第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200066

基于复合固体聚合物电解质的固态钠电池

张强强[1,2]，苏　醒[1,2]，陆雅翔[1,2]，胡勇胜[1,2]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100190；2. 中国科学院大学，北京 100049)

摘　要：将钠离子导体 Na-β''-Al_2O_3 作为活性填料引入聚氧化乙烯(PEO)/双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(NaTFSI)固体聚合物电解质(SPE)中，得到有机–无机复合固体聚合物电解质(CPE)。对 SPE 及 CPE 的相结构、相转变、离子电导率、离子迁移数及电化学稳定性等基础理化性质进行了表征分析，对两者在固态钠电池 $Na_3V_2(PO_4)_3$@C||Na 中的电化学性能进行了测试。结果表明：Na-β''-Al_2O_3 的引入，有效提升了钠离子迁移数(SPE 为 0.19 ，CPE 为 0.71)和钠离子电导率(80 ℃时，SPE 为 1.65×10^{-4} S/cm，CPE 为 8.19×10^{-4} S/cm)。基于 CPE 的固态钠电池表现出更加优异的循环稳定性，0.5 C 循环 100 周后容量保持率为 93.9%，2.0 C 循环 500 周后容量保持率为 74.0%。

关键词：聚氧化乙烯；双(三氟甲基磺酰)亚胺钠；固体聚合物电解质；复合固体聚合物电解质；钠电池
中图分类号：TQ175　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)07–0939–08
网络出版时间：2020–04–14

A Composite Solid-state Polymer Electrolyte for Solid-state Sodium Batteries

ZHANG Qiangqiang[1,2], *SU Xing*[1,2], *LU Yaxiang*[1,2], *HU Yongsheng*[1,2]
(1. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An organic-inorganic composite polymer electrolyte (CPE) was constructed *via* introducing an active filler of Na-β''-Al_2O_3 into a solid-state polymer electrolyte (SPE) composed of poly(ethylene oxide) (PEO) and sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide (NaTFSI). The phase composition, ionic conductivity, Na^+ transference number, and electrochemical stability were investigated. The electrochemical properties of SPE and CPE in Na||$Na_3V_2(PO_4)_3$@C solid-state sodium batteries were obtained. The results show that the CPE has a greater Na^+ transference number of 0.71 than SPE (*i.e.,* 0.19) and a higher Na^+ conductivity of 8.19×10^{-4} S/cm than SPE (*i.e.*, 1.65×10^{-4} S/cm) at 80 ℃. The CPE exhibits a superior cycling stability with capacity retentions of 93.9% after 100 cycles at 0.5 C and 74.0% after 500 cycles at 2.0 C in Na|CPE|$Na_3V_2(PO_4)_3$@C solid-state batteries.

Keywords: poly(ethylene oxide); sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; solid-state polymer electrolyte; composite polymer electrolyte; sodium batteries

随着社会的发展和对能源的巨大需求，人类对能源材料的开发不断增长。然而，近现代以来，化石燃料储量日益减少，对自然环境的污染日益加剧。因此，开发可再生、环境友好的能源迫在眉睫。近年来，太阳能、风能等清洁能源受到广泛关注，一定程度上缓解了能源紧缺、环境污染的问题。但太阳能、风能的利用时常受到时间、空间的限制，难以实现能量的稳定输出[1–2]。锂离子电池的出现很好

收稿日期：2020–02–10。　修订日期：2020–02–19。
基金项目：国家重点研发计划(2016YFB0901500)；江汉大学光电化学材料与器件重点实验室开放项目(JDGD-201703)；国家自然科学基金(51725206，51421002)；中国科学院战略重点研究项目(XDA21070500)。
第一作者：张强强(1993—)，男，博士研究生；
苏　醒(1990—)，男，博士后。
通信作者：陆雅翔(1987—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2020–02–10.　**Revised date:** 2020–02–19.
First author: ZHANG Qiangqiang (1993–), male, Doctoral candidate;
SU Xing (1990–), male, Postdoctor.
E-mail: zhangqiangqiang16@gmail.com; suxingsci@outlook.com
Correspondent author: LU Yaxiang (1987–), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: yxlu@iphy.ac.cn

的解决了上述困难，且其能量密度高、循环寿命长等优势受到广泛开发和应用。目前，锂离子电池广泛应用于便携式电子设备，电动汽车等领域。值得关注的是，随着锂资源的不断消耗，有限锂资源的价格不断上涨促使人们开始关注钠离子电池。钠资源储量丰富、成本低廉，对大规模储能应用来讲具有极大的吸引力。钠是与锂同主族的相邻元素，具有类似的物理化学性质，且能利用锂离子电池的生产装备制造钠离子电池，并实现稳定的循环和能量输出[3–4]。

目前研究的钠离子电池主要采用的是有机液体电解液，与锂离子电池类似，均面临有机溶剂易挥发、易燃烧的危险。使用固体电解质代替液体电解液可以极大的提升电池的安全性，且固体电解质化学和电化学稳定性好、机械强度高、热稳定性好，使用固体电解质制备的固态电池有望实现更加优异的电化学性能[1, 5–10]。聚合物固体电解质相比于其他类型的固体电解质(如无机氧化物固体电解质、无机硫化物固体电解质等)具有易成膜、密度低、与电极界面润湿性好等优点，与现有的锂离子电池制备工艺兼容性高，因此产业化应用前景更好[11–12]。

Wright 等[13]首次报道了聚氧化乙烯(poly (ethylene oxide), PEO)-NaSCN 和 PEO-NaI 固体聚合物电解质(solid polymer electrolyte, SPE)具有传导离子的特性。Armand 等[14–15]首次提出将固体锂聚合物电解质用在固态电池中，并指出 PEO 将会是理想的 SPE 基体。自此，基于 PEO 的 SPE 及固态电池得到广泛研究[4, 16–20]。Hashmi 等[21]制备了 PEO-$NaPF_6$ SPE，当 PEO 中的氧化乙烯链段(ethylene oxide, EO)与 Na^+物质的量比约为 15:1 时，室温离子电导率最高，为 6.5×10^{-4} S/cm，且钠离子迁移数较高，为 0.45。West 等[22]制备了 PEO-$NaClO_4$ SPE，当 EO 与 Na^+物质的量比为 12:1，80 ℃时离子电导率最高，为 6.5×10^{-4} S/cm，并将其用于 V_2O_5 做正极的固态钠电池中。除了 NaSCN，NaI，$NaPF_6$ 和 $NaClO_4$ 等无机钠盐外，有机钠盐近年来受到广泛的关注。$NaCF_3SO_3$(NaOTf)，$Na(FSO_2)_2N$(NaFSI)和 $Na(CF_3SO_2)_2N$(NaTFSI)等有机钠盐，因具有大的高度离域的阴离子而拥有较小的解离能，有利于钠盐在 PEO 中的溶解，而且对 PEO 聚合物基体具有强的塑化作用，有利于制备柔性的 SPE 膜[23]。NaTFSI 的阴离子大于 NaFSI 的，而 NaFSI 的阴离子大于 NaOTf 的，因而与 PEO 复合时，相同的 EO 与 Na^+物质的量比时，NaTFSI 将具有更高的离子电导率[23]。Moreno 等[24]报道了 PEO-NaTFSI 的 SPE，EO 与 Na^+物质的量比为 20:1，80 ℃时电导率为 1.1×10^{-3} S/cm。Qi 等[18]报道了 PEO-NaFSI 的 SPE，EO 与 Na^+物质的量比为 20:1，80 ℃时电导率为 4.1×10^{-4} S/cm，所制备的分别以层状氧化物 $Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}$ 和钠超离子导体(sodium super ionic conductor, NASICON)结构的 $Na_3V_2(PO_4)_3$@C 为正极的固态电池均表现出较好的循环性能。马强等[2]报道了 PEO-NaTFSI 的 SPE，EO 与 Na^+物质的量比为 15:1，80 ℃时电导率为 9.15×10^{-4} S/cm，所制备的以 $NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 为正极的固态电池 1 C 倍率下循环 100 周，容量保持率为 73.2%。

为进一步优化 PEO-NaTFSI 体系的 SPE，提升其在固态钠电池中的电化学性能，通过简单的溶液浇筑法制备了 Na-β''-Al_2O_3 作填料的有机–无机复合固体聚合物电解质(composite polymer electrolyte, CPE)和没有填料的 SPE，并对其形貌、相结构、钠离子迁移数、离子电导率、相转变以及电化学稳定性等理化性质进行了表征测试。着重比较了 CPE 与 SPE 在固态钠电池中的电化学性能。

1 实验

1.1 原料

PEO 的质量平均分子量为 6×10^5 g/mol(比利时 Acros 公司)，使用前在 55 ℃真空干燥 24 h。NaTFSI (比利时索尔维公司)，Na-β''-Al_2O_3 (英国 Ionotec 公司)，无水乙腈(质量分数 99.9%，美国 Alfa 公司)，导电炭黑(Super P，瑞士 Timcal 公司)，海藻酸钠(NaAlg，比利时 Acros 公司)，V_2O_3 (质量分数 99.7%，美国 Alfa 公司)，NaH_2PO_4 (质量分数 99.0%，美国 Sigma 公司)，蔗糖(美国 Alfa 公司)不做进一步处理。

1.2 固体电解质的制备

采用简单的溶液浇筑法，将 PEO 和 NaTFSI 按照 EO 与 Na^+物质的量比为 20:1 进行称量，溶解在无水乙腈中，55 ℃搅拌 24 h。将所获得的浆料浇注在聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)的模具中，室温环境下使乙腈缓慢挥发。以上所有步骤均在氩气气氛的手套箱(水和氧的体积分数均低于 0.1 mg/L)中操作。待乙腈几乎挥发完之后，将浇注的固体电解质膜快速地转移到真空烘箱中，55 ℃干燥 24 h，充分除去残留的乙腈溶剂。之后将膜再迅速转移至手套箱中，制备出直径为 16.2 mm 的圆片备用，并将其标记为 SPE。对于制备 Na-β''-Al_2O_3 作填料的有机–无机复合固体聚合物电解质，先将占

总质量分数为1%的Na-β”-Al_2O_3粉体在乙腈中超声分散 6 h，之后的步骤与 SPE 的制备相同，并将所得样品标记为 CPE。

1.3　正极材料的制备

碳包覆的磷酸钒钠($Na_3V_2(PO_4)_3$@C)采用传统的固相法制备。将 V_2O_3 和 NaH_2PO_4 按化学计量比称量，加入质量分数为 10%的蔗糖，异丙醇做分散剂，球磨 6 h，然后干燥除去溶剂。之后将所获得的前驱体粉末在氩气气氛下 850 ℃烧结 12 h，得到原位碳包覆的磷酸钒钠 $Na_3V_2(PO_4)_3$@C。

将 $Na_3V_2(PO_4)_3$@C，Super P，PEO，NaAlg 按照质量比 70:10:15:5 混合，去离子水做分散剂，充分搅拌均匀，然后涂覆在铝箔上。待溶剂几乎挥发干之后，将极片制备出直径为 10 mm 的圆片，然后 120 ℃真空干燥 6 h。活性物质负载量约为 3 mg/cm^2。

1.4　固态电池组装

所有的电池均在氩气气氛的手套箱中组装(水和氧的含量均低于 0.1 g/L)。采用传统的扣式电池壳，$Na_3V_2(PO_4)_3$@C 作正极，SPE 或 CPE 作电解质，金属钠为负极，组装成三明治结构的固态钠电池用于电化学充放电测试。离子电导率测试的电池结构为不锈钢(stainless steel, SS)/SPE/SS。离子迁移数测试的电池结构为 Na/SPE/Na。电化学氧化窗口测试的电池结构为 Na/SPE/SS。在进行测试之前，所有电池均在 80 ℃的烘箱中静置 6 h，使电极与电解质充分接触。

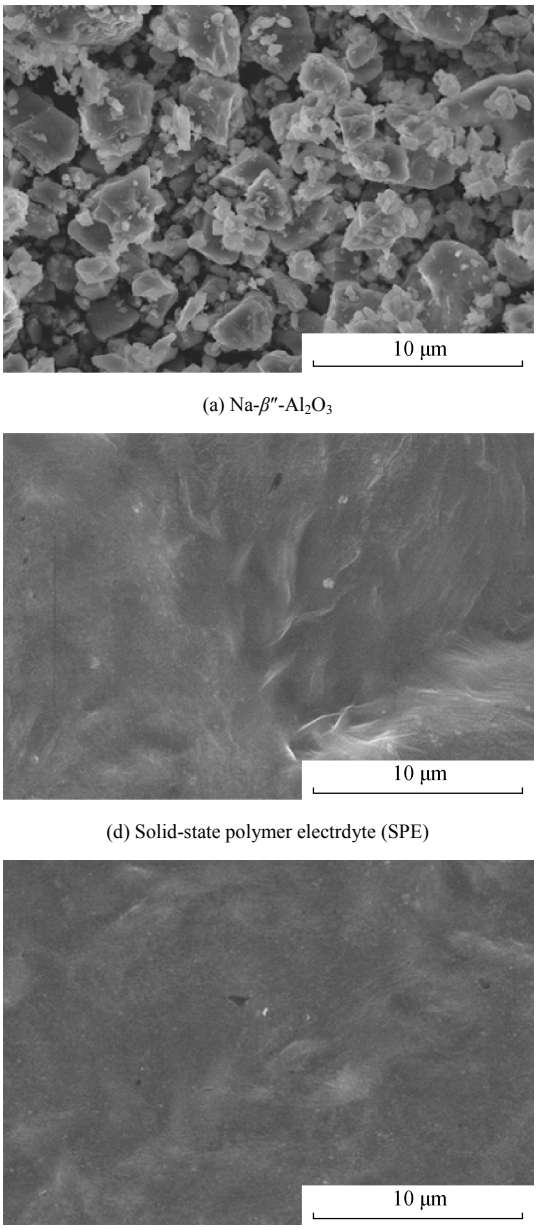
1.5　表征测试

采用德国 Bruker 公司的 D8 ASX D8 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行相结构分析，Cu 靶 K_α 辐射，波长为 0.154 05 nm。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌分析。采用德国 Zahner 公司的 IM6e 型电化学工作站电化学阻抗谱(EIS)对样品进行离子电导率分析，偏压为 10 mV，频率范围为 10 mHz~4 MHz，从高温向低温进行测试，每个温度点稳定 2 h。采用 EIS 和直流极化对样品进行离子迁移数分析，EIS 的偏压为 10 mV，频率范围为 10 mHz~4 MHz，直流极化的偏压为 10 mV，测试温度为 80 ℃。采用美国 PerkinElmer 公司的 Diamond TG/DTA 型差热/热重综合分析仪对样品进行差示扫描量热(DSC)分析，扫描速率为 10 ℃/min，从低温向高温方向扫描，载气为 N_2。采用上海辰华 CHI 602e 型电化学工作站进行线性扫描伏安(LSV)对样品进行电化学氧化窗口分析，扫描速率为 0.5 mV/s。采用武汉蓝电电池测试系统进行恒电流充放电对固态电池进行性能分析。

2　结果和讨论

2.1　固体电解质的基础理化性质

固体电解质均匀致密的形貌将有利于与电极的紧密接触，使电流密度分布更加均匀，固态电池的电化学性能也将更加优异。所制备的 SPE、CPE 和购买的 Na-β”-Al_2O_3 的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1a 可见，Na-β”-Al_2O_3 粉体粒径均在 5 μm 以下。SPE 和 CPE 膜均具有光滑且致密的形貌。



(a) Na-β″-Al_2O_3

(d) Solid-state polymer electrdyte (SPE)

(c) Composite polymer electrdyte (CPE)

图 1　样品的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of samples

PEO 基固体电解质中，钠离子的传输主要发生在无定形区域，因而具有低结晶度和低软化点的 PEO 基固体电解质将具有更优异的离子传输性能。图 2a 对比了纯 PEO、SPE 和 CPE 的 XRD 谱，每条曲线均相对于各自的最强峰进行归一化处理。

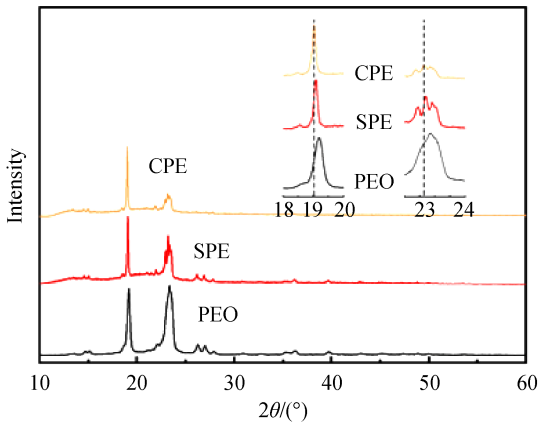
从图 2 可见，衍射角 2θ 为 19°和 23°时，三者均出现 2 个明显的特征峰，对应于晶态 PEO 的(120)晶面、(032)和(112)晶面。上述结果表明：PEO 基固体电解质具有较高的结晶度。相比于纯 PEO，NaTFSI 的加入引起了 2 个特征峰向低角度偏移，且 23°处的特征峰峰强相对降低。根据 Bragg 方程，衍射峰向低角度偏移表明相应晶面间距增大，这将有利于离子的传输。峰强的降低表明其结晶度降低，无定形区域增大，也将有利于离子的传输[2]。Na-β”-Al_2O_3 的进一步加入，使得特征峰向低角度继续偏移，只是偏移量较小，可能与 Na-β”-Al_2O_3 的加入量较小有关。而且，Na-β”-Al_2O_3 加入之后 23°处的特征峰峰强进一步降低，表明电解质的结晶度进一步降低。图 2b 为 SPE 和 CPE 的 DSC 曲线。SPE 和 CPE 的软化点明显低于纯 PEO 的，表明 NaTFSI 的引入明显降低了 PEO 的结晶度。同时，CPE 的橡胶态到黏弹态的转变温度(T_{m1}=38.34 ℃，T_{m2}=60.95 ℃)比 SPE(T_{m1}=38.82 ℃，T_{m2}=60.99 ℃)的略微低一点，表明其对 PEO 结晶度的进一步降低影响较小。上述 XRD 结果与 DSC 的结果一致。

聚合物电解质中，离子迁移数是一个非常重要的参数。充放电过程中，阴离子和阳离子在外加电场的作用下将向相反的方向移动，且阴离子往往会在负极侧聚集从而导致浓差极化，进而造成电池内阻升高、极化增大和副反应的产生，甚至造成电池失效[25]。因而，降低阴离子的移动能力，提升阳离子的迁移数具有重要意义。结合 EIS 和直流极化对 SPE 和 CPE 的 Na^+迁移数进行测试，结果如图 3 所示，并根据公式(1)对离子迁移数进行计算[26–27]：

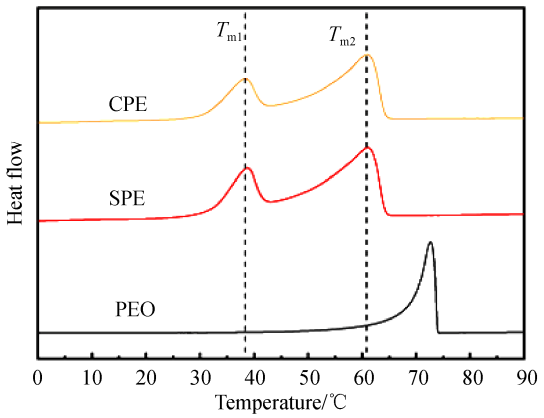
$$t_{Na^+}=\frac{I_s R_{bs}(\Delta V-I_0R_0)}{I_0R_{b0}(\Delta V-I_sR_s)} \quad (1)$$

其中：ΔV 为极化电压；I_0 为初始电流；I_s 为稳态电流；R_{b0} 为初始电解质阻抗；R_{bs} 为稳态电解质阻抗；R_0 为初始界面阻抗；Rs 为稳态界面阻抗。

所得参数及结果列于表 1 中。从表 1 可见，Na-β”-Al_2O_3 的加入显著提升了 Na^+迁移数，由 0.19 提升至 0.71。氧化物陶瓷表面存在大量的电正性的空位，相当于 Lewis 酸，而钠盐阴离子呈电负性，相当于 Lewis 碱，因而 Na-β”-Al_2O_3 与双(三氟甲基磺酰)亚胺(bis(trifluoromethanesulfonate) imide, $TFSI^-$)阴离子之间有较强的 Lewis 酸碱配位作用，抑制了阴离子的传输，从而提升了 Na^+的迁移数[28]。Na^+迁移数的提升将降低浓差极化，有利于电池获得更好的倍率性能。



(a) XRD patterns



(b) DSC curves

T_{m1} and T_{m2} are transition temperatures from rubbery state to viscoelastic state; PEO is poly (ethylene oxide).

图 2 样品的 XRD 谱和 DSC 曲线

Fig. 2 XRD patterns and differential scanning calorimeter (DSC) curves of samples

聚合物固体电解质的一个重要的性能参数是离子电导率，高的离子电导率才能使固态电池发挥出高的容量和小的极化，同时使固态电池获得良好的循环和倍率性能。图 4a 为 SPE 和 CPE 的总电导率随温度的变化曲线。两者的总电导率均随温度的升高而增大，且在 55 ℃时总电导率有较为明显的提升，这与 DSC 的结果基本保持一致。此外，SPE 与 CPE 的总离子电导率大小基本一致，然而结合上述

离子迁移数的测试结果得到如图 4b 所示的钠离子电导率随温度的变化曲线，可以看出 CPE 的钠离子电导率比 SPE 的钠离子电导率有非常明显的提升，80 ℃时 SPE 和 CPE 的钠离子电导率分别为 1.65×10^{-4} 和 8.19×10^{-4} S/cm。

固体电解质的氧化分解电位的高低是评价其电化学稳定性和与高电压正极材料兼容性的重要指标。图 5 为 SPE 和 CPE 的线性扫描伏安曲线(LSV)。从图 5 可见，SPE 和 CPE 的 LSV 曲线在 4 V 附近均有 1 个电流密度的突然增大，如图 5 中圆圈所注。尽管 4 V 后电流密度下降并在 5 V 前保持稳定，认为 SPE 和 CPE 的电化学氧化分解电位均约为 4 V。该结果表明 SPE 和 CPE 均能够与目前常用的钠离子电池正极材料相匹配。

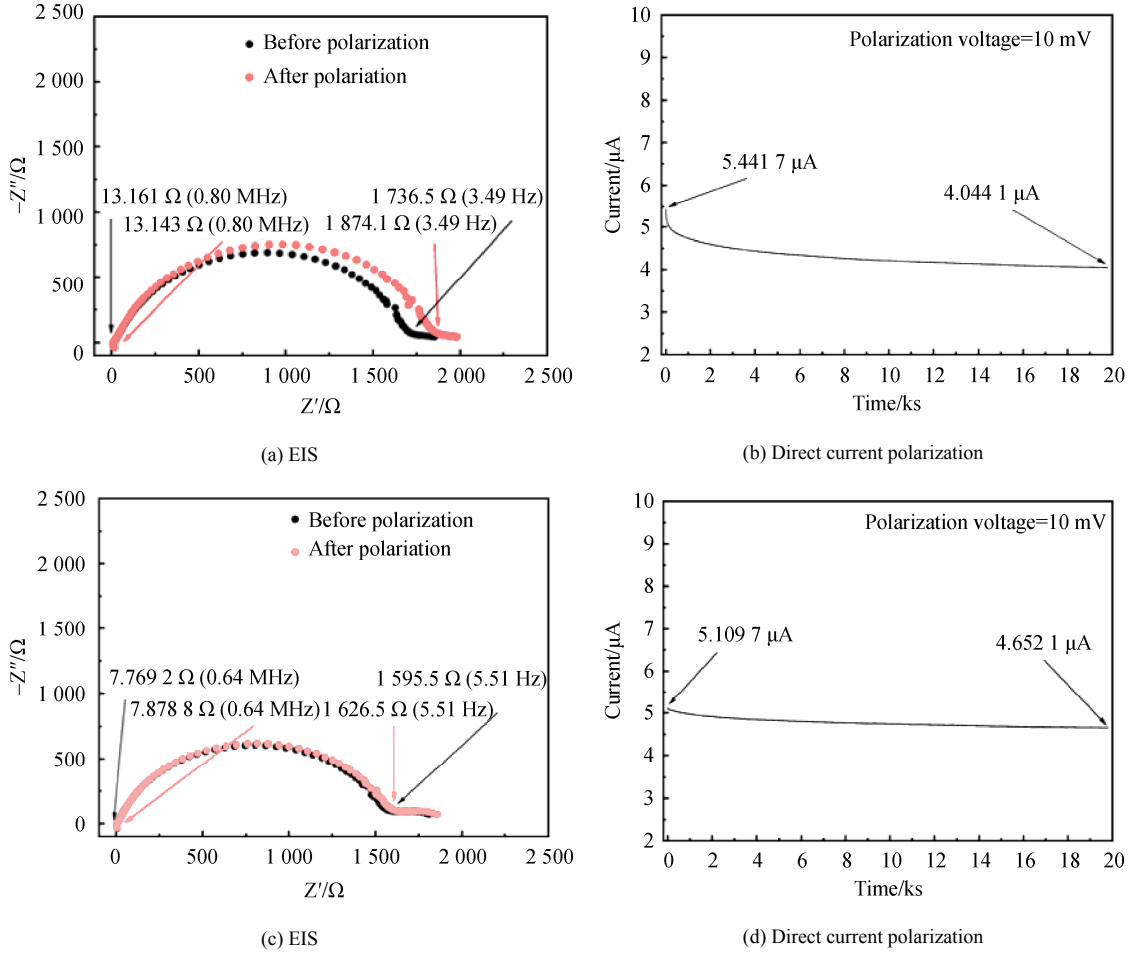


图 3　SPE 和 CPE 的直流极化前后的阻抗谱和直流极化曲线

Fig. 3　Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of SPE and CPE before and after direct current polarization and their direct current polarization curves

表 1　EIS 和直流极化所测得的参数及计算得到的 Na^+ 迁移数

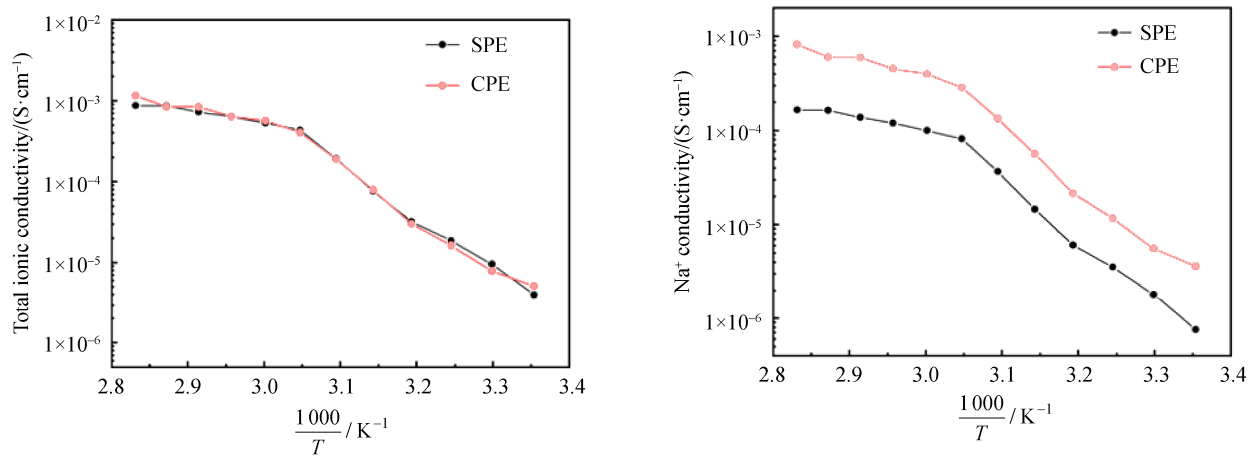
Table 1　Measured values from EIS and direct current polarization and the calculated transfer number of Na^+ (t_{Na^+})

Material	I_0/μA	I_s/μA	R_{b0}/Ω	R_{bs}/Ω	R_0/Ω	R_s/Ω	ΔV/mV	t_{Na^+}
SPE	4.551 7	4.044 1	13.161 0	13.143 0	1723.339 0	1860.957 0	10	0.19
CPE	5.109 7	4.652 1	7.769 2	7.878 8	1587.730 8	1618.621 2	10	0.71

I_0 and I_s are the initial and steady-state current determined by the direct current polarization respectively; R_{b0} and R_{bs} are the initial and final resistances of samples; R_0 and R_s are the interfacial resistance measured by EIS before and after direct current polarization; ΔV is the direct current voltage applied across the cell.

2.2　SPE 和 CPE 在固态钠电池中的电化学性能

固态电池电化学性能是评价固体电解质电化学性能的最直接的方法。图 6 为用 SPE 和 CPE 组装的固态钠电池的电化学性能，电池结构分别为



(a) Total ionic conductivity

(b) Na^+ conductivity

图 4 SPE 和 CPE 各自的总离子和钠离子电导率随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of the total ionic conductivity and Na^+ conductivity of SPE and CPE

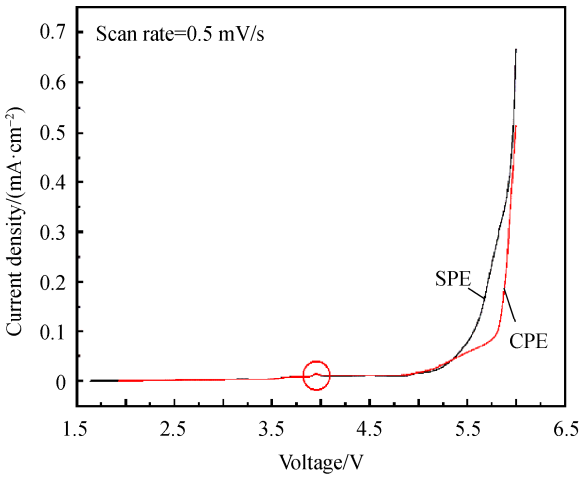
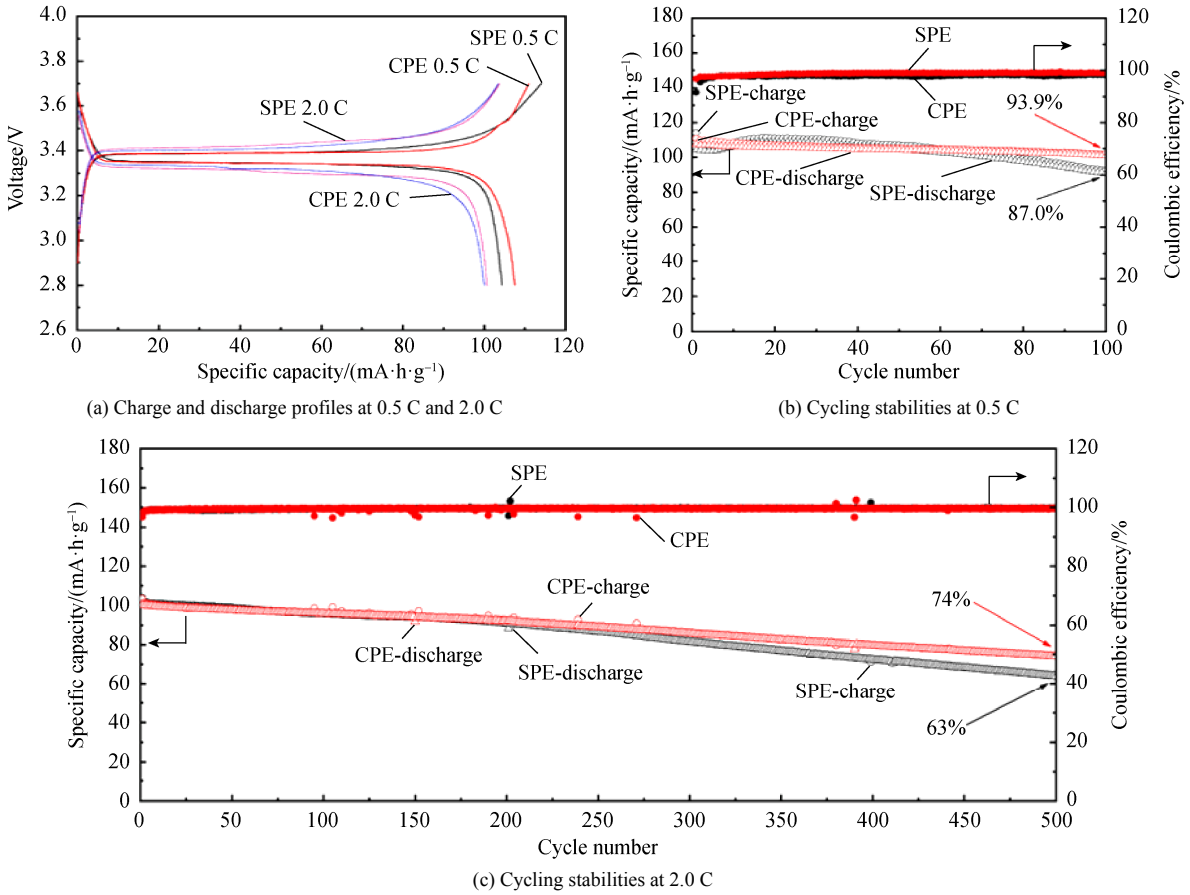


图 5 SPE 和 CPE 的线性扫描伏安曲线

Fig. 5 Linear scan voltammetry (LSV) curves of SPE and CPE

Na|SPE|$Na_3V_2(PO_4)_3$@C 和 Na|CPE|$Na_3V_2(PO_4)_3$@C。如图 6a 所示，在 0.5 C 倍率下，CPE 比 SPE 表现出更高的首周 Coulomb 效率(96.82% *vs.* 91.57%)，表明 Na-*β*''-Al_2O_3 的引入能够在正极和负极的一侧或两侧建立更加优异的界面，从而有效降低了首周钠离子的消耗。在 2 C 倍率下， CPE 的极化比 SPE 的要小，这得益于 CPE 更高的阳离子迁移数以及更高的钠离子电导率。此外，Na|CPE|$Na_3V_2(PO_4)_3$@C 固态电池在 0.5 和 2.0 C 倍率下比容量分别高达为 107.5 和 100.0 mA·h/g。图 6b 为 0.5 C 倍率下分别基于 SPE 和 CPE 组装的固态电池，100 周循环后，CPE 基固态电池比 SPE 基的表现出更高的容量保持率(93.9% *vs.* 87.0%)。同时，从图 6b 可见，2.0 C 倍率下，CPE 基固态电池比 SPE 基的也表现出更高的容量保持率(74% *vs.* 63%)。以上结果表明，加入 Na-*β*''-Al_2O_3 得到的 CPE，用其组装的固态钠电池具有优异的倍率性能和循环稳定性。然而，依然存在固态电池性能的衰退，这与众多因素有关，如电解质本体结构的分解，正极极片内组分的分解，电极与电解质界面接触变差，界面副反应产物使界面阻抗增大等[8,29]。研究表明，聚合物电解质在电极界面的分解不会引起大部分电解质的严重降解，因而固态电池长期的电化学循环可能并不会对电解质本体的结构引起明显的变化，准确地理解电解质结构的变化还需进一步的表征，尤其是原位技术的应用[29–30]。此外，随着对固态电池研究的不断深入，人们意识到电极与电解质界面结构的演化对固态电池的电化学性能有着重要的影响[8,29,31]。金属钠负极在充放电过程中巨大的体积变化可能造成负极侧界面接触不断变差，使固态电池电化学性能恶化。正极充电到高电位时，高价态的钒可能催化分解电解质，随着循环周数的增加，副反应产物积累，增大界面阻抗，使固态电池电化学性能变差。总之，固体电解质膜与电极界面的特性对固态电池电化学性能有着重要的影响，固态钠电池电化学循环结果表明：Na-*β*''-Al_2O_3 的引入显著改善了固态钠电池的循环性能，这说明 Na-*β*''-Al_2O_3 的引入有助于提升界面性能。综上，引入 Na-β''-Al_2O_3 来提升 PEO 基固态钠电池的电化学性能是一种行之有效的方案。



(a) Charge and discharge profiles at 0.5 C and 2.0 C

(b) Cycling stabilities at 0.5 C

(c) Cycling stabilities at 2.0 C

图 6　SPE 和 CPE 在固态钠电池中的电化学性能对比

Fig. 6　Comparison of electrochemical properties of SPE and CPE in solid-state sodium batteries

3　结　论

Na-β''-Al_2O_3 的引入有效地提升了固体电解质的钠离子迁移数，从 0.19 提升至 0.71，80 ℃时 CPE 的钠离子电导率为 8.19×10^{-4} S/cm。并且 Na-β''-Al_2O_3 的引入有效地提升了固态电池的循环稳定性，Na|CPE|$Na_3V_2(PO_4)_3$@C 固态电池在 80 ℃，0.5 C 循环 100 周后容量保持率为 93.9%，2.0 C 循环 500 周后容量保持率为 74.0%。

参考文献:

[1] 刘丽露, 戚兴国, 邵元骏, 等. 钠离子固体电解质材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 961–980.
LIU Lilu, QI Xingguo, SHAO Yuanjun, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2017, 6(5): 961–980.

[2] 马强, 胡勇胜, 李泓, 等. 双(三氟甲基磺酰)亚胺钠基聚合物电解质在固态钠电池中的性能[J]. 物理化学学报, 2018, 34(2): 213–218.
MA Qiang, HU Yongsheng, LI Hong, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2018, 34(2): 213–218.

[3] HU Y-S, LU Y. 2019 Nobel prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(11): 2689–2690.

[4] ZHAO C, LIU L, QI X, et al. Solid-state sodium batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(17): 1703012.

[5] 刘丽露, 吴凡, 李泓, 等. 硫化物固态电解质电化学稳定性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1367–1375.
LIU Lilu, WU Fan, LI Hong, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1367–1375.

[6] 李泓. 全固态锂电池: 梦想照进现实[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(2): 188–193.
LI Hong. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2018, 7(2): 188–193.

[7] 许晓雄, 李泓. 为全固态锂电池“正名”[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(1): 1–7.
XU Xiaoxiong, LI Hong. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2018, 7(1): 1–7.

[8] 王涛, 王超, 王琛, 等. 固态电池失效分析[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1404–1414.
WANG Tao, WANG Chao, WANG Chen, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1404–1414.

[9] 陈龙, 池上森, 董源, 等. 全固态锂电池关键材料—固态电解质研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 21–34.
CHEN Long, CHI Shangshen, DONG Yuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(1): 21–34.

[10] ZHAO C, LU Y, CHEN L, et al. Flexible Na batteries[J]. InfoMat, 2020, 2(1): 126–138.

[11] 张建军, 董甜甜, 杨金凤, 等. 全固态聚合物锂电池的科研进展、挑战与展望[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(5): 861–868.
ZHANG Jianjun, DONG Tiantian, YANG Jinfeng, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2018, 7(5): 861–868.

[12] ZHANG Q, LU Y, YU H, et al. PEO-$NaPF_6$ blended polymer electrolyte for solid state sodium battery[J]. J Electrochem Soc, 2020,

167(7): 070523.
[13] WRIGHT P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)[J]. Br Polym J, 1975, 7(5): 319–327.
[14] ARMAND M, CHABAGNO J. M. DUCLOT M. Polymeric solid electrolytes[C]//The Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland, 1978.
[15] ARMAND M. B, CHABAGNO J. M, DUCLOT M. Poly-ethers as solid electrolytes[C]//Vashitshta P, Mundy J N, Shenoy G K eds. Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes. Amsterdam: North Holland Publication, 1979.
[16] LIU L, QI X, YIN S, et al. *In situ* formation of a stable interface in solid-state batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(7): 1650–1657.
[17] MA Q, LIU J, QI X, et al. A new Na[(FSO_2)(*n*-$C_4F_9SO_2$)N]-based polymer electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(17): 7738–7743.
[18] QI X, MA Q, LIU L, et al. Sodium bis (fluorosulfonyl) imide/poly (ethylene oxide) polymer electrolytes for sodium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2016, 3(11): 1741–1745.
[19] ZHANG Z, XU K, RONG X, et al. $Na_{3.4}Zr_{1.8}Mg_{0.2}Si_2PO_{12}$ filled poly(ethylene oxide)/$Na(CF_3SO_2)_2N$ as flexible composite polymer electrolyte for solid-state sodium batteries[J]. J Power Sources, 2017, 372: 270–275.
[20] ZHANG Z, ZHANG Q, REN C, et al. A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(41): 15823–15828.
[21] HASHMI S A, CHANDRA S. Experimental investigations on a sodium-ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with $NaPF_6$[J]. Mater Sci Eng B, 1995, 34(1): 18–26.
[22] WEST K, ZACHAU-CHRISTIANSEN B, JACOBSEN T, et al. Poly(ethylene oxide)-sodium perchlorate electrolytes in solid-state sodium cells[J]. Br Polym J, 1988, 20(3): 243–246.
[23] BOSCHIN A, JOHANSSON P. Characterization of Na*X* (*X*: TFSI, FSI)–PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 175: 124–133.
[24] MORENO J, ARMAND M, BERMAN M. B, et al. Composite PEO_n:NaTFSI polymer electrolyte: Preparation, thermal and electrochemical characterization[J]. J Power Sources, 2014, 248: 695–702.
[25] ZHANG H, LI C, PISZCZ M, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(3): 797–815.
[26] EVANS J, VINCENT C. A, BRUCE P. G, et al. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes[J]. Polymer, 1987, 28(13): 2324–2328.
[27] ABRAHAM K M, JIANG Z, CARROLL B. Highly conductive PEO-like polymer electrolytes[J]. Chem Mater, 1997, 9(9): 1978–1988.
[28] LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries[J]. Adv Sci, 2020, https://doi.org/10.1002/advs.201903088.
[29] 孙兴伟, 王龙龙, 姜丰, 等. 固态聚合物锂电池失效机制及其表征技术[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(6): 1024–1032.
SUN Xingwei, WANG Longlong, JIANG Feng, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2019, 8(6): 1024–1032.
[30] KOBAYASHI T, KOBAYASHI Y, TABUCHI M, et al. Oxidation reaction of polyether-based material and its suppression in lithium rechargeable battery using 4 V class cathode, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(23): 12387–12393.
[31] CHEN R, LI Q, YU X, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. Chem Rev, 2019, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00268.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



陆雅翔，女，博士，中国科学院物理研究所副研究员。先后在无机纳米材料、无定形碳基材料的合成、表征及其在清洁能源转换与存储器件的应用等方面开展工作。目前在国内外学术期刊发表研究论文 30 余篇，申请发明专利 7 项(3 项国际 PCT 专利)，主持或参与科研项目 6 项。近期主要从事钠离子电池关键材料及其界面相关研究工作。



张强强，男，中国科学院大学，中国科学院物理研究所凝聚态物理博士研究生，研究方向为高安全固态钠基电池。所在课题组研究项目包括：高安全、长寿命和低成本钠基储能电池的基础科学问题研究等项目。



苏醒，男，2018 年获得吉林大学仪电学院博士学位，从事超分子凝聚态物理与化学的研究。现为中科院物理所胡勇胜研究员课题组博士后，主要研究方向为新型高分子固体电解质及其在钠离子电池中的应用，熟练掌握有机合成、高分子聚合、电池封装与测试等技能。