

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 增强聚氧化乙烯-聚己内酯共混钠离子固态电解质电化学性能

王维哲¹, 宋瑞丰¹, 李 彤², 徐若楠¹, 赵元春², 张 隆¹

(1. 纳米清洁能源中心, 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用溶液浇筑法结合热压法制备了复合固态电解质, 将 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 无机颗粒加入到聚氧化乙烯和聚己内酯共混聚合物中得到复合电解质, 结合物相表征和电化学测试研究了复合电解质性能。通过优化各组分特别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的质量比例, 聚合物复合电解质获得了在室温下较高的离子电导率、宽的电化学稳定窗口以及较好的抑制钠枝晶能力。在 50°C , 由金属钠电极组装的对称电池在 0.1 mA/cm^2 的电流密度可以长时间稳定循环; 以 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 为正电极活性材料, 金属钠与碳纸复合作为负极组装全固态电池(不添加任何液体), 在 0.2 C 充放电比容量稳定在约 $107\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关键词: 复合电解质; 聚合物共混; 氧化铝电解质; 石墨相氮化碳; 钠电池

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0047-08

网络出版时间: 2021-12-27



Enhancement of Electrochemical Performance of Polyoxyethylene-Polycaprolactone Blended Na-Ion Solid Electrolyte by Incorporating $g\text{-C}_3\text{N}_4$

WANG Weizhe¹, SONG Ruifeng¹, LI Tong², XU Ruonan¹, ZHAO Yuanchun², ZHANG Long¹

(1. Clean Nano Energy Center, State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University,

Qinhuangdao 066004, Hebei, China;

2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: The composite polymer solid electrolytes (CPE) were prepared by a solution-casting and hot-pressing method. $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ particles were incorporated into a polyoxyethylene and polycaprolactone blended polymer electrolyte to obtain the CPE. The microstructures, chemical and electrochemical properties of the composite electrolytes were investigated. The composite electrolyte with a high conductivity at room temperature, a high voltage stability, and a dendrite suppression capability is obtained via optimizing the mass ratio of each component, especially $g\text{-C}_3\text{N}_4$. At 50°C , the symmetric cells with metallic Na electrodes exhibit a good long-term cycling stability at a current density of 0.1 mA/cm^2 . The all-solid-state cells with $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ positive electrode and Na/C composite negative electrode maintain a specific capacity of about $107\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ at 0.2 C .

Keywords: composite polymer electrolyte; polymer blending; aluminium oxide electrolyte; graphitic carbon nitride; sodium battery

锂离子电池具有高比能量、循环寿命长等优势, 广泛应用于移动产品和规模化储能。但锂资源的丰度低、分布不均匀, 限制了锂离子电池的规模化使用。钠与锂元素同处于第一主族, 具有相似的物理化学性质, 由它们构成的钠离子电池和锂离子电池

具有类似的电化学工作原理^[1-5]; 钠矿在地壳中的储量丰富且分布广泛。因此, 钠离子电池成为锂离子电池的重要补充。

对于现有的商业化锂离子电池, 有机电解液的沸点和闪点较低, 具有高挥发性和易燃性的缺点^[6],

收稿日期: 2021-08-05。 修订日期: 2021-09-09。

基金项目: 河北自然科学基金(E2018203301)。

第一作者: 王维哲(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张 隆(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-05. Revised date: 2021-09-09.

First author: WANG Weizhe (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 1427862719@qq.com

Correspondent author: ZHANG Long (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lzhang@ysu.edu.cn

在电池使用过程中存在发生泄露及短路引起燃烧爆炸的隐患,这种弊端随着能量密度的提升而更加凸显^[7]。固态电解质具有较高的热稳定性和化学稳定性,以及较好的机械性能,用其替代有机电解液,构建全固态电池是解决电池安全问题的有效途径,也是发展下一代高比能电池的重要路线^[8]。固态电解质是全固态电池的核心组件,分为无机、聚合物 2 大类,其中,聚合物电解质具有质量小,成膜性好以及热稳定性适中等特点,其良好的柔韧性可以缓解电池在循环过程中的体积变化并阻碍枝晶的生长,在实际应用中可以应用到穿戴式设备上。

聚氧化乙烯(PEO)是最常见的聚合物电解质基体,导电离子主要依靠聚合物链段的运动实现跃迁。然而,PEO 在常温的结晶度高,使离子电导率偏低。Fenton 等^[9]发现在聚合物电解质中加入碱金属盐具有离子传输的特性,且电导率随碱金属盐的增加而提升。PEO 通过与双三氟甲烷磺酰亚胺钠(NaFSI)混合^[10],获得了较低的玻璃转变温度($-37.9\text{ }^{\circ}\text{C}$),在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的离子电导率为 $4\times 10^{-4}\text{ S/cm}$,由其与金属钠组成的对称电池在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 0.1 mA/cm^2 电流密度能稳定循环 1 000 圈。

聚己内酯(PCL)成本低,对环境友好(生物可降解),电化学稳定窗口较宽,是一种前景较好的聚合物电解质基体。PCL 的玻璃转变温度低,通过加入高氯酸锂(LiClO_4)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)等锂盐,并复合氧化物类无机电解质粉末,可获得 10^{-4} S/cm 以上的室温离子电导率^[11–12]。Sangeland 等^[13]报道 PCL 与聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)共混后,随着钠盐的质量分数从 0 增加到 35%,电导率从 10^{-8} S/cm 增加到 10^{-5} S/cm 。共混能有效提高聚合物的综合性能^[14–15],将 PCL 与 PEO 进行共混有望提高聚合物的离子传输能力和耐高电压特性^[16]。

在聚合物电解质中加入无机陶瓷颗粒,形成有机–无机复合电解质,既能提高离子电导率,又能抑制锂枝晶的生长^[17]。该类型复合电解质结合了无机和聚合物固态电解质各自的优点^[18–19]: 1) 无机颗粒的加入不仅能降低聚合物结晶度,增加可蠕动链段的比例,还能产生渗流效应,由此大幅提高离子电导率; 2) 提高聚合物的机械强度,对电极材料的稳定性,以及抑制枝晶能力; 3) 保持聚合物的柔韧性特征,适用于规模化生产并兼容现有的电池制备技术。 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为层状结构的无机材料,具有离子导电性,是一种氧化物电解质^[20]。Yao 等^[21]报道在

PEO 中加入 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 后,提高了复合电解质的离子迁移数和电导率。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有二维片层结构,其结构中间存在孔洞,是潜在离子通道, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为添加颗粒提高了锂离子固态电解质材料的综合性能,包括离子电导率、电化学稳定窗口、热稳定性、机械性能^[22]。Senthil 等^[23]报道了聚偏氟乙烯–六氟丙烯(PVDF–HFP)与 PEO 共混并添加经过 TiO_2 改性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合电解质,在室温的离子电导率为 $4.53\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 。Yang 等^[24]报道了 PVDF、 LiClO_4 及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合电解质在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电导率为 $1.76\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 。目前, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 都只用于锂离子固态电解质的添加,尚未见其在钠离子固态电解质中的应用,研究其与聚合物形成钠离子复合固态电解质对发展全固态钠电池具有十分重要的意义。

本工作制备了 PEO 和 PCL 共混的聚合物基体(PEO–PCL),以 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为无机添加颗粒,形成无机–聚合物复合电解质。分别依据 PEO 和 PCL 的共混比例、 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加量、以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 替换 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的置换量,优化了复合固态电解质的离子电导率,发现 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 共掺时电导率最优。同时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的引入还提高了抗钠枝晶能力、拓宽了电化学稳定窗口,由其组装的全固态电池获得了良好的电化学性能。

1 实验

1.1 原料

九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,国药试剂],六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,合肥天健化工试剂],乙酸钠(CH_3COONa ,化学纯,阿拉丁试剂),无水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$,分析纯,阿拉丁试剂),聚氧化乙烯(PEO,分析纯,阿拉丁试剂),聚己内酯(PCL,分析纯,阿拉丁试剂),双三氟甲烷磺酰亚胺钠(NaFSI,化学纯,百灵威试剂),石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$,化学纯,百灵威试剂),无水乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$,分析纯,阿拉丁试剂)。

1.2 样品制备

$\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 采用溶胶凝胶法制备。首先分别以化学计量比称量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa ,再称取占总量 1.5% (质量分数)的无水柠檬酸,接着将称取的原料溶于去离子水,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热磁力搅拌至出现凝胶后,移入鼓风烘箱 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h。最后,将烘干的 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体,移入高温马弗炉中在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h 后得到 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

复合电解质由溶液浇筑法结合热压法制备。PEO 和 NaFSI 按 $m(\text{EO}):m(\text{Na}^+)=20:1$ 的质量比称取, PCL 和无机颗粒按不同质量比(PCL 与无机颗粒的比例分别为 10:1, 20:3, 4:1, 5:2, 2:1)称取, 将称得的原料在无水乙腈中 50 °C 搅拌 10 h。采用溶液浇筑法将浆料涂布在聚四氟乙烯板上, 室温静置 12 h, 使乙腈自然挥发。接着在真空烘箱中, 50 °C 烘干 24 h。最后将烘干过的复合电解质进行热压, 使其更加致密。以上过程主要在充氩气的手套箱中完成, 接触空气时间小于 1 min。为方便记录不同样品, 将 PEO 和 PCL 共混后的聚合物记为 PEO-PCL, 共混聚合物 PEO-PCL 添加钠盐的聚合物电解质记为 CPE, 聚合物电解质添加 Na-β-Al₂O₃ 的复合电解质记为 CPE-NaAlO, 共同添加 Na-β-Al₂O₃ 和 g-C₃N₄ 的复合电解质记为 CPE-NaAlO-C₃N₄。

正极片采用正极浆料涂敷在碳覆铝箔集流体上。将 Na₃V₂(PO₄)₃@C、PVDF、CPE、乙炔黑按质量比 7:1:1:1 混合, N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂, 磁力搅拌 8 h, 使浆料充分混合, 然后涂覆在碳覆铝箔集流体。将涂覆好的正极浆料在 80 °C 进行烘干 12 h, 接着 80 °C 真空干燥 24 h, 最后用冲裁模具裁出需要的正极圆片。

为改善电解质循环性能采用钠碳(Na/C)复合负极, 这种复合负极可以使钠均匀沉积^[25]。将金属钠薄片置于 2 张碳纸之间, 在 50 °C, 1 MPa 保压 1 h。待冷却后获得钠碳复合负极。

1.3 全固态电池组装

以 Na₃V₂(PO₄)₃@C 正极、复合电解质、钠碳负极组装纽扣全固态电池, 进行电池电化学充放电循环测试。以钠碳作为对称电极, 组装复合电解质的纽扣对称电池, 进行恒流充放电测试。以不锈钢作为对称电极进行复合电解质的离子电导率测试。以不锈钢作为工作电极, 金属钠为对电极, 进行复合电解质的线性扫描伏安测试。电池组装均在氩气气氛的手套箱进行(水、氧含量低于 0.13 mg/m³)。所涉及的复合电解质和电池都不含、不添加任何液体(包括电解液), 也不做界面预处理。

1.4 表征

使用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行物相分析[测试范围为 10°~70°, 扫描速率为 5(°)/min]。使用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品进行微观形貌观察。使用美国 TA 公司的 DSC250 差示扫描量热仪确定不同成分样品

熔点的变化(测试温度为 40~90 °C, 扫描速率为 5 °C/min)。使用美国阿美特克公司的 Princeton PARSTAT 4000 型电化学工作站, 进行线性扫描伏安测试(LSV)(测试电压范围为 2~7 V, 扫描速率为 1 mV/s), 以及交流阻抗测试(EIS, 室温测试偏压为 10 mV, 测试频率范围 0.1 Hz~100 kHz)。使用武汉蓝电电子有限公司的 Land CT2001 型电池测试系统进行恒流和电池充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

复合电解质中的孔洞、团聚等不均匀性会增加局部电流密度, 促进枝晶生长^[26], 不利于电池长时间循环。因此, 提高复合电解质的致密度和均匀性会提升最终电池的电化学性能。所制备的无机颗粒和复合电解质的 SEM 照片如图 1 所示。图 1a 为 Na-β-Al₂O₃ 的 SEM 照片, 颗粒直径在 5 μm 以下。图 1b 为 g-C₃N₄ 的 SEM 照片。图 1c 和图 1d 为复合电解质的 SEM 照片。由图 1 可见, 复合电解质孔洞少, 较为致密, 特别是添加 g-C₃N₄ 的 CPE-NaAlO-C₃N₄ 复合电解质, 未观察到明显的孔洞。

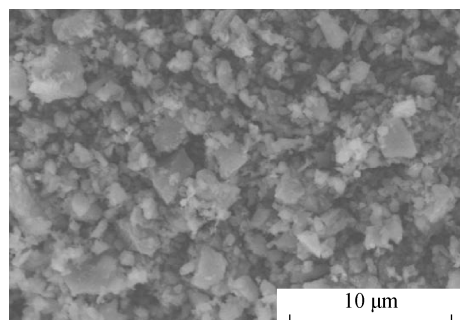
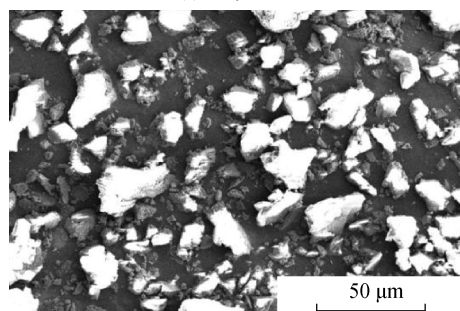
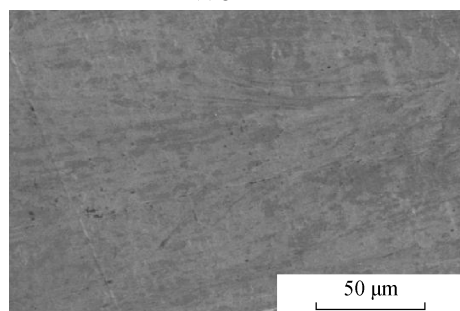
2.2 物相分析

聚合物的无定形区域是主要的离子传输区域, 通过降低 PEO 基聚合物结晶度来提高无定形相的比例是非常重要的。结晶度的降低可以通过 XRD 峰的强度降低和熔点的改变来判断。复合电解质的 XRD 谱如图 2 所示。PEO 的特征峰位于 19°、23°、26°^[16], PCL 的特征峰位于 21°。PEO 和 PCL 共混后 21°、23°处的峰强度明显降低, 说明共混导致结晶度下降。在加入无机颗粒后, PCL 在 21°的特征峰很弱, PEO 在 19°、23°的特征峰强度下降, PEO 在 26°的特征峰消失。这种峰强的降低在添加 g-C₃N₄ 的 CPE-NaAlO-C₃N₄ 复合电解质中尤为明显, 说明相比 PCL 和 Na-β-Al₂O₃ 颗粒, g-C₃N₄ 能更有效的降低 PEO 的结晶度。复合电解质的差热分析曲线如图 3 所示。共混 PCL 的 PEO(PCL-PEO)的熔点降为 64 °C, 在加入 NaFSI 后(CPE), 熔点降为 59.5 °C; 加入无机颗粒后, 熔点进一步下降到 58 °C。虽然用 g-C₃N₄ 部分替换 Na-β-Al₂O₃ 后复合材料的熔点基本不变, 但结合 XRD 特征峰的相对强度的变化, 可以说明 Na-β-Al₂O₃、g-C₃N₄ 的引入逐步降低了复合材料的结晶度。

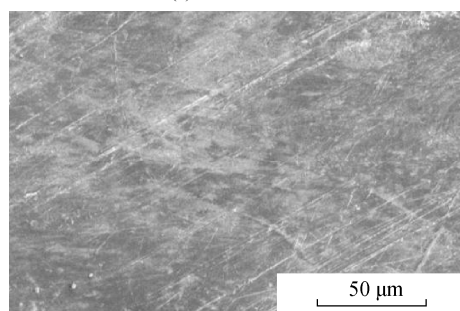
2.3 电化学性能分析

离子电导率体现了钠离子的输运能力, 是电解

质的重要参数。高的离子电导率可以降低极化, 提高电池循环性能。为了获得高离子电导率, 对各组分的质量比进行优化。

(a) Na-β-Al₂O₃(b) g-C₃N₄

(c) CPE-NaAlO

(d) CPE-NaAlO-C₃N₄

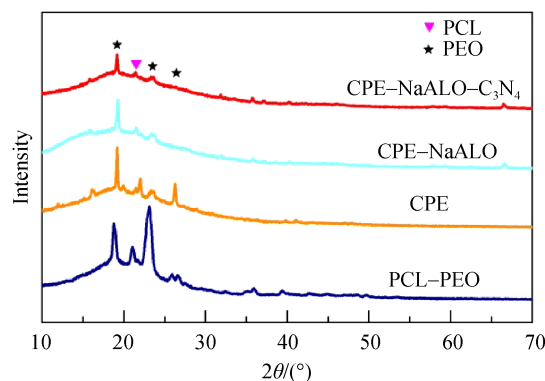
CPE-NaAlO is a mixture of polyoxyethylene(PEO)-polycaprolactone (PCL)-NaFSI and Na-β-Al₂O₃; CPE-NaAlO-C₃N₄ is a mixture of PEO-PCL-NaFSI-Na-β-Al₂O₃ and g-C₃N₄.

图1 样品的SEM照片

Fig. 1 SEM images of samples

首先, 对 PCL 的含量进行优化。通过改变 PCL 的含量, 获得最高的离子电导率如图 4a 所示。随着

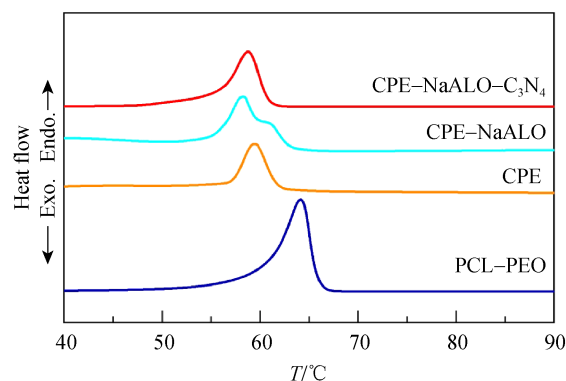
PCL 的含量增加, 电导率会呈现先增大后减小的趋势。这可能是因为当 PCL 在 CPE 中的质量分数小于 0.3 时, 聚合物的共混降低了结晶度, 使传输离子的无定形区域增加提高了电导率。但当 PCL 的质量比例高于 0.3 时, 共混使 PEO 的链段之间距离太远导致离子不能有效传输^[27]。



CPE is a mixture of PEO-PCL and NaFSI.

图2 样品的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of samples



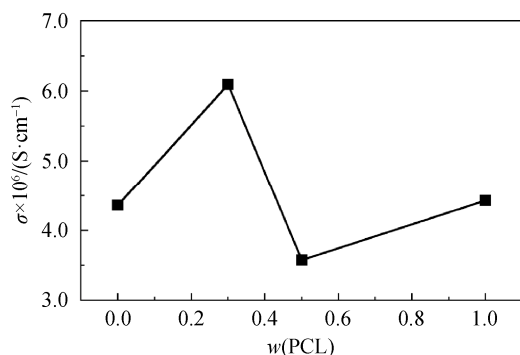
Exo. is exothermal; Endo. is endothermic.

图3 样品的差热分析曲线

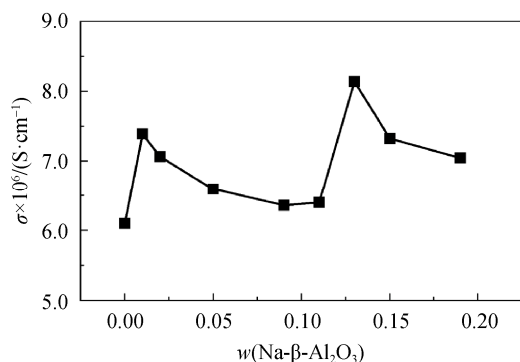
Fig. 3 Differential thermal analysis curves of samples

其次, 无机固态电解质的加入可以有效降低聚合物的结晶度, 使能够传导离子的无定形区域增加, 同时无机固态电解质本身也可以传导离子。在上述得到的 PCL 与 PEO 最佳比例的基础上继续优化 Na-β-Al₂O₃ 的含量, 获得了最优电导率的无机颗粒添加量, 如图 4b 所示。由图 4b 可见, 存在 2 个电导率增强峰。第 1 个峰值出现的原因可能是因为结晶度下降提高了复合电解质的电导率, 第 2 个峰值的出现是因为无机颗粒的比例增加使无机颗粒在 Na⁺ 的传输中起到了促进的作用。继续增加无机颗粒的比例会使电导率下降, 这可能由 2 个原因引起: 一方面, 无机颗粒的比例增加会引起阻塞效应,

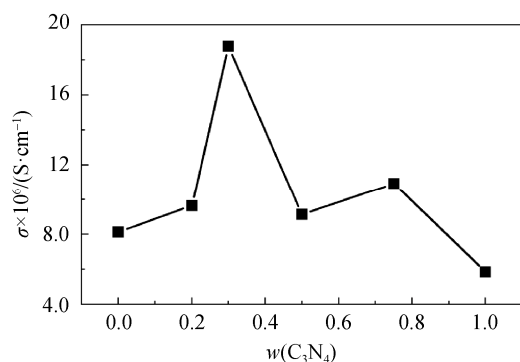
阻碍了离子的运动; 另一方面, 在局部电场影响下产生的自由离子可能会重新结合形成离子对, 使可导电的自由离子数量减少。该体系的结果与文献[28–29]报道的一致。



(a) Content of PCL in CPE



(b) Content of Na-β-Al₂O₃ in (CPE-NaAlO)



(c) Content of C₃N₄ in inorganic particles

w is mass fraction.

图 4 复合电解质各组分质量比例对室温电导率(σ)的影响
Fig. 4 Influence of mass ratio of various components in the composite electrolytes on ionic conductivity at room temperature (σ)

g-C₃N₄ 在常温常压稳定存在, 其特殊结构的孔洞是潜在的离子传输通道^[22], 将其与 Na-β-Al₂O₃ 一同作为无机颗粒加入到复合电解质中, 进一步提高了电导率, 如图 4c 所示。通过优化 g-C₃N₄ 和 Na-β-Al₂O₃ 比例, 最终得到的复合聚合物电解质,

室温离子电导率的最优值为 1.87×10^{-5} S/cm, 这时 g-C₃N₄ 占总的无机颗粒(g-C₃N₄+Na-β-Al₂O₃)的质量分数为 30%。

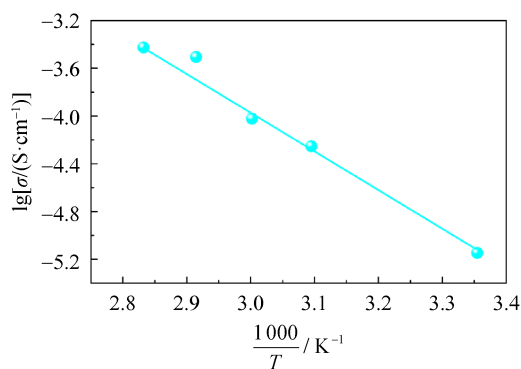
总之, 各组分优化后得到的复合电解质具有较高室温离子电导率, 其质量分数最优比例为 0.87(0.7PEO:0.3PCL)–0.13(0.7Na-β-Al₂O₃:0.3g-C₃N₄)。离子电导率的提升可能包含以下 2 个方面: 一方面, PEO 和 PCL 共混提高了离子电导率; 另一方面, 由图 4c 可见, 当只添加一种无机颗粒时, 电导率相对较低。当 2 种无机颗粒共同加入时, 电导率都会高于只加一种无机颗粒的复合电解质。这可能是由于 2 种无机颗粒的尺寸不同, 但颗粒均匀分布, 聚合物结晶更加困难, 使结晶度继续下降, 此外, 氧化物电解质表面存在正电荷, 可以与阴离子结合促进钠离子的传输^[18], 而 g-C₃N₄ 表面富含氮原子可以协助钠离子的传输^[22]。因此, 钠离子可以在聚合物与无机填料的界面上快速迁移。

复合电解质的离子电导率的对数与温度的关系如图 5 所示。由图 5 可见, 即使在 80 °C 仍然可以测得阻抗谱, 说明了复合电解质有良好的热稳定性。从图 3 的差热分析曲线可以见, CPE–NaAlO 和 CPE–NaAlO–C₃N₄ 的熔化峰面积明显降低, 说明样品结晶度降低。而且, 差热分析曲线的熔化峰的宽化表明样品熔融是一个持续的过程, 说明样品从高于 40 °C 就有部分聚合物发生了局部的熔融, 整个过程一直持续到 70 °C。这些原因导致样品所对应的离子电导率随温度变化不发生明显的突变, 因此, 图 5 中的 Arrhenius 曲线未表现出明显的熔融转折点。通过估算可以得到活化能。由于缺乏复合电解质的玻璃转变温度, 活化能采用 Arrhenius 方程拟合温度较低的 3 个温度点, 得到 CPE–NaAlO 和 CPE–NaAlO–C₃N₄ 的值分别为 0.64 eV 和 0.45 eV, 后者较低的活化能意味着较快的钠离子迁移。

LSV 测试可以得到氧化电位用以评估电解质的耐高压稳定性。复合电解质在 50 °C 的氧化电位如图 6 所示。由图 6 可见, CPE–NaAlO 电解质的氧化电位约为 3.4 V, 而 CPE–NaAlO–C₃N₄ 电解质的氧化电位接近 4 V, 表明 g-C₃N₄ 的引入提高了聚合物电解质的耐高电压能力。CPE–NaAlO–C₃N₄ 电解质能与正极活性材料 Na₃V₂(PO₄)₃ 匹配。

恒流循环曲线能够反映电解质对金属钠的界面稳定性和抑制钠枝晶的能力。为了提高电池的循环性能, 对称电极采用钠碳复合材料。2 种电解质的恒流循环曲线如图 7 所示。在 50 °C、0.1 mA/cm 电

流密度, CPE–NaAlO 电解质在第 345 圈出现短路, 而 CPE–NaAlO–C₃N₄ 电解质在第 480 圈时仍未出现短路。这表明加入 g–C₃N₄ 后, 复合电解质的抑制枝晶能力有所提高, 这可能是因为 g–C₃N₄ 的加入提高了聚合物电解质的拉伸模量, 从而阻碍了钠枝晶的生长^[22]。曲线中出现的毛刺可能是由设备电源不稳定导致(周边的大型设备影响供电稳定性)。虽然 2 种复合电解质抑制钠枝晶的能力不同, 但它们在循环过程中未出现极化电压的增加, 说明这 2 种聚合物复合电解质与金属钠能形成稳定的界面。



(a) CPE–NaAlO

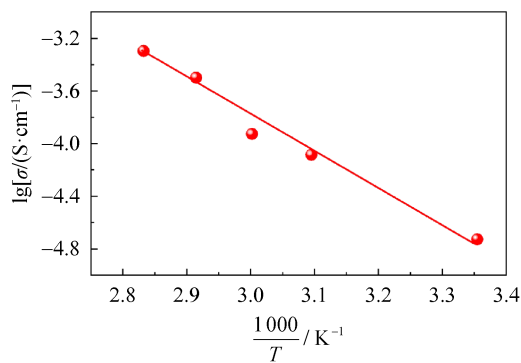
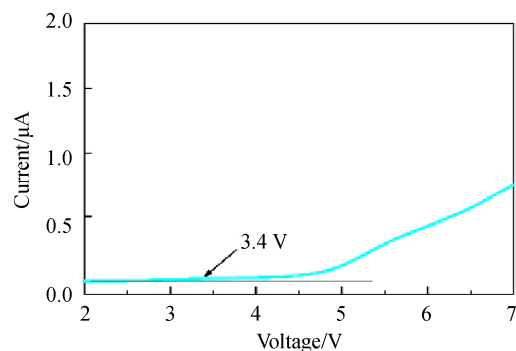
(b) CPE–NaAlO–C₃N₄

图 5 CPE–NaAlO 和 CPE–NaAlO–C₃N₄ 复合电解质在 25~80 °C 的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Arrhenius curves of CPE–NaAlO and CPE–NaAlO–C₃N₄ at 25–80 °C

采用 CPE–NaAlO–C₃N₄ 电解质组装了 Na/C|CPE–NaAlO–C₃N₄|Na₃V₂(PO₄)₃@C 全固态电池(不添加任何液体), 其充放电曲线和循环稳定性如图 8 所示。电池循环条件为 2~4 V、0.2 C (1 C=117 mA/g)、50 °C。电池放电比容量从开始的 96 mA·h/g 逐渐增大, 在循环 15 圈后, 达到稳定循环, 比容量约为 107 mA·h/g。虽然首圈 Coulombic 效率为 80%, 但在第 2 圈和后续循环中 Coulombic 效率都接近 100%。在前几个循环周期, 充放电容量逐渐增大, 可能是因为在充放电过程中, 复合电



(a) CPE–NaAlO

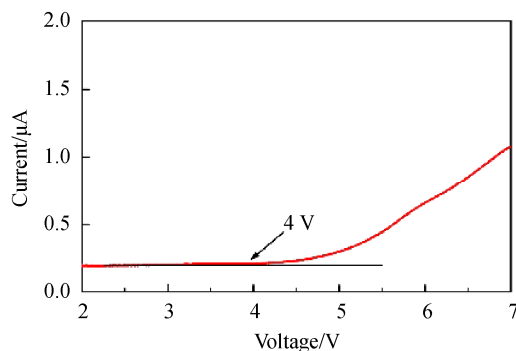
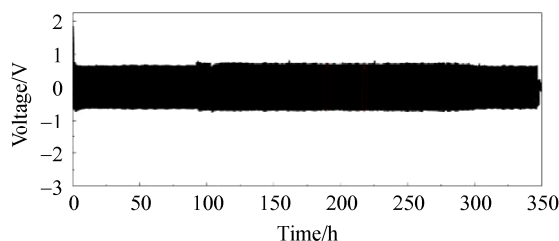
(b) CPE–NaAlO–C₃N₄

图 6 CPE–NaAlO 和 CPE–NaAlO–C₃N₄ 在 50 °C 的 LSV 曲线
Fig. 6 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of CPE–NaAlO and CPE–NaAlO–C₃N₄ at 50 °C



(a) CPE–NaAlO

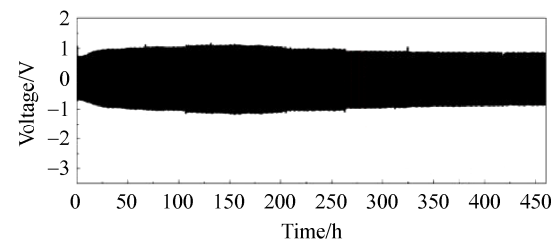
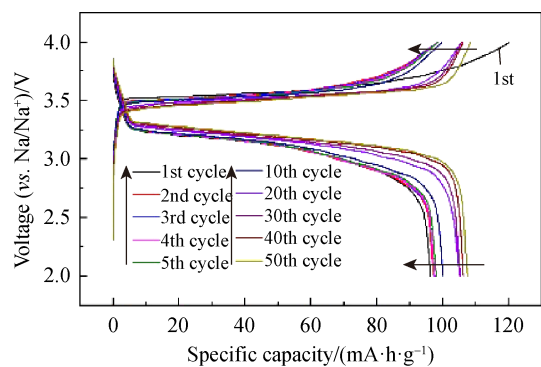
(b) CPE–NaAlO–C₃N₄

图 7 CPE–NaAlO 和 CPE–NaAlO–C₃N₄ 的恒流循环曲线 (50 °C, 0.1 mA/cm)

Fig. 7 Cyclability of CPE–NaAlO and CPE–NaAlO–C₃N₄ cells with a current density of 0.1 mA/cm² at 50 °C

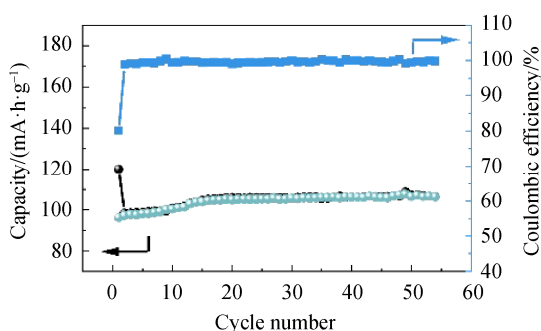
解质和固体电极之间需要激活过程^[30]。该全固态电池在 50 °C 循环的比容量略高于文献^[10]在 80 °C 工作的由 Na₃V₂(PO₄)₃ 正极和金属钠负极组成的固态电池, 主要是因为该聚合物电解质离子电导率的提

升。由对称电池的恒流充放电和全固态电池循环性能可以发现,添加 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 可以既提高了电解质的离子电导率,又增强了电解质的抗钠枝晶能力,从而获得良好的电池循环性能。因此,在聚合物电解质中加入 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 混合的无机颗粒是提高复合固态电解质和全固态电池电化学性能的有效手段。



(a) Charge-discharge curves of

$\text{Na/C|CPE-NaAlO-C}_3\text{N}_4|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@0.2\text{ C}$



(b) Specific capacity and coulombic efficiency of

$\text{Na/C|CPE-NaAlO-C}_3\text{N}_4|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@0.2\text{ C}$

图 8 $\text{Na/C|CPE-NaAlO-C}_3\text{N}_4|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@0.2\text{ C}$ 在 0.2 C 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的循环性能

Fig. 8 Cycling performance of $\text{Na/C|CPE-NaAlO-C}_3\text{N}_4|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@0.2\text{ C}$ cells at 0.2 C and $50\text{ }^\circ\text{C}$

3 结论

PEO 和 PCL 共混后加入 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 混合的无机颗粒有效降低了材料的结晶度,提高了离子电导率,当无机颗粒的质量分数为 13% 且 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的质量比为 7:3 时离子电导率最高,在室温达到 $1.87\times 10^{-5}\text{ S/cm}$ 。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的加入提高了复合电解质的耐高电压和抑制钠枝晶能力。由最优组分复合电解质装配的金属钠对称电池在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.1 mA/cm^2 的电流密度恒流充放电 480 圈未见短路。全固态电池 $\text{Na/C|CPE-C}_3\text{N}_4|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@0.2\text{ C}$ 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.2 C 能保持较好的循环稳定性,充放电比容量约为 $107\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

参考文献:

- [1] 高永晟, 陈光海, 王欣然, 等. 钠离子电池电解质安全性: 改善策略与研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1309-1317. GAO Yongsheng, CHEN Guanghai, WANG Xinran, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(5): 1309-1317
- [2] 贾曼曼, 张隆. 钠离子硫化物固态电解质研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1266-1283. JIA Manman, ZHANG Long. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(5): 1266-1283.
- [3] 容晓晖, 陆雅翔, 戚兴国, 等. 钠离子电池: 从基础研究到工程化探索[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 515-522. RONG Xiaohui, LU Yaxiang, Qi Xingguo, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(2): 515-522.
- [4] DUFFNER F, KRONMEYER N, TUBKE J, et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure[J]. Nat Energy, 2021, 6(2): 123-134.
- [5] USISKIN R, LU Y X, POPOVIC J, et al. Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries[J]. Nat Rev Mater, 2021, 6(11): 1020-1035
- [6] YANG F, ZHANG H R, ZHOU Q, et al. Safety-enhanced polymer electrolytes for sodium batteries: Recent progress and perspectives[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11 (19): 17109-17127.
- [7] POPOVIC J, BRANDELL D, OHNO S, et al. Polymer-based hybrid battery electrolytes: Theoretical insights, recent advances and challenges[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(10): 6050-6069.
- [8] 李文俊, 徐航宇, 杨琪, 等. 高能量密度锂电池开发策略[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 448-478. LI Wenjun, XU Yuhang, YANG Qi, et al. Energ Stor Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(2): 448-478.
- [9] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. Polymer, 1973, 14(11): 589-589.
- [10] QI X G, MA Q, LIU L L, et al. Sodium bis (fluorosulfonyl) imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolytes for sodium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2016, 3(11): 1741-1745.
- [11] LI Y H, LIU M, DUAN S S, et al. A high-voltage hybrid solid electrolyte based on polycaprolactone for high-performance all-solid-state flexible lithium batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(3): 2318-2326.
- [12] ZHANG B H, LIU Y L, LIU J, et al. "Polymer-in-ceramic" based poly(epsilon-caprolactone)/ceramic composite electrolyte for all-solid-state batteries[J]. J Energy Chem, 2021, 52: 318-325.
- [13] SANGELAND C, YOUNESI R, MINDEMARK J, et al. Towards room temperature operation of all-solid-state Na-ion batteries through polyester-polycarbonate-based polymer electrolytes[J]. Energy Storage Mater, 2019, 19: 31-38.
- [14] ABUTALIB M M, RAJEH A. Influence of ZnO/Ag nanoparticles doping on the structural, thermal, optical and electrical properties of PAM/PEO composite[J]. Physica B, 2020, 578: 411796.
- [15] SINGH P, SAROJ A L. Effect of ionic liquid on structural, thermal and electrical transport properties of PVA-PVP based polymer blend electrolyte membrane[J]. Phys Scripta, 2021, 96(11): 115701.
- [16] MEABE L, PEÑA S R, ZHANG Y, et al. Insight into the ionic transport of solid polymer electrolytes in polyether and polyester blends[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(33): 17981-17991.
- [17] YU X W, MANTHIRAM A. A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries[J]. Energy Storage Mater, 2021, 34: 282-300.

- [18] FAN L Z, HE H C, NAN C W. Tailoring inorganic-polymer composites for the mass production of solid-state batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6(11): 1003–1019.
- [19] 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, 7(5): 1903088.
- [20] PUJAR P, GUPTA B, SENGUPTA P, et al. Sodium ion incorporated alumina–A versatile anisotropic ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 4473–4486.
- [21] YAO Y, LIU Z, WANG X, et al. Promoted ion conductivity of sodium salt–poly(ethylene oxide) polymer electrolyte induced by adding conductive beta-alumina and application in all-solid-state sodium batteries[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(16): 9951–9960.
- [22] SUN Z J, LI Y H, ZHANG S Y, et al. g-C₃N₄ nanosheets enhanced solid polymer electrolytes with excellent electrochemical performance, mechanical properties, and thermal stability[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(18): 11069–11076.
- [23] SENTHIL R A, THEERTHAGIRI J, MADHAVAN J, et al. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on organic dopant incorporated PVDF-HFP/PEO polymer blend electrolyte with g-C₃N₄/TiO₂ photoanode[J]. *J Solid State Chem*, 2016, 242: 199–206.
- [24] YANG J, WANG X, ZHANG G, et al. High-performance solid composite polymer electrolyte for all solid-state lithium battery through facile microstructure regulation[J]. *Front Chem*, 2019, 7: 388.
- [25] YI Q, ZHANG W Q, LI S Q, et al. Durable sodium battery with a flexible Na₃Zr₂Si₂PO₁₂-PVDF-HFP composite electrolyte and sodium/carbon cloth anode[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(41): 35039–35046.
- [26] LIU X M, GARCIA-MENDEZ R, LUPINI A R, et al. Local electronic structure variation resulting in Li ‘filament’ formation within solid electrolytes[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(11): 1485–1490.
- [27] 刘彪. 羧基丁腈橡胶聚合物电解质的改性、制备及离子传输性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- LIU Biao. Modification, preparation of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber based polymer electrolytes and their ion transport property (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2016
- [28] KUMAR D, HASHMI S A. Ion transport and ion-filler-polymer interaction in poly(methyl methacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolytes dispersed with silica nanoparticles[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 5101–5108.
- [29] 张赵帅. 石榴石和NASICON型固体电解质的制备及性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- ZHANG Zhaoshuai. All-solid-state batteries with sulfide-antimony-based and PCL-based solid electrolyte (in Chinese, dissertation). Qinghuangdao: Yanshan University, 2019.
- [30] WEI T, ZHANG Z H, WANG Z M, et al. Ultrathin solid composite electrolyte based on Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂/PVDF-HFP/LiTFSI/succinonitrile for high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(9): 9428–9435.