文章编号：1008-1542（2026）00-0000-00

PDOL基钠金属电池电解质的制备与性能表征

邢敬轩[1,2]，王超颖[1,2]，贾晓萌[1,2]，高贺森[1,2]，孙渠江[1,2]，王秋君[1,2]，王 波[1,2]

（1. 河北科技大学材料科学与工程学院，河北石家庄 050018；
2. 河北省柔性功能材料重点实验室，河北石家庄 050000）

摘 要：针对钠金属电池用聚二氧戊环（PDOL）基电解质存在高压下与正极界面稳定性不足、电化学窗口较窄等问题，本文采用 1,3-二氧戊环原位聚合结合二氟草酸硼酸钠（NaDFOB）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、丁二腈（SN）添加剂协同改性策略制备了 PDOL 基凝胶电解质，通过 NaDFOB 构建双阴离子聚集的钠离子溶剂化结构，引入 FEC、SN 添加剂实现高离子电导率和高稳定界面的协同调控。研究表明，通过复合添加剂改性的 GPEs 界面层含有氟磷硼无机组分，可有效抑制正极过渡金属（TM）溶出；所组装的 NFM111||Na 电池在 0.5 C 下循环 200 次容量保持率达 80%，3 C 倍率下放电比容量仍有 101.5 mAh/g。多重添加剂改性后的 PDOL 基电解质与高压正极的界面适配性好，抑制了钠枝晶生长并且提高了电池的循环稳定性，为高性能钠金属电池的设计提供了新的思路。

关键词：电池；凝胶聚合物电解质；原位聚合；界面添加剂；溶剂化结构

中图分类号：TQ152 **文献标识码：**A

Preparation and performance characterization of PDOL-based sodium metal battery electrolyte

XING jingxuan[1,2], WANG chaoying[1,2], JIA xiaomeng[1,2], GAO hesen[1,2], SUN qujiang[1,2], WANG qiujun[1,2], WANG bo[1,2]

（1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;
2. Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Shijiazhuang, Hebei 050000, China）

Abstract：To address the issues of poly(1,3-dioxolane) (PDOL)-based electrolytes for sodium metal batteries, such as insufficient interfacial stability with high-voltage cathodes under high potentials and a narrow electrochemical stability window, this work prepared a PDOL-based gel polymer electrolyte (GPE) via in-situ polymerization of 1,3-dioxolane combined with a synergistic modification strategy using sodium difluoro(oxalato)borate (NaDFOB), fluoroethylene carbonate (FEC), and succinonitrile (SN) additives. A dual-anion aggregated Na^+ solvation structure was constructed using NaDFOB, and the introduction of FEC and SN additives enabled synergistic regulation of high ionic conductivity and a highly stable interface. Studies reveal that the GPE interfacial layer modified by composite additives contains inorganic fluorine-, phosphorus-, and boron-rich components, which can effectively suppress the

收稿日期：2026-03-25；修回日期：2026-04-10；责任编辑：冯民
基金项目：国家自然科学基金（22409051）
第一作者简介：邢敬轩（2003—），女，河北沧州人，硕士研究生，主要从事钠金属电池固态电解质方面的研究。
通信作者：王秋君，副教授。E-mail：wangqiujun090@126.com
王波，教授。E-mail：wangbo1996@gmail.com

dissolution of transition metals (TM) from the cathode. The assembled NFM111||Na battery exhibits a capacity retention of 80% after 200 cycles at 0.5 C, and still delivers a discharge specific capacity of 101.5 mAh·g^{-1} at a 3 C rate. The multi-additive modified PDOL-based electrolyte demonstrates excellent interfacial compatibility with high-voltage cathodes, inhibits sodium dendrite growth, and improves the cycling stability of the battery, providing a new strategy for the design of high-performance sodium metal batteries.

Keywords：batteries；gel polymer electrolytes；in-situ polymerization；interface additives；solvation structure

当前全球环境问题突出、传统化石能源枯竭，开发可持续能源高效存储技术成为缓解能源危机的关键。传统锂离子电池（LIBs）应用广泛，但锂资源短缺制约其规模化发展[1]。钠金属电池（SMBs）凭借钠资源丰富、能量密度高、成本低等优势，成为最具前景的替代方案[2-3]。然而，金属钠活性高，易生长钠枝晶，且传统液态电解质存在安全隐患、界面相容性差等短板[4]，制约了 SMBs 产业化与性能提升。因此，开发高性能、高安全性电解质是研究关键。

在众多候选体系中，聚醚类凝胶聚合物电解质因兼具高离子电导率与优异安全性的突出优势，已成为领域内的研究热点[5-7]。其中聚二氧戊环（PDOL）作为一类新型聚醚类聚合物醚基电解质，具有醚氧键密度高、与钠盐相容性好、室温离子电导率好、成膜性优异等特点，是钠金属电池醚基电解质的最优候选体系之一[8-10]。例如，NIU 等[11]原位聚合所制备的 GPE-CPN 具有优异电化学稳定窗口，室温下离子电导率可达 8.2×10^{-4} S·cm^{-1}，有效抑制钠枝晶生长。MA 等[12]添加氟代碳酸乙烯酯（FEC）成膜剂来抑制 PDOL 结晶提升离子传导效率。ZHAO 等[13]设计的局部高浓度 PDOL 凝胶电解质，在 SMBs 中表现出优异的低温性能。江训昌等[14]采用制备 PDOL@YPVDF-CSE 复合固态电解质，解决隔膜孔隙率低和热稳定性差的缺陷。然而，现有 PDOL 体系仍存在与高压正极的界面相容性较差，且难以有效抑制钠枝晶生长与正极过渡金属溶出，严重影响其在高性能钠金属电池中的应用。

本文将 NaDFOB、FEC 和 SN 多种添加剂同时引入到 PDOL 基凝胶聚合物电解质中，期望通过 NaDFOB 改变 Na^+的溶剂化环境，FEC 与 SN 添加剂构建富含氟磷硼等多种无机组分的 CEI 界面，以达到协同增强电解质/电极的界面性能，有效抑制钠枝晶生长和提高了电池的循环稳定性的效果。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

导电炭黑、聚偏氟乙烯（电池级，太原市力之源电池提供）；铝箔（电池级 赛博电化学材料有限公司提供）；镍铁锰酸钠（电池级，深圳市科晶科技提供）；N-甲基吡咯烷酮，氟代碳酸乙烯酯（分析纯，阿拉丁试剂有限公司提供）；金属钠（99.7%，阿拉丁试剂有限公司提供）；玻璃纤维隔膜（电池级，阿拉丁试剂有限公司提供）；六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、1,3-二氧戊环、二乙二醇二甲醚（分析纯，多多试剂有限公司提供）；三（五氟苯基）硼烷（≥97%，阿拉丁试剂有限公司提供）；丁二腈（≥99%，阿拉丁试剂有限公司提供）。

蔡司 sigma500 扫描电子显微镜（SEM）；FEI talos f200s 透射电子显微镜(TEM)；HORIBA HR Evolution 拉曼光谱仪；Thermo Scientific Nicolet Apex 傅里叶红外光谱仪（FTIR）；布鲁克 D8 Advance X 射线光谱能谱仪(XRD)；MKSS1-1803-0032 超级净化手套箱；CHI660D 电化学工作站；CT2001A 蓝电电池测试系统。

1.2　电解质制备

将 $NaPF_6$ 溶解于 1,3-二氧戊环（1,3-dioxolane，DOL）与二乙二醇二甲醚（Diethylene Glycol Dimethyl Ether，Diglyme）的混合溶剂（体积比 4:1）中，在室温下均匀搅拌混合。待钠盐完全溶解后，添加一定量的 NaDFOB 搅拌溶解，随后分别称取一定质量的三（五氟苯基）硼烷（tris(pentafluorophenyl)borane，TB）和 Diglyme 混合形成 TB-Diglyme 的混合溶液，将该混合溶液匀速滴加到含 $NaPF_6$ 的 Diglyme 溶液中制成前驱体。其中体系中 TB 的加量控制在 1 $mg·mL^{-1}$ 左右，$NaPF_6$ 在电解液中的浓度为 1 M，其中空白电解质 QSPE 命名为 QE，添加 0.1 M（相对于电解液体系的浓度）的 NaDFOB 电解质为 QE-B。在 QE 的基础上添加 5 wt% FEC 和 2.5 wt% SN 的电解质标记为 QE-FN，在 QE-B 的基础上添加 5 wt% FEC 和 2.5 wt% SN 的电解质标记为 QE-BFN。随后将混合溶液静置 48 小时完成原位聚合反应，所有操作均在严格控水控氧的手套箱环境中完成，以确保前驱体电解液的化学稳定性。

1.3 极片制备与组装

镍铁锰酸钠（$NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$，NFM111）正极片由 80 wt% NFM111、10 wt%聚偏氟乙烯（Polyvinylidene Difluoride，PVDF）和 10 wt%导电炭黑（Super-P）组成，三种材料均匀研磨后，与 N-甲基吡咯烷酮（N-Methylpyrrolidone，NMP）进行充分混合搅拌，将其涂覆在铝箔集流体上。先将电极片在 80℃的真空干燥箱中干燥 12 h，确保除去全部的溶剂和水分。最后将烘干的 NFM111 极片裁剪为直径为 12 mm 的圆片。

将制备好的电解质前驱体按照正极壳-极片-电解质-钠片-钢片-弹簧片-负极壳的顺序组装 NFM111||Na 电池。SS||SS 电池、Na||Na 电池以及 SS||Na 电池的组装将对应的材料更换。采用原位聚合法制备凝胶电解质，以玻璃纤维隔膜做支撑，组装 CR2032 扣式电池。组装好的电池在室温充氩环境下静置 48 h 后进行电化学测试。整个过程均在手套箱中进行（O_2＜0.01 ppm，H_2O 小于 0.01 ppm）。

2 结果与讨论

2.1 电解质结构表征

为了验证 FEC 和 SN 添加剂是否成功引入，并确认添加剂的引入是否会对 DOL 单体开环聚合造成干扰，对 DOL 及制备的 QE-B、QE-FN、QE-BFN 三种凝胶聚合物电解质进行傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征，结果如图 1 所示。其中图 1（a）显示在 QE-FN 和 QE-BFN 电解质中 FTIR 图的 1832.2 cm^{-1} 处出现明显的 C=O 吸收峰，而 QE-B 中并未出现，这一结果说明 FEC 成功引入电解质体系，并且在原位聚合过程中并未分解。DOL 单体的阳离子开环聚合机理是 DOL 分子内的氧原子周围的孤对电子与路易斯酸性阳离子的强配位作用，TB 优先攻击 DOL 环状结构的醚氧位点，触发开环聚合反应。图 1（b）将 QE-B、QE-FN、QE-BFN 三种电解质与 DOL 单体进行比对，发现三种电解质中均有明显的 C−O−C 键振动峰偏移、环状结构对应的 C−H 面外振动峰消失以及生成长链的现象，表明 DOL 单体成功开环聚合，FEC 和 SN 的加入并没有影响 DOL 聚合为 PDOL。由于 SN 加入剂量过少，并未再 FTIR 图中表现出来。

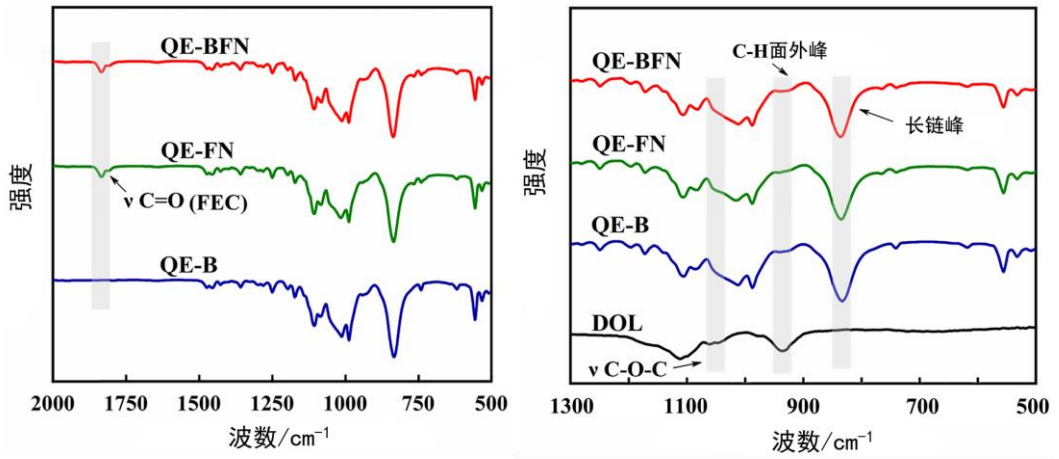


图 1　QE-B、QE-FN、QE-BFN 和 DOL 的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of QE-B, QE-FN, QE-BFN and DOL

为了探究电解质添加剂对 Na^+溶剂化结构的调控作用，对 QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 三种电解质进行了拉曼（Raman）光谱表征，结果如图 2 所示。与 QE-B 电解质相比，QE-FN 和 QE-BFN 电解质在 860 cm^{-1} 和 2260 cm^{-1} 处出现了 FEC 和 SN 的特征溶剂峰，证实了 FEC 与 SN 两种添加剂在电解质中稳定存在，并未发生分解。同时溶剂化的 Diglyme 峰向波数降低的方向移动说明 NaDFOB 与钠盐中的 PF_6^-构建了双阴离子溶剂化结构，并且与其他两种添加剂中的 C=O 和−C≡N 对 Na^+产生强相互作用，在一定程度上削弱了醚氧键对钠离子的配位作用，进而降低体系的脱溶剂化能。

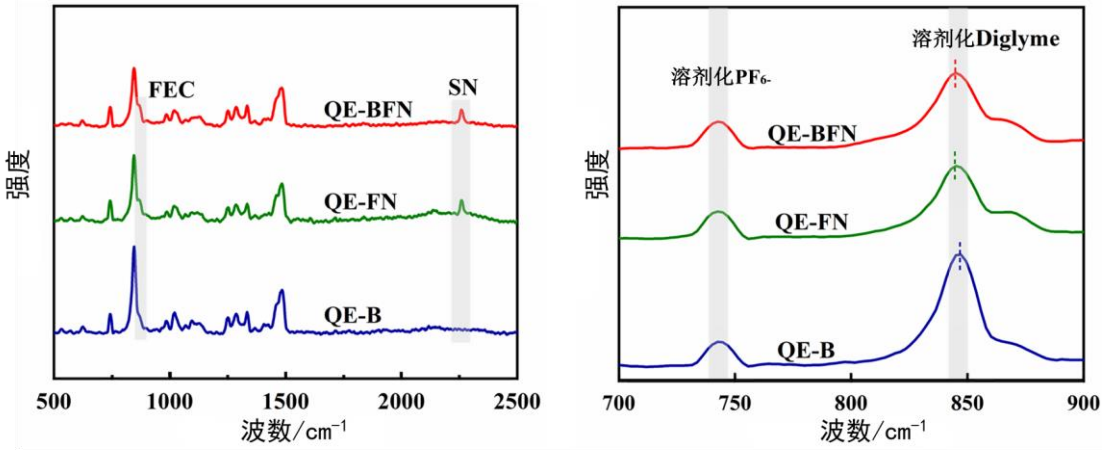


图 2　QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 的 Raman 谱图

Fig. 2 Raman spectra of QE-B, QE-FN and QE-BFN

2.2　电解质性能测试

PDOL 电解质的循环性能由离子迁移率、电化学稳定性以及界面性能共同决定，以上对于电解质结构表征结果充分证实了多种添加剂对电解质成功加入并改变了溶剂化结构。为深入阐明该结构对 PDOL 基电解质性能的优化，结合线性扫描伏安法（LSV），离子电导率及对钠对称电池长循环测试分析不同添加剂体系

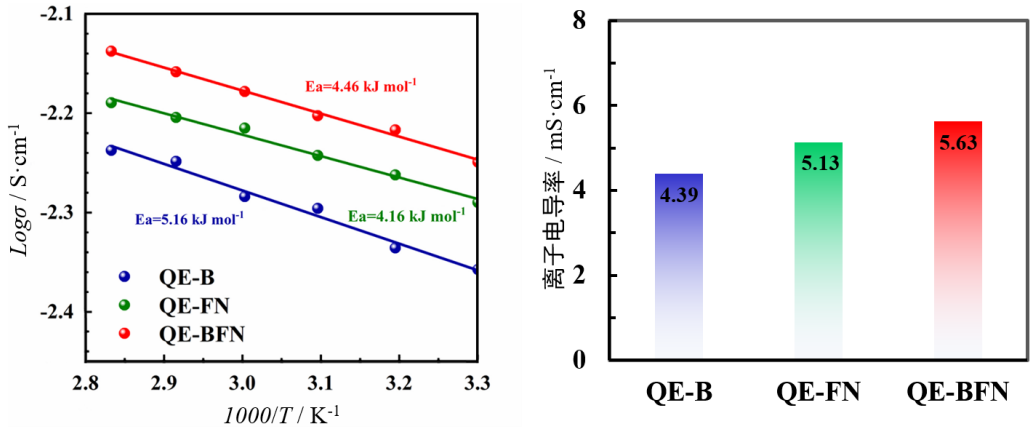
下电解质的离子传输特性、电化学窗口及界面稳定性。

图 3 测试了电解质 QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 的离子电导率随温度变化的关系，结果表明不同电解质的电导率随温度的变化符合阿伦尼乌斯关系，根据公式（1）计算相应的活化能。

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{1}$$

其中，σ为离子电导率；σ_0是比例系数；T为绝对温度；R为气体常数。

如图 3（a）所示，通过计算不同电解质的活化能（E_a）分别为 5.16 kJ·mol^{-1}、4.16 kJ·mol^{-1} 和 4.46 kJ·mol^{-1}，可见 QE-FN 和 QE-BFN 的活化能更低，这是由于 FEC 和 SN 中的强配位基团削弱了醚氧对 Na^+的相互作用，改变了 Na^+周围的配位环境，与拉曼光谱显示的结果一致。图 3（b）中不同电解质在室温下的离子电导率分别为 4.39 mS·cm^{-1}、5.13 mS·cm^{-1} 和 5.63 mS·cm^{-1}，添加了具有高介电特性的 FEC 与 SN，电解质离子电导率得到显著提升，同时 FEC 和 SN 进一步提升了钠盐的解离度，增加离子浓度[15, 16]，为离子传输提供了更多的路径。



a）不同电解质的离子电导率随温度变化　　b）不同电解质的室温离子电导率

图 3　QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 的离子电导率图

Fig. 3 Ionic conductivity plots of QE-B, QE-FN and QE-BFN

电解质具有较高的氧化电位才能实现高压正极材料的正常运行[17]，因此对 QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 三种电解质组装的 SS||Na 电池进行线性扫描伏安法（LSV）测试，测试过程中以 0.1 mV s^{-1} 的扫描速率，在 2-6 V 的电压范围内进行测试，如图 4 所示。结果显示当氧化电流上升至 100 μA 时，三种电解质对应的电化学窗口分别为 4.8 V、4.9 V 和 5.0 V，与 QE-B 电解质相比 QE-FN 与 QE-BFN 表现出更高的氧化电位，说明 QE-FN 与 QE-BFN 更容易与高压正极材料进行匹配。QE-B 电解质在 4.8 V 以后就出现明显的电流上升，而 QE-BFN 电解质展现出最宽的电压窗口。这是因为 FEC 和 SN 添加剂的氧化性高，增强了电解质的抗氧化性能，此外 SN 促进了钠盐解离使更多的溶剂分子参与溶剂化。SN 与 FEC 分解产生的富无机元素 NaF 中的氟代自由基结合，形成含 C-F 键的杂化聚合物，形成具有高压稳定性的钝化界面[18, 19]，进而增强电解质溶剂体系的抗氧化性，使得其具有匹配高压正极材料的能力。

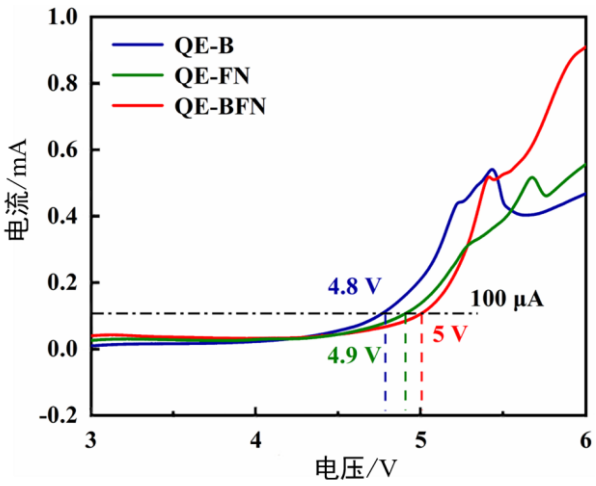


图 4　QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 的 LSV 曲线

Fig. 4 LSV curves of QE-B, QE-FN and QE-BFN

为了证明添加剂对钠离子传输能力的影响，对 Na|QE-B|Na、Na|QE-FN|Na 和 Na|QE-BFN|Na 电池的计时电流和计划阻抗进行测试，并通过 Bruce-Vincent 方程对钠离子迁移数进行计算，如图 5 所示。通过观察恒定偏压下的电流值变化，随着时间的延长电流值逐渐减小并趋于稳定，再结合测试前后变化的阻抗，根据 Bruce-Vincent 方程即公式（2）计算出三种电池中的钠离子迁移数（t_{Na+}）。

$$t_{Na^+} = \frac{I_S(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_S I_S)} \tag{2}$$

其中，ΔV为 10 mV；R_0为极化前的界面电阻；R_S为极化后的界面电阻；I_0为初始电流；I_S为稳定电流。

如图 5（d）显示，QE-BFN 表现出高达 0.6 的 t_{Na+}。高的迁移数有助于降低界面 Na^+的浓度，从而降低电池的极化程度，有利于钠的均匀沉积[20]。这说明了 FEC 和 SN 的引入促使钠盐完全解离，增大了载流子的浓度，降低极化程度，使 t_{Na+}进一步增加，实现了离子在 QE-BFN 电解质中的快速传输。

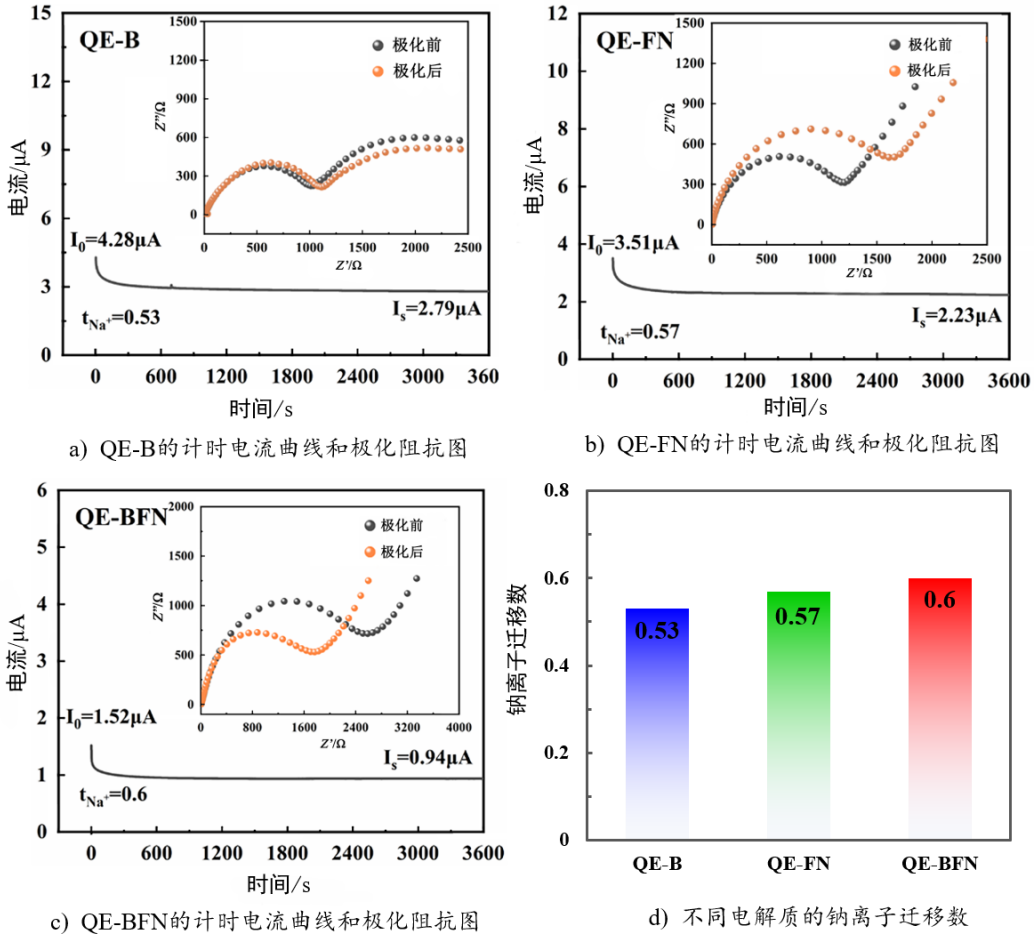


图 5 QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 在 25℃的计时电流曲线和极化阻抗图

Fig. 5 Chronoamperometric curves and polarization impedance plots of QE-B, QE-FN, and QE-BFN at 25°C

为验证三种电解质与钠的循环稳定性，在 0.2 mA·cm^{-2} 电流密度下对三种电解质的钠对称电池进行钠沉积/剥离性能测试，如图 6 所示。QE-B 电解质过电位为 150 mV，QE-FN 与 QE-BFN 的过电位均比 QE-B 低，分别为 90 mV 和 110 mV。虽然 QE-FN 的过电位比 QE-BFN 低，但是由于 QE-FN 的界面层无机组分过于单一，机械强度不足难以抵抗钠枝晶的生长，导致其在循环 550 h 后发生短路，富含氟磷硼无机组分的 QE-BFN 表现出长达 800 h 稳定均匀的钠沉积/剥离性能，有利于构建更稳定的 SEI 界面有效抑制枝晶穿透与降低电解液的消耗[21, 22]。三种添加剂通过协同机制形成优异的离子传输与稳定的界面成分，共同影响钠对称电池的循环性能，有望实现低极化长循环寿命的钠金属电池。

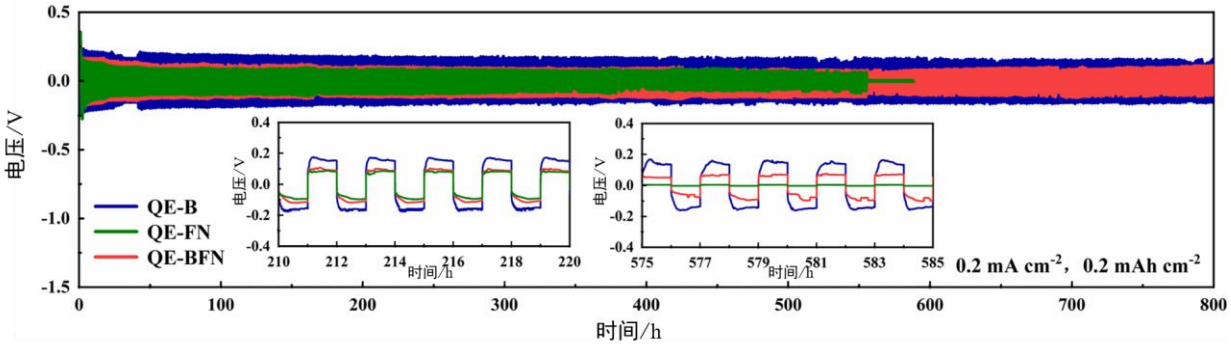


图 6 Na|QE-B|Na、Na|QE-FN|Na 和 Na|QE-BFN|Na 对称电池在 0.2 mAh·cm^{-2} 下的循环性能

Fig. 6 Cycling performance of Na|QE-B|Na, Na|QE-FN|Na and Na|QE-BFN|Na symmetric batteries at 0.2 mAh·cm^{-2}

2.3　电解质电化学性能测试

上述研究和测试表明了 QE-BFN 电解质性能明显优于 QE-B 与 QE-FN，这些本征性能的优化初步的解决了传统 PDOL 基凝胶电解质离子传输动力学不足、高压适配性差、界面副反应严重的问题。通过以 NFM111 为正极将 QE-B、QE-FN 和 QE-BFN 三种电解质组装为 NFM111||Na 电池分别在 25℃、0.5 C 倍率下进行循环性能和倍率性能的对比测试，更为全面地验证不同添加剂体系对电解质性能的影响。

图 7 为 NFM111|QE-B|Na、NFM111|QE-FN|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池在 25℃和 0.5 C 倍率的循环性能图。其中 QE-B 电解质电池的初始放电比容量为 110.3 mAh·g^{-1}，100 次循环后的容量仅为初始容量的 70%；QE-FN 电解质电池初始放电比容量为 119.6 mAh·g^{-1}，100 次循环后的容量保持率为 77%；相比之下，由于 NaDFOB 和 FEC 协同构筑富含稳定的磷酸盐、硼化物以及高离子电导率的 NaF 界面层，同时 SN 钉扎 TM 离子以防止其过度溶出[23]，使用 QE-BFN 电解质的电池初始放电容量高达 123.4 mAh·g^{-1}，并且循环后的容量保持率高达 85%。说明三种添加剂协同构建了具有优异的机械稳定性的复合界面层，有效抑制 TM 溶出与界面劣化，从而提升钠金属电池的循环耐久性。

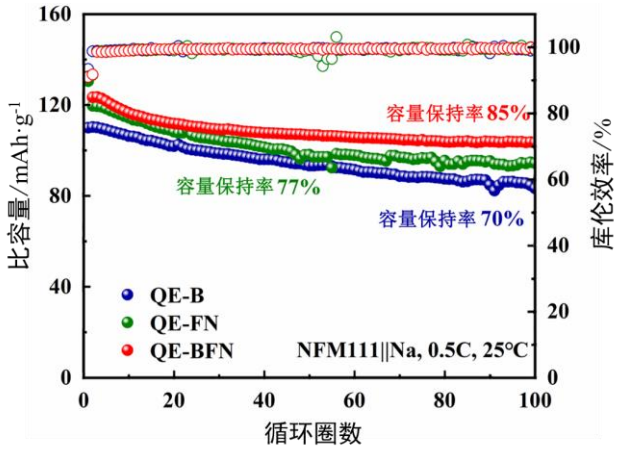


图 7　NFM111|QE-B|Na、NFM111|QE-FN|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池在 25℃和 0.5 C 倍率的循环性能图

Fig. 7 Cycling performance of NFM111|QE-B|Na, NFM111|QE-FN|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries at 25°C and 0.5 C

为了进一步对比三种电解质的倍率性能上的差异，测试了三种电解质电池在 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C 和 3 C 倍率下的倍率性能，如图 8 所示。使用 QE-B 电解质的电池在 0.1 C 下的放电容量为 121.3 mAh·g^{-1}，而 3 C 倍率下的放电容量骤降至 40.5 mAh·g^{-1}。使用 QE-FN 电解质的电池虽在 0.1 C 下的容量为 126.4 mAh·g^{-1}，而在 3 C 倍率下容量衰减至 77.6 mAh·g^{-1}。这主要是因为 QE-B 电解质无法有效控制 TM 离子溶出，且离子传输阻力大，导致其倍率性能较差，而 QE-FN 中的 FEC 和 SN 弥补了这一缺陷。相比之下引入三种添加剂的 QE-BFN 进一步强化了固定 TM 离子的能力，组装的 NFM111|QE-BFN|Na 电池在 0.1 C 倍率下的初始放电容量为 130.4 mAh·g^{-1}，即使在 3 C 高倍率下仍能保持 101.5 mAh·g^{-1} 的较高容量，且电流恢复至 0.1 C 时容量为初始容量的 95.4%。因为 NaDFOB 在电化学分解过程中可形成富含 NaF 和 B_2O_3的无机组分 SEI 层，该界面层具有较高的机械强度，能够有效抑制钠枝晶的生长，并缓解高倍率循环过程中因体积膨胀产生的应力积累与裂纹扩展，从而显著提升电池的长循环稳定性[24, 25]；FEC 还原分解所形成的富 NaF 高离子导电相

进一步降低界面转移电阻，与 NaDFOB 协同构建低阻抗 CEI 界面；SN 加强了对 TM 离子的固定，有效减少过渡金属 Ni 的溶出。

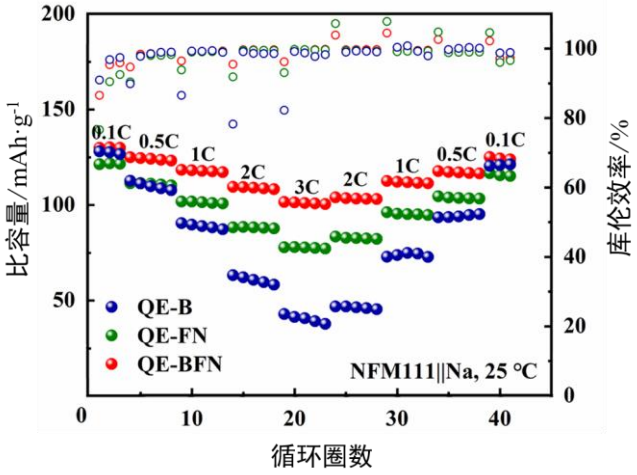
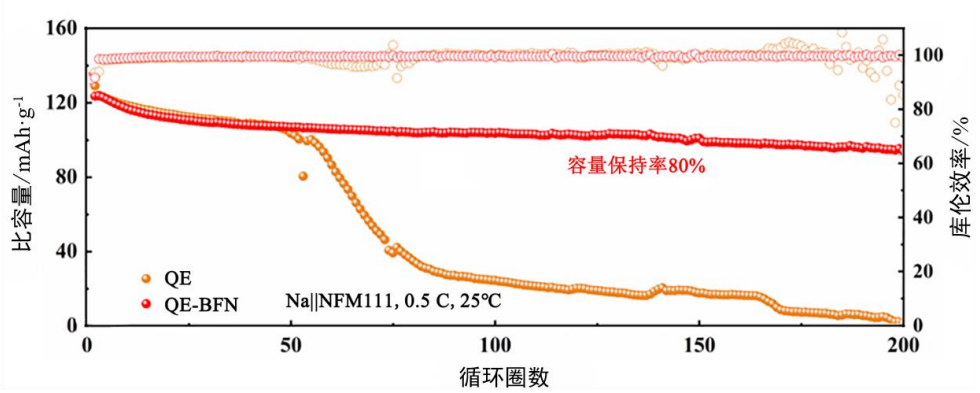


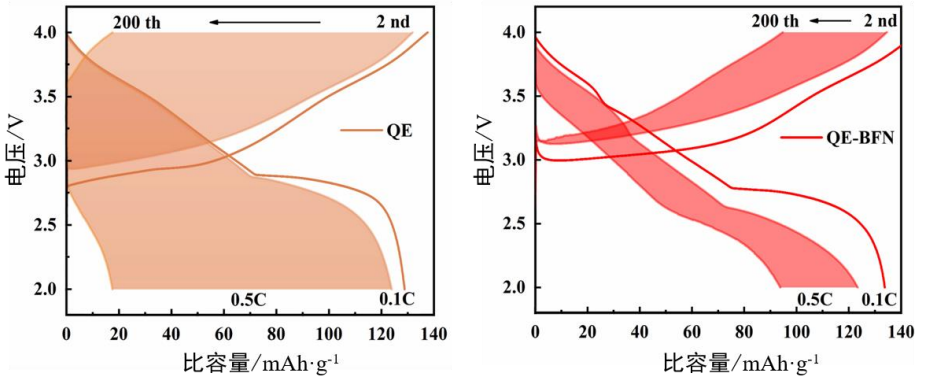
图 8 NFM111|QE-B|Na、NFM111|QE-FN|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池的倍率性能图

Fig. 8 Rate performance of NFM111|QE-B|Na, NFM111|QE-FN|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries

结合图 7 和图 8 的测试结果，已经确定 QE-BFN 电解质电池的综合性能最优，为进一步验证该电解质是否具备优异的循环寿命，对其开展了长循环测试，电压范围为 2 V-4 V。图 9（a）为 25℃、0.5 C 倍率下 NFM111|QE|Na 与 NFM111|QE-BFN|Na 电池循环 200 次的性能对比曲线。其中，使用 QE 电解质的电池（即空白组）在 60 次循环后容量快速衰减至 50%以下，说明界面发生了严重的副反应导致活性物质不可逆损失。而使用 QE-BFN 电解质的电池在 200 次循环后的容量保持率高达 80%，平均库仑效率在 99.5%以上。如图 9（b,c）进一步对比了充放电电压曲线，QE-BFN 在 4 V 高电位下长期保持界面稳定，有效抑制正极侧电解质氧化分解与界面阻抗增长，电池循环 200 圈仍维持高容量保持率与低极化特征，证实了多重添加剂改性可诱导正极表面生成致密稳定的耐高压 CEI 层，有效抑制电解质氧化分解与过渡金属溶出。因此，QE-BFN 通过添加剂协同改善体相传输和界面组分的设计策略，提升了增强了 PDOL 基凝胶电解质的高压适配性和循环稳定性，为构筑高稳定高压钠金属电池提供可靠支撑。



a）NFM111|QE|Na和NFM111|QE-BFN|Na电池的循环性能图



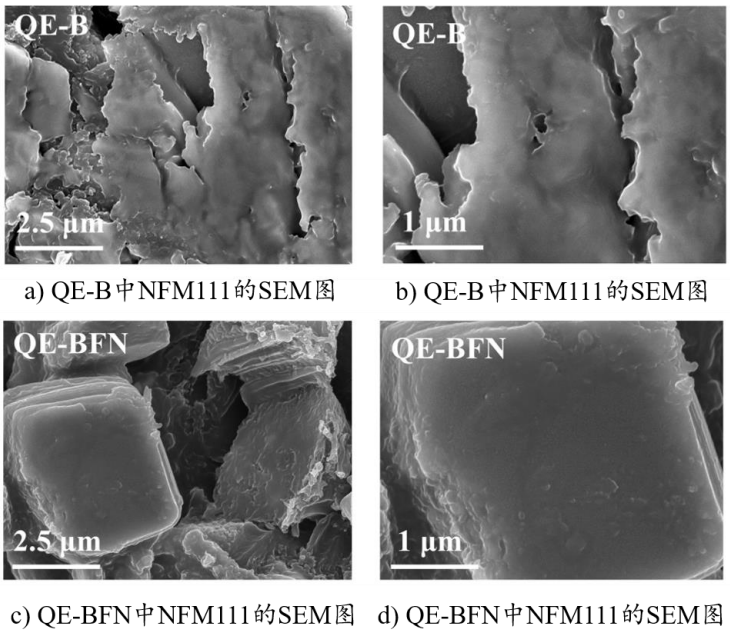
b）QE循环性能的容量电压曲线图　　c）QE-BFN循环性能的容量电压曲线图

图 9　NFM111|QE|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池在 25℃和 0.5 C 下的循环性能图

Fig. 9 Cycling performance of NFM111|QE|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries at 25℃ and 0.5 C

2.4　电池界面表征分析

为明确 NaDFOB、FEC 与 SN 三重添加剂对 NFM111 正极界面的调控作用，对循环 100 次后的 NFM111 正极表面的微观结构进行表征。SEM 结果显示 QE-B 电解质循环后的正极颗粒颗布满明显的裂纹、层状剥落与破碎区域，颗粒间界面粗糙且存在大量缝隙（如图 10 a-b），同时，TEM 图像显示 QE-B 电解质电池的 CEI 膜厚且不均匀（如图 11 a）。这一现象的主要原因在于电解质抗氧化性能不足且与电极颗粒界面处的寄生副反应增加，结合 Na^+嵌入/脱出引发的电极体积变化，进一步加剧了过渡金属离子的溶出和 CEI 层生长不均匀[26]，最终会导致电池容量快速衰减。与之形成鲜明对比的是 QE-BFN 体系，其正极颗粒在循环后仍保持完整的结构，TEM 图像显示在正极表面生成一层薄且致密均匀的 CEI 层（如图 11 b），这一结果直接验证了三重添加剂优先分解在正极表面形成了稳定的钝化界面，有效隔绝电解液与高压正极接触，从根源上抑制醚类溶剂的氧化分解与 TM 离子溶出，同时缓解了 Na^+脱嵌过程中正极材料的体积变化，避免颗粒开裂与层状结构坍塌，为电池的长循环稳定提供了核心结构保障。

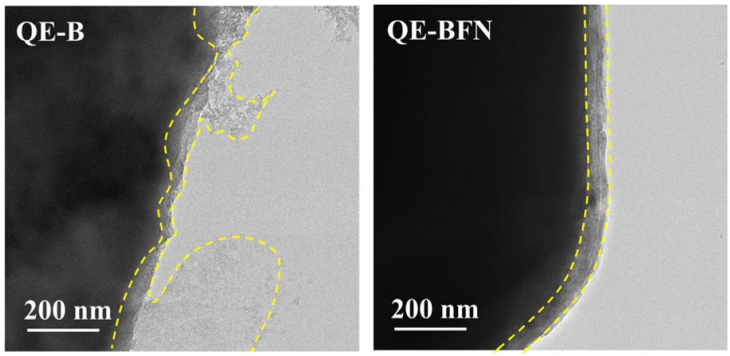


a) QE-B中NFM111的SEM图　b) QE-B中NFM111的SEM图

c) QE-BFN中NFM111的SEM图　d) QE-BFN中NFM111的SEM图

图 10　NFM111|QE-B|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池循环 100 圈后 NFM111 正极的 SEM 图

Fig. 10 NFM111 cathode after 100 cycles in NFM111|QE-B|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries SEM images



a) QE-B中NFM111的TEM图　b) QE-B中NFM111的TEM图

图 11　NFM111|QE-B|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池循环 100 圈后 NFM111 正极的 TEM 图

Fig. 11 NFM111 cathode after 100 cycles in NFM111|QE-B|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries TEM images

为了进一步研究多种添加剂对正极界面的调控作用，明确各功能添加剂在界面钝化中的具体作用，对循环后 NFM111 正极表面 CEI 层进行了 XPS 表征。如图 12（a）所示，QE-BFN 电解质体系的 C 1s 谱中 O−C−O 和 C−C−O 的信号强度远远弱于 QE-FN 体系，表明在电解质中醚类溶剂与聚合物的氧化分解显著减少，有机副产物在 CEI 层中的积累降低。同时图 12（b）的 F 1s 谱中 684.6 eV 处的 NaF 特征峰信号强度增强，这是由于 FEC 的分解增加了界面层中 NaF 的含量，而 688.1 eV 处 C/P/B−F 键信号的减弱进一步验证 $NaPF_6$ 的消耗减少，这与 FEC 和 SN 协同构建的致密 CEI 隔绝了电解质与高压正极直接接触有关。O 1s 谱中 B−O 键的存在（图 12 c），且 529.8 eV 处的过渡金属与氧的结合键 TM−O 强度降低，证实了 NaDFOB 添加剂参与钝化界面的构建形成了稳定含硼化合物，有效抑制了过渡金属（Ni、Fe、Mn）的溶出，更有助于保持 NFM111 正极材料的晶格结构完整性。

此外，QE-BFN 电解质中检测到 SN 分解产生并嵌入 CEI 层的 C≡N 基团验证了其对界面化学的调控作

用。由于此类电负性基团可通过强配位作用（R−C≡Nδ−$Ni^{(4+\delta)+}$）与高价态 Ni 结合（图 12 e），QE-BFN 的 Ni 2p 谱中 Ni^{4+}（~857.8 eV）的比例增加，同时降低了 855.5 eV 处的 Ni^{3+}和 850.7 eV 处的 Ni^{2+}在 CEI 表面富集。这是由于 C≡N 稳定了 TM 中的 Ni 的氧化态，避免了传统高镍材料中 Ni^{2+}诱导的岩盐相重新构建，从而增强了 Ni^{2+}/Ni^{4+}氧化还原反应的可逆性[27]。图 12（f）中的 Mn 2p 谱的对比分析显示，QE-B 电解质循环后的正极表面 Mn 信号微弱，这是循环过程中 Mn 过度溶出导致形成厚的 CEI 层；而在 QE-BFN 体系中，Mn 2p 峰强度得以保留，验证了多种添加剂抑制 Mn 的溶出以及电解质分解，缓解了界面的副反应，维持了材料的结构稳定性。因此，FEC、SN 与 NaDFOB 添加剂的协同作用构建了以无机氟化物和氰基配位化合物为主的高稳定性 CEI 层，从成分调控与化学键合双重角度优化了界面动力学与机械强度。

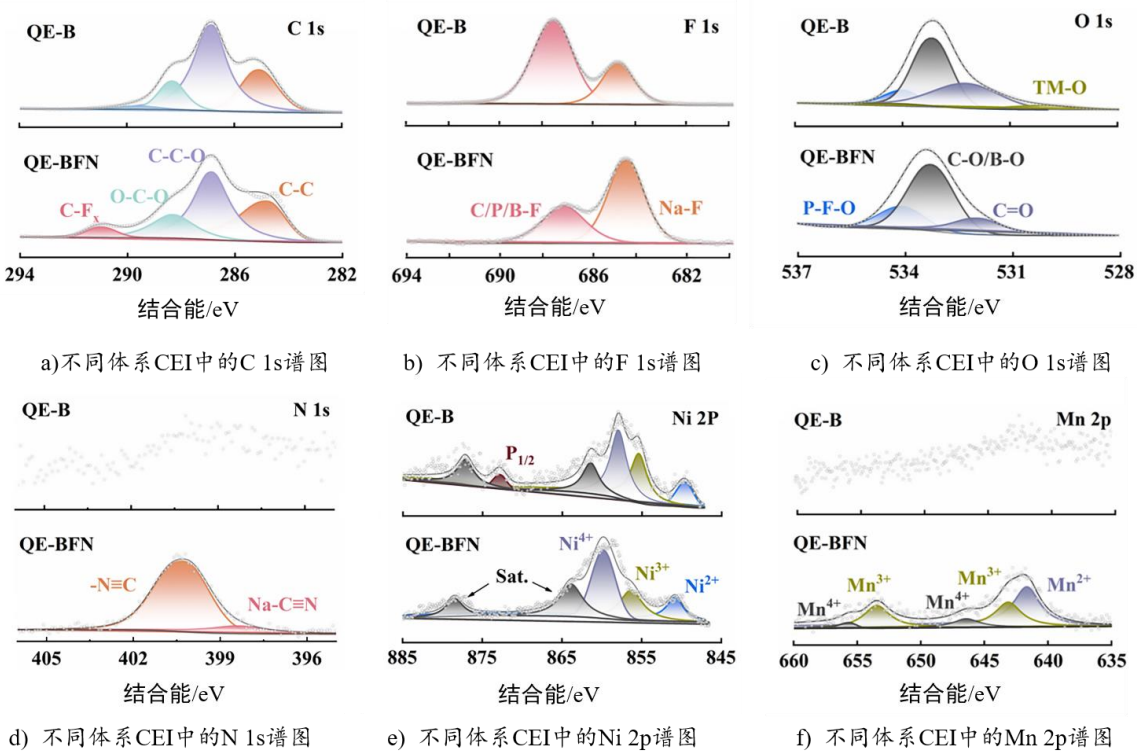


图 12　NFM111|QE-B|Na 和 NFM111|QE-BFN|Na 电池循环 100 圈后的 CEI 的 XPS 谱图

Figure 12 XPS spectra of CEI in NFM111|QE-B|Na and NFM111|QE-BFN|Na batteries after 100 cycles

3　结　语

本文采用 1,3-二氧戊环（DOL）原位聚合策略，制备了含 NaDFOB、FEC、SN 三重添加剂的电解质，成功实现了 GPEs 与 O3 型 NFM111 高压正极的良好适配，显著提升了电池的综合性能。其中 NaDFOB 可诱导形成机械性能稳定的富硼磷组分界面层，FEC 与 SN 改变了进一步优化 NaF 组分并高效锚定 TM 离子，有效地促进钠盐解离，提升电解质的离子传导特性。添加 NaDFOB、FEC 和 SN 的电解质 QE-BFN 具有更优异的本征性能，其室温离子电导率达 5.63×10^{-3} S·cm^{-1}，钠离子迁移数为 0.6，电化学窗口拓宽至 5 V。Na|QE-BFN|Na 对称电池在 0.2 mA·cm^{-2} 电流密度下稳定循环 800 h 后的过电位为 110 mV，NFM111|QE-BFN|Na 电池在 0.5 C 倍率下循环 200 次后容量保持率高达 80%，性能显著优于单一添加剂改性的电解质。本研究有效地提高 PDOL 基电解质的与高压正极匹配性，循环性能和安全性，为高能量密度钠金属电池用高性能凝胶聚合物电解质的设计开发提供了新的思路与实验支撑。

尽管本研究通过多添加剂策略显著提升了 GPEs 的界面稳定性和电化学性能，但在面向高能量密度 SMBs 的实际应用中，仍存在阻抗较高等关键问题与技术挑战。聚醚基凝胶电解质的界面工程与功能化设计是推动钠金属电池实用化的核心方向之一。未来有望实现高安全、长寿命、宽温域钠电池体系的突破，为新型储能技术的发展注入新动能。

参考文献/References:

[1] LI F, WEI Z, MANTHIRAM A, et al. Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9406-31.

[2] DU L, XU G, SUN C, et al. Smart gel polymer electrolytes enlightening high safety and long life sodium ion batteries [J]. Nature Communications, 2025, 16(1).

[3] HWANG J-Y, MYUNG S-T, SUN Y-K. Sodium-ion batteries: present and future [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(12): 3529-614.

[4] ALI M, CHISHTI A N, ALI M, et al. Recent development in sodium metal batteries: challenges, progress, and perspective [J]. Materials Today, 2025, 88: 730-51.

[5] LIANG W, ZHAO K, OUYANG L, et al. A review of functional group selection and design strategies for gel polymer electrolytes for metal batteries [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 164.

[6] WANG Q, XIN Y, AN G, et al. 1,3,2-Dioxathiolane 2,2-dioxide additive in carbonate-based gel polymer electrolyte enables dual-Interface stabilization for high-performance long-cycling sodium metal batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, 702.

[7] AHMAD F, SHAHZAD A, SARWAR S, et al. Gel polymer electrolyte composites in sodium-ion batteries: Synthesis methods, electrolyte formulations, and performance analysis [J]. Journal of Power Sources, 2024, 619.

[8] CHENG F, HU J, ZHANG W, et al. Reviving ether-based electrolytes for sodium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(14): 6874-98.

[9] LI W, GAO J, TIAN H, et al. SnF2-Catalyzed Formation of Polymerized Dioxolane as Solid Electrolyte and its Thermal Decomposition Behavior [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 61(6).

[10] 苑志祥, 张浩, 胡思伽, 等. 离子聚合原位固态化构建高安全锂电池固态聚合物电解质的研究进展 [J]. 化学学报, 2023, 81(08): 1064-80.
YUAN zhixiang , ZHANG hao, HU sijia, et al. Research progress of ion-initiated in situ generated solid polymer electrolytes for high-safety lithium batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2023, 81(8): 1064-1080.

[11] NIU Y-B, YIN Y-X, WANG W-P, et al. In Situ Copolymerizated Gel Polymer Electrolyte with Cross-Linked Network for Sodium-Ion Batteries [J]. CCS Chemistry, 2020, 2(1): 589-97.

[12] MA J, FENG X, WU Y, et al. Stable sodium anodes for sodium metal batteries (SMBs) enabled by in-situ formed quasi solid-state polymer electrolyte [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 77: 290-9.

[13] ZHAO T, ZHENG X, WANG D, et al. A Quasi-Solid-State Polyether Electrolyte for Low-Temperature Sodium Metal Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(48).

[14] 江训昌, 喻科霖, 杨大祥, 等. 原位聚合制备 PDOL 基固态电解质及其在锂金属电池中的应用 [J]. 储能科学与技术, 2025, 14(01): 1-12.
JIANG xunchang, YU kelin, YANG daxiang, et al. Preparation of PDOL-based solid electrolyte by in-situ polymerization and its application in lithium metal batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(1): 1-12.

[15] YANG H, JING M, WANG L, et al. PDOL-Based Solid Electrolyte Toward Practical Application: Opportunities and Challenges [J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1).

[16] HUANG Y, ZHANG Q, SUN X G, et al. Multiple Functional Bonds Integrated Interphases for Long Cycle Sodium-Ion Batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(46).

[17] OKUBO M, KO S, DWIBEDI D, et al. Designing positive electrodes with high energy density for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(12): 7407-21.

[18] ZHOU J, ZHANG C, WANG H, et al. Dual-Interphase-Stabilizing Sulfolane-Based Electrolytes for High-Voltage and High-Safety Lithium Metal Batteries [J]. Advanced Science, 2024, 11(44).

[19] MU C, SUN X, CHANG Y, et al. High-performance flexible all-solid-state micro-supercapacitors based on two-dimensional InSe nanosheets [J]. Journal of Power Sources, 2021, 482.

[20] LU Y, LI L, ZHANG Q, et al. Electrolyte and Interface Engineering for Solid-State Sodium Batteries [J]. Joule, 2018, 2(9): 1747-70.

[21] LIN S, YANG Z, CHEN J, et al. Functional Electrolyte Additives for Sodium-Ion and Sodium-Metal Batteries: Progress and Perspectives [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(34).

[22] REN H, WANG X, DING W, et al. Electrochemical Self-Assembly of Boron-Based Cathode-Electrolyte Interphase to Stabilize 4.65 V LiCoO2 [J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(41).

[23] ZHANG F, ZHANG P, ZHANG W, et al. Five Volts Lithium Batteries with Advanced Carbonate-Based Electrolytes: A Rational Design via a Trio-Functional Addon Materials [J]. Advanced Materials, 2024, 36(44).

[24] ZHENG C, YAO Q, SUN Y, et al. Enhancing Low-Temperature Performance of Sodium-Ion Batteries via Anion-Solvent Interactions [J]. Advanced Functional Materials, 2025.

[25] YANG Z, PAN J, WU H, et al. Construction of high-throughput interface phase using boron containing anions to regulate solvation structure and achieve high-performance sodium metal batteries [J]. Nano Energy, 2025, 141.

[26] KUMAR B S, MUKHOPADHYAY A. Environmental (in)stability of 'layered' Na-transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries and impacts thereof: A critical survey [J]. Journal of Power Sources, 2024, 610.

[27] LEE S H, HWANG J Y, PARK S J, et al. Adiponitrile (C6H8N2): A New Bi-Functional Additive for High-Performance Li-Metal Batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(30).