分子的数量并抑制溶剂向电极流动。同时, 具有最低 LUMO 和 HOMO 能级的 DPEPA 倾向于在负极表面优先分解, 有利于形成高稳定性的有机-无机复合 SEI 膜, 并提升 GPE 在正极侧的抗氧化能力。二者共同抑制电解质在电极界面的分解与副反应, 使 GPE 的电化学稳定窗口大幅拓宽至 5.1 V (图 2(f)), 表现出优异的电化学稳定性。与之相比, 液态电解液在 4.0 V 以上即出现严重分解。

2.3 NFM 正极的组成结构与电化学性能

图 3(a) 为 NFM 正极材料的 SEM 照片。固相法制备的 NFM 材料具有微米尺度, 颗粒尺寸在 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 范围内。元素分析表明 NFM 中均匀分布过渡金属 Ni、Fe 和 Mn 元素, 且三者比例接近 $1:1:1$ (图 3(b))。XRD 分析表明 NFM 具有 O3 型六方晶系 ($R\bar{3}m(166)$ 空间群) 结构, 位于 16.86° 、 36.80° 、 41.85° 、 58.53° 的衍射峰分别对应于 $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 (003)、(012)、(104) 和 (107) 晶面 (图 3(c)), 与文献报道一致^[2, 16]。图 3(d) 是 NFM 正极在电压窗口 $2.0 \sim 4.0 \text{ V}$ (vs. Na/Na^+) 内的恒电流充放电循环曲线。在 $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM 的可逆比容量为 $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率为 96% 。在 $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM 正极稳定循环 100 次后, 可保持 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 稳定性优异 (图 3(e))。

2.4 准固态全电池的构建与电化学性能

将 NFM 正极与 HC 负极按 N/P 比 $1.05 \sim 1.15$ 匹

配, 使用在电池中原位聚合的 GPE 作为电解质, 组装了准固态钠离子全电池 (NFM|GPE|HC)。在 $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM|GPE|HC 准固态全电池的首次放电比容量为 $114 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次充放电库仑效率约 72% 。与使用相同正负极与液态电解液的钠离子全电池 (NFM|LE|HC) 相比, 首次放电比容量 ($115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和首次充放电库仑效率 (79%) 非常接近 (图 4(a, b))。在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM|GPE|HC 准固态全电池与 NFM|LE|HC 全电池的比容量接近。但 NFM|GPE|HC 准固态全电池在稳定循环 200 次后, 放电比容量为 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达 96% ; 而 NFM|LE|HC 全电池在相同条件下循环 200 次后, 容量保持率仅为 90% (图 4(b))。在 $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下, NFM|GPE|HC 准固态全电池也表现出优异的长期循环稳定性, 稳定循环 300 次后, 比容量为 $89 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达 92% , 单次循环容量衰减率仅为 0.027% (图 4(c))。在 12 、 60 、 120 、 240 和 $360 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM|GPE|HC 准固态全电池可保持 110 、 101 、 95 、 86 和 $74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量 (图 4(d)), 表现出接近 NFM|LE|HC 全电池的倍率性能。由于 GPE 的离子传导能力稍逊于液态电解液, NFM|GPE|HC 准固态全电池在 $360 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的容量保持率略低于 NFM|LE|HC 全电池。得益于 GPE 在宽温域内良好的离子传导能力与稳定性, NFM|GPE|HC 准固态全电池在宽温域内也表现出稳定的性能, 且随温度升高, 其比容量呈增大趋势。在 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, NFM|GPE|HC

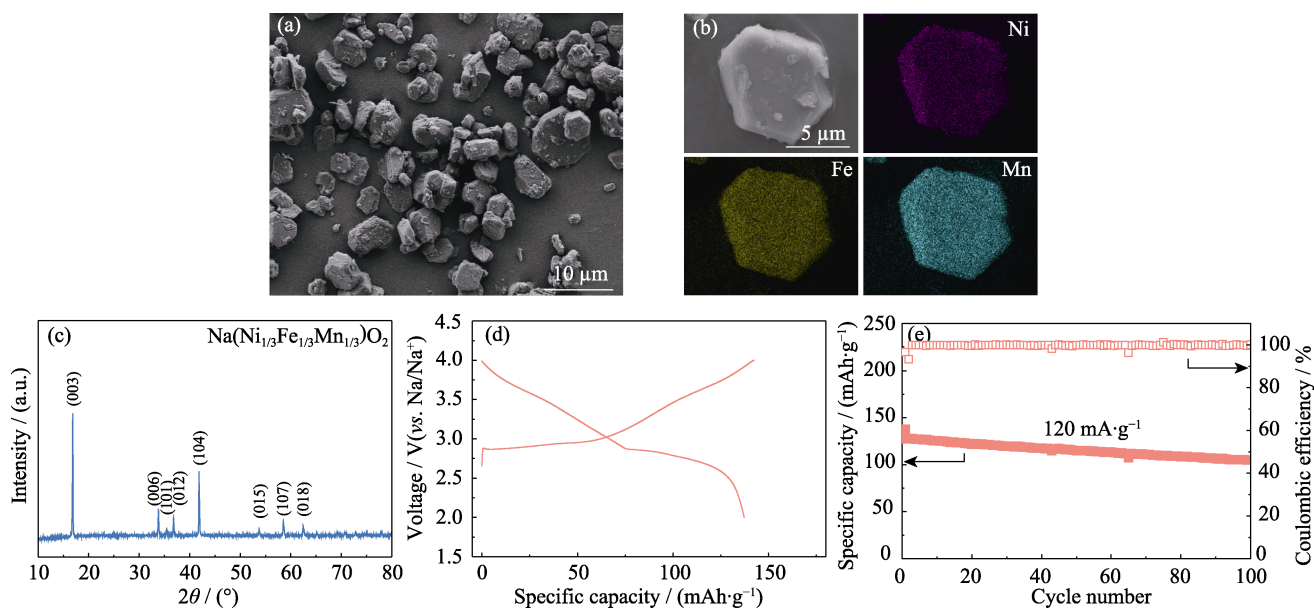


图 3 NFM 正极的形貌结构及其在钠离子半电池中的电化学性能

Fig. 3 Morphology and structure of NFM cathode, as well as its electrochemical performance in half cell

(a) SEM image, (b) elemental mappings and (c) XRD pattern of NFM; (d) Charge-discharge curves of NFM cathode at a current density of $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (e) Cycling performance of NFM cathode at $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

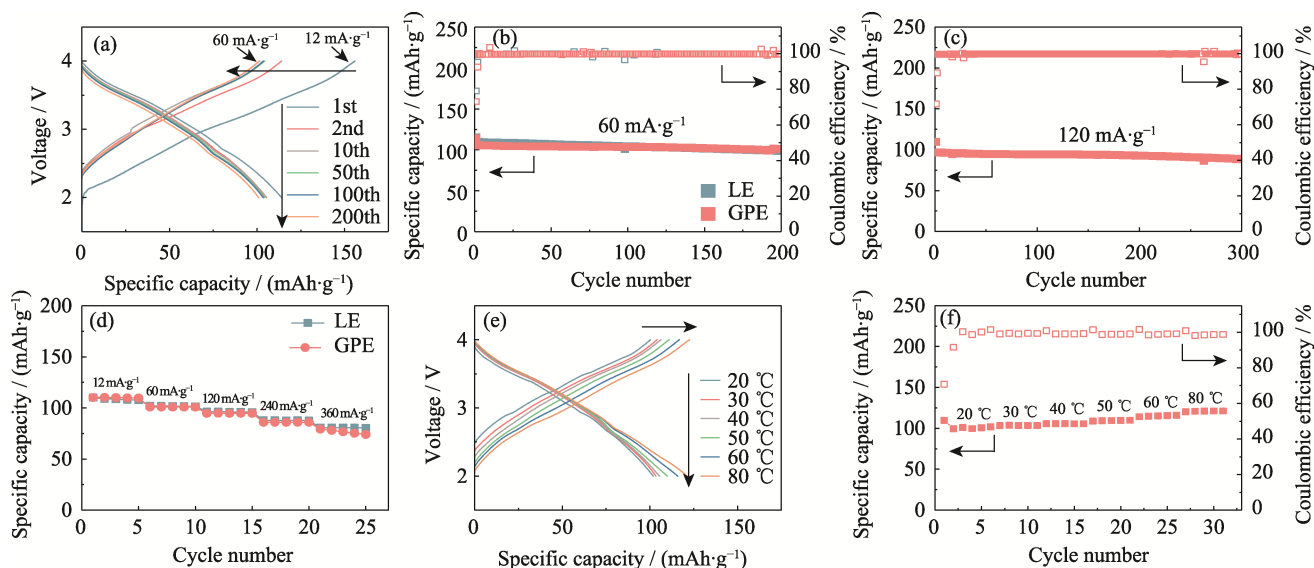


图 4 在 GPE 或 LE 中匹配 NFM 正极与 HC 负极构建的准固态钠离子全电池的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of quasi-solid-state Na-ion full cell using NFM cathode and HC anode in GPE or LE

(a) Charge-discharge curves of the full cell using GPE at a current density of $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ with the first cycle conducted at a current density of $12 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (b) Cycling performance of the full cell using LE or GPE at $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) Cycling performance of the full cell using GPE at $120 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) Rate capability of the full cell using LE or GPE at various current densities of $12\text{--}360 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (e) Charge-discharge curves and (f) capacity retention of the full cell using GPE in a temperature range of $20\text{--}80^\circ\text{C}$ at $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Colorful figures are available on website

准固态全电池在 20 、 30 、 40 、 50 、 60 和 80°C 可分别保持 99 、 104 、 105 、 109 、 115 和 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 充放电过程库仑效率均接近 100% (图 4(e, f))。

2.5 负极表面 SEI 成分分析

如前文所述, DPEPA 的 LUMO 能级低于 EC 与 DEC 溶剂, 且更接近 NaPF_6 。这一性质使其可以在

充放电过程中在负极表面优先于 EC 和 DEC 溶剂分解, 与 NaPF_6 共同参与形成负极表面有机-无机复合 SEI 膜。为了证明 DPEPA 对 HC 负极表面 SEI 化学组成的影响, 对在 GPE 及 LE 中循环 100 次后的 HC 负极表面进行了 XPS 分析。在 HC 负极表面的高分辨率 $\text{C}1\text{s}$ XPS 谱图(图 5(a, b))中, 二者在结合能 284.8 、 286.4 、 288.6 和 289.8 eV 处存在四个特征

峰, 分别对应于碳酸酯溶剂(EC、DEC)、DPEPA 与钠盐在负极表面分解产生的 C-C/C-H、C-O、O-C=O 等有机组分及碳酸盐(CO_3)组分^[17]。在 GPE 中形成的负极表面 SEI 膜中, O-C=O 和 C-O 组分比例更低, 这可能是由于 DPEPA 与 NaPF_6 在负极表面优先分解, 形成的有机-无机复合 SEI 膜具有抑制 EC 和 DEC 在负极表面分解的作用。在 HC 负极表面的高分辨率 O1s XPS 谱图(图 5(c, d))中, 位于结合能 533.2 和 531.4 eV 处的特征峰也证明了在 GPE 及 LE 中循环后负极表面 SEI 膜中存在含 C-O 和 C=O 的有机组分^[18]。二者相比, 在 GPE 中形成的负极 SEI 膜中, C-O 和 C=O 比例比在 LE 中形成的 SEI 膜中更低, 而 Na_2O (529.6 eV)的相对比例更高, 表明 DPEPA 可能有利于提高负极 SEI 膜中无机组分的比例^[19-20]。这可能与 EC、DEC 溶剂分解形成的有机组分在 GPE 中形成的负极 SEI 膜中比例下降有关。在 HC 负极表面的高分辨率 F1s XPS 谱图(图 5(e, f))中, 位于结合能 684.0 eV 处的特征峰表明在 GPE 及 LE 中循环后的负极表面 SEI 膜中存在无机 NaF 组分, 其来源主要是电解质盐中分解的 PF_6^- 。在 GPE 中形成的负极 SEI 膜的 NaF 比例比在 LE 中形成的 SEI 膜更高, 表明 DPEPA 可能促进 PF_6^- 分解, 形成无机组分比例更高的负极表面 SEI 膜。富含无机组分的 SEI 膜不仅结构强度与稳定性更好, 而且有利于改善电极界面的 Na^+ 传输性质, 进而提升电池性能^[21]。

2.6 材料的储钠机制原位分析

将 NFM 正极与 HC 负极匹配, 使用液体电解液组装全电池(NFM|LE|HC), 利用原位分析技术研究了全电池正负极材料在充放电反应中的动态结构变化。在 2.0~4.0 V 电压窗口内, NFM 正极的原位 XRD 分析表明: 随着充电过程的进行, NFM 的(006)、(101)衍射峰向高角度方向逐渐偏移(图 6(a))。这一现象表明在充电过程中, 随着电压升高, Na^+ 从 NFM 中不断释放, NFM 的晶体结构发生体积收缩。在随后放电过程中, 此二衍射峰又逐渐向低角度偏移, 并在放电结束时恢复到初始位置。以上结果表明 NFM 在充放电过程中的结构变化高度可逆, 这一性质使其在储钠过程中具有优异的电化学稳定性。

对于 HC 负极, 在充放电过程中, 其(002)衍射峰未出现明显偏移, 表明 Na^+ 未插入到石墨化结构层间, 也未观察到来自钠金属的衍射峰(图 6(b))。在充电前期, HC 的(002)衍射峰无明显变化, 这一过程对应 Na^+ 在 HC 表面的吸附; 在充电后期, 伴随大量 Na^+ 填充在 HC 的缺陷位及孔隙内, 其结构无序性增加, HC 的(002)衍射峰随电压升高逐渐减弱^[22]。在随后的放电过程中, 随着 Na^+ 从 HC 的缺陷位及孔隙内释放, HC 结构的无序性减弱, HC 的(002)衍射峰呈逐渐增强趋势, 并在放电结束后回归至初始状态。以上结果表明 Na^+ 在 HC 内的存储主要是通过“吸附-填孔”机制进行, 未发生插层或析钠行为^[23-24]。

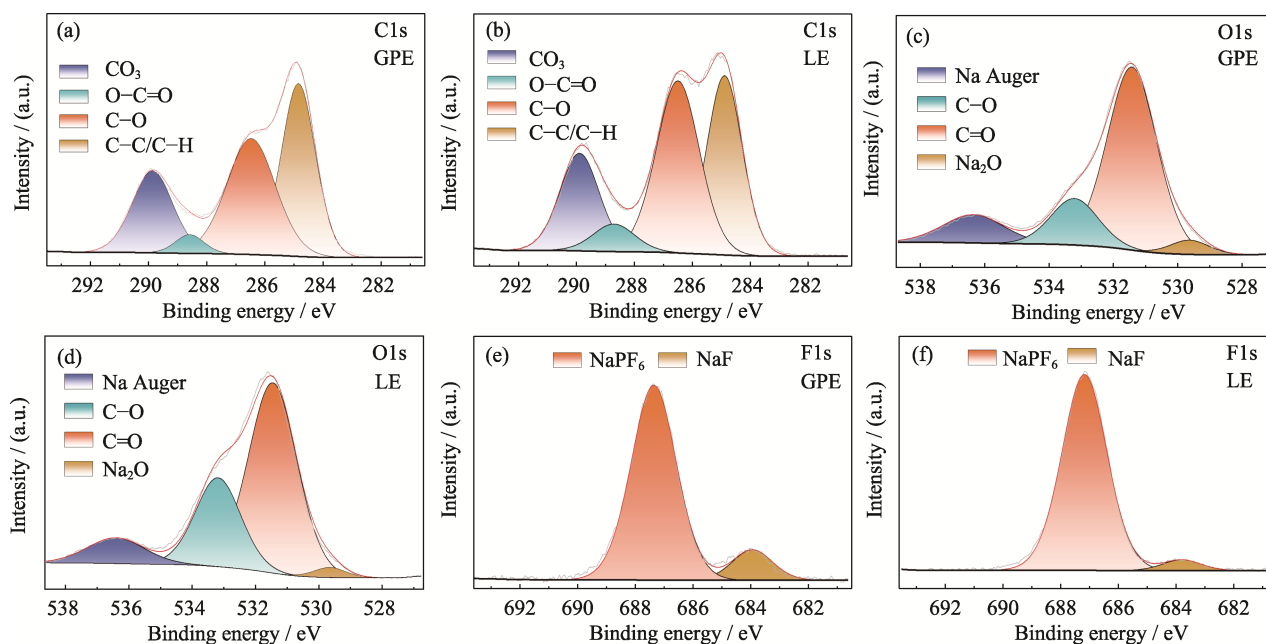


图 5 在 GPE 或 LE 中循环后的 HC 负极表面 SEI 膜的化学组成

Fig. 5 Chemical composition of SEI films on HC anode after cycling in GPE or LE

High-resolution (a, b) C1s, (c, d) O1s and (e, f) F1s XPS spectra of SEI film formed in (a, c, e) GPE or (b, d, f) LE

Colorful figures are available on website

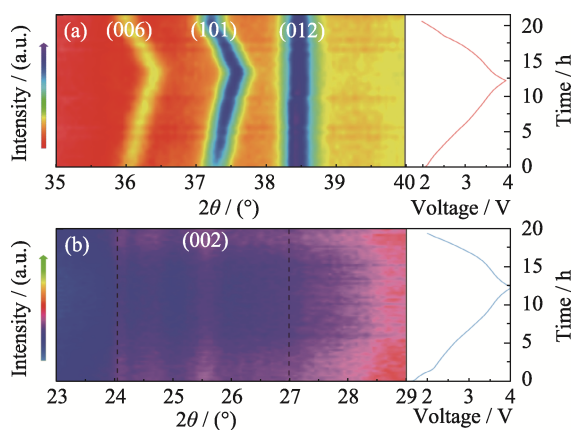


图6 NFM正极与HC负极在钠离子全电池中的储钠机制原位分析

Fig. 6 *In-situ* analysis of the mechanism for Na storage of NFM cathode and HC anode in Na-ion full cell

In-situ XRD patterns of (a) NFM cathode and (b) HC anode within a voltage range of 2.0–4.0 V

3 结论

本研究通过加热条件下AIBN引发的DPEPA自由基聚合反应,制备了一种高性能钠离子电池聚合物凝胶电解质。此电解质具有接近液态电解液的离子传输能力,在30℃下,离子电导率为 $1.97\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,钠离子迁移数为0.66,同时具有高达5.1 V的宽电化学稳定窗口。研究表明,聚合物凝胶电解质中DPEPA的LUMO能级低于EC及DEC溶剂,与 NaPF_6 接近。因此,DPEPA与 NaPF_6 在负极表面共同优先分解,形成富含C–O、C=O等有机组分和碳酸盐、NaF等无机组分的有机–无机复合SEI膜,从而抑制EC及DEC在负极表面的分解。得益于此,将高比容量NFM正极与HC负极在此聚合物凝胶电解质中匹配,构建的准固态钠离子电池表现出优异的电化学性能。其首次放电比容量为 $114\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次库仑效率约72%;在 $120\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下稳定循环300次后,容量保持率达92%;在 $60\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,于20~80℃温度区间可贡献99~120 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,具有良好的宽温域工作性能。利用原位XRD技术揭示了NFM正极与HC负极在全电池内的动态储钠机制。分析表明:在2.0~4.0 V电压窗口内,NFM正极在充电过程中发生结构收缩,并在放电过程结束后恢复至初始状态,储钠过程高度可逆,赋予NFM正极优异的电化学稳定性。 Na^+ 在HC内的存储主要遵循“吸附-填孔”机制,未观察到插层或金属钠析出行为。研究表明基于低LUMO能级的聚合物设计固态电解质,可以有效提升固态钠离子电池的电化学性能。

参考文献:

- [1] LIU Y Z, MENG X Y, WANG Z Y, *et al.* Development of quasi-solid-state anode-free high-energy lithium sulfide-based batteries. *Nature Communications*, 2022, **13**(1): 4415.
- [2] LIAO Y Q, YUAN L X, HAN Y, *et al.* Pentafluoro (phenoxy) cyclotriphosphazene stabilizes electrode/electrolyte interfaces for sodium-ion pouch cells of 145 Wh kg^{-1} . *Advanced Materials*, 2024, **36**(16): e2312287.
- [3] ZHAO A, FANG Y J, AI X P, *et al.* Mixed polyanion cathode materials: toward stable and high-energy sodium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **60**: 635.
- [4] WANG X, HUANG H J, ZHOU F, *et al.* High-voltage aqueous planar symmetric sodium ion micro-batteries with superior performance at low-temperature of -40°C . *Nano Energy*, 2021, **82**: 105688.
- [5] NIMKAR A, SHPIGEL N, MALCHIK F, *et al.* Unraveling the role of fluorinated alkyl carbonate additives in improving cathode performance in sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(39): 46478.
- [6] LI W K, ZHAO N, BI Z J, *et al.* $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolytes for Na-ion battery: preparation using spray-drying method and its property. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(2): 189.
- [7] LIANG J N, LUO J, SUN Q, *et al.* Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, **21**: 308.
- [8] LI D, LEI C, LAI H, *et al.* Recent advancements in interface between cathode and garnet solid electrolyte for all solid state Li-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(7): 694.
- [9] BI Z J, SHI R D, LIU X N, *et al.* *In situ* conversion reaction triggered alloy@antiperovskite hybrid layers for lithiophilic and robust lithium/garnet interfaces. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(43): 2307701.
- [10] WEN P C, LU P F, SHI X Y, *et al.* Photopolymerized gel electrolyte with unprecedented room-temperature ionic conductivity for high-energy-density solid-state sodium metal batteries. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(6): 2002930.
- [11] BI Z J, HUANG W L, MU S, *et al.* Dual-interface reinforced flexible solid garnet batteries enabled by *in-situ* solidified gel polymer electrolytes. *Nano Energy*, 2021, **90**: 106498.
- [12] BI Z J, SUN Q F, JIA M Y, *et al.* Molten salt driven conversion reaction enabling lithiophilic and air-stable garnet surface for solid-state lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(52): 2208751.
- [13] ZHANG T W, ZHANG J, YANG S, *et al.* Facile *in situ* chemical cross-linking gel polymer electrolyte, which confines the shuttle effect with high ionic conductivity and Li-ion transference number for quasi-solid-state lithium-sulfur battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(37): 44497.
- [14] SWORAKOWSKI J, LIPINSKI J, JANUS K. On the reliability of determination of energies of HOMO and LUMO levels in organic semiconductors from electrochemical measurements. A simple picture based on the electrostatic model. *Organic Electronics*, 2016, **33**: 300.
- [15] ZHOU L, CAO Z, ZHANG J, *et al.* Engineering sodium-ion solvation structure to stabilize sodium anodes: universal strategy for fast-charging and safer sodium-ion batteries. *Nano Letters*, 2020, **20**(5): 3247.
- [16] ZHANG L B, DESHMUKH J, HIJAZI H, *et al.* Impact of calcium on air stability of $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ positive electrode material for sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, **170**(7): 070514.
- [17] FONDARD J, IRISARRI E, COURRÈGES C, *et al.* SEI composition on hard carbon in Na-ion batteries after long cycling: influence of salts (NaPF_6 , NaTFSI) and additives (FEC, DMCF). *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, **167**(7): 070526.
- [18] ZHAO S W, HUANG F Q. Weakly solvating few-layer-carbon interface toward high initial coulombic efficiency and cyclability hard carbon anodes. *ACS Nano*, 2024, **18**(2): 1733.
- [19] LIU M Q, WU F, GONG Y T, *et al.* Interfacial-catalysis-enabled layered and inorganic-rich SEI on hard carbon anodes in ester electrolytes for sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2023, **35**(29): 2300002.
- [20] ZHOU X Z, ZHANG Q, ZHU Z, *et al.* Anion-reinforced solvation for a gradient inorganic-rich interphase enables high-rate and stable sodium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(30): e202205045.
- [21] LU Z Y, GENG C N, YANG H J, *et al.* Step-by-step desolvation enables high-rate and ultra-stable sodium storage in hard carbon anodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, **119**(40): e2210203119.
- [22] LI Y M, HU Y S, TITIRICI M M, *et al.* Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(18): 1600659.
- [23] LI Y, HU Y S, QI X, *et al.* Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Materials*, 2016, **5**: 191.
- [24] TANG Z, ZHANG R, WANG H Y, *et al.* Revealing the closed pore formation of waste wood-derived hard carbon for advanced sodium-ion battery. *Nature Communications*, 2023, **14**(1): 6024.