

钠离子电池技术专刊

钠离子电池聚合物电解质研究进展

高舒¹, 周敏², 韩静², 过聪¹, 谭媛¹, 蒋凯², 王康丽²

(¹江汉大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056; ²华中科技大学电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:近年来钠离子电池的能量、功率密度与循环寿命均得到了长足发展, 然而常规电解液/隔膜体系由于易燃、易挥发, 导致钠离子电池存在严峻安全隐患。为了提高钠离子电池的安全性, 近年来固态电解质得到了广泛的关注, 尤其以聚合物为基底的固态、凝胶电解质得到了快速发展。本文首先梳理了聚合物电解质基础的发展脉络与研究常用的理论模型, 接着综述了固态与凝胶两类聚合物电解质在钠离子电池中的应用研究进展, 对涉及的不同材料改性技术、聚合物电解质制备工艺、新型材料设计进行了评价。综合分析表明, 聚合物固态电解质采用低聚物、无机纳米颗粒掺杂、功能分子设计等方法, 逐步实现了固态电池的适用温度由90℃向室温、低温的成功转变; 凝胶电解质室温电导率较高, 有机小分子与聚合物基底之间通过分子间力作用增强钠盐溶剂化作用, 成功地与不同正、负极材料搭配, 普遍实现了室温凝胶钠离子电池, 同时回顾了水凝胶在构建水系钠离子电池中的优势与现阶段的研究不足。最后提出聚合物电解质在钠离子电池中应用的研究报道中需要注意的问题, 并且展望了未来材料设计、表征技术的可能发展方向。

关键词: 钠离子电池; 固态电解质; 凝胶电解质; 复合材料; 储能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0120

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 05-1300-09

Progress on polymer electrolyte in sodium ion batteries

GAO Shu¹, ZHOU Min², HAN Jing², GUO Cong¹, TAN Yuan¹, JIANG Kai², WANG Kangli²

(¹School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China; ²School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: Recently, there has been rapid and profound progress with respect to the energy and power density of sodium-ion batteries. However, the conventional liquid organic electrolyte/separator system tends to evaporate and burst into flame, leading to wide concerns about its inherent low safety. To develop sodium ion batteries with high energy density and improved safety, solid electrolytes have gained attention, especially polymer-based electrolytes including solid and gel types. This article begins by reviewing the progress in fundamental mechanism and physical chemistry theoretical models for polymer electrolytes, followed by advancements in both solid and gel polymer electrolyte application in sodium ion batteries along with assessments of various material modification techniques, synthesis procedures, and novel material design. Based on the analysis, polymer electrolyte adopting oligomer, inorganic filler, and molecule design strategies are given for the successful conversion of a solid battery operation temperature from 90°C to room temperature or lower. A gel electrolyte relies on intermolecular forces and renders greater solvation effects for sodium salts, realizing quasi-solid batteries coupled with various electrodes generally at room temperature. In addition, a brief comment

收稿日期: 2020-03-25; 修改稿日期: 2020-04-07。

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目 (B2019235), 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室开放基金项目 (2020-KF-20)。

第一作者及联系人: 高舒 (1989—), 男, 博士研究生, 讲师, 研究方向为聚合物材料在储能科学中的应用, E-mail: 2591420202@qq.com。

on hydrogel electrolytes concerning their great potential in aqueous sodium ion batteries is provided. Finally, an appeal is made concerning critical parameters, including volume and mass, in future reports, as well as a brief outlook concerning possible perspectives considering material design, and an in-situ polymer electrolyte technique in sodium ion batteries is proposed.

Key words: sodium ion battery; solid electrolyte; gel electrolyte; composite material; energy storage

作为钠离子电池的一个组成部分, 电解液的物理化学性质对钠离子电池的性能有重要影响。钠离子电池的电解液按溶剂主要分为水与有机溶剂两种。其中, 水系电解液具有不易挥发、不燃烧等优点, 然而受限于较窄的电化学窗口(热力学理论值为1.23 V), 电池的能量密度较低。有机电解液主要由非质子溶剂与钠盐构成, 能够显著扩宽电化学窗口至4 V以上, 然而这类电解液易燃、易挥发, 为钠离子电池的大规模应用埋下了严重的安全隐患。随着研究的深入, 人们逐渐认识到新型电解液的开发可能是钠离子电池的另一个突破点。

与常规的电解液相比, 聚合物电解质拥有独特的优势, 包括优异的成膜特性、热稳定性。聚合物材料的表面张力使其能够缓冲电极材料在循环中的体积改变, 能够同时替代电池的电解液与隔膜两个部分, 降低电池成品的体积、质量, 显著提高能量、功率密度。同时聚合物优异的延展性使其装配的钠离子电池可能拥有多种形貌, 为面向可穿戴设备的钠离子电池提供材料技术保障。聚合物电解质主要分为固态与凝胶两种。聚合物固态电解质主要由聚合物基底与电解质盐构成, 它基于钠盐在聚合物骨架中的配位作用, 利用聚合物骨架的热运动在外加电场下传输离子, 室温电导率较低, 与电极界面存在接触问题。聚合物凝胶电解质在聚合物固态电解质的基础上引入小分子溶剂, 使用骨架分子与溶剂分子间的分子间力获得溶胀体系, 提高室温离子电导率, 同时解决电极/电解质界面浸润问题。与锂离子电池相比, 目前聚合物电解质在钠离子电池中的研究相对匮乏。2019年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊、张建军等^[1]提出了用于构建高安全性的钠离子电池的理想聚合物电解质的物理化学特性要求, 并基于材料种类分类回顾了乙氧基聚合物、聚偏氟乙烯-六氟丙烯[P(VDF-HFP)]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、单离子导体、多糖等聚合物电解质在钠离子电池中的研究进展, 构

想了未来该领域的研究挑战与应用前景。

本文主要梳理基于钠离子电池的聚合物电解质机理与聚合物固态、凝胶电解质在钠离子电池中的应用研究脉络, 着重分类讨论了该领域内的新型材料、改性策略与制作工艺所取得的研究进展。提出现阶段的研究中需要注意的问题与技术挑战, 对该领域的材料设计与表征方法的进一步发展提出了构想。

1 机理研究与理论模型

聚合物电解质起源于1973年Wright等^[2]发现碱金属盐KSCN与聚氧化乙烯(PEO)形成配位后能够解离, 并且在外加电场的作用下体现出一定的导离子特性。常规聚合物电解质的基底材料包括PEO、PAN、聚乙烯醇(PVA)、PVP、PMMA, 具有电负性基团的聚合物能够与离子形成配位, 伴随分子链的局域、长程热运动在外加电场的作用下发生定向传输^[3]。针对不同聚合物电解质体系, 人们对其导通带电离子的机制展开了讨论。West等^[4]报道了当醚氧键(EO)与Na⁺的摩尔比为12:1时, 聚合物固态电解质P(EO)₁₂/NaClO₄在60 °C时离子电导率仅为3.1×10⁻⁶ S/cm, 较低的电导率可能与NaClO₄在PEO基底中的解离度较低有关。钠盐的离子晶格能可以通过式(1)描述

$$L = \frac{N_A M Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

选择具有高介电常数(ϵ)的聚合物基底, 降低分散在聚合物基底的盐的阴阳离子间的作用力, 提高盐的解离度, 理论上能够获得更高离子电导率。Osman等^[5]研究了具有更高介电常数的PAN/NaCF₃SO₃(76:24, 质量比)体系, 其离子电导率达到7.1×10⁻⁴ S/cm。

不同种类钠盐对聚合物电解质的微观结构、导离子能力能够产生影响。Boschin等^[6]研究了TFSI⁻、FSI⁻两种阴离子对PEO基聚合物固态电解质电导率的影响, 发现由于TFSI⁻具有更大的离子尺寸, 能

够有效的抑制PEO的部分结晶,同时盐NaTFSI的解离度较大,P(EO)₉/NaTFSI体系室温电导率达到 4.5×10^{-5} S/cm。

掺杂纳米无机颗粒形成非均相的复合材料是一种增大聚合物电解质离子电导率的有效方法,利用纳米颗粒的表面官能团与不同相间的界面特性提高带电离子的传输能力。Armand等^[7]报道了共混的PEO/聚乙二醇二甲醚(PEGDME)中加入表面官能化的SiO₂颗粒,使其与分散于聚合物基底的钠盐的阴离子结合,显著提高了钠盐解离度与钠离子迁移数,室温电导率提高至 2×10^{-5} S/cm。

向聚合物固态电解质中引入溶剂分子为离子提供强的分子极化作用,形成聚合物凝胶电解质,有效地提高了其离子电导率。Hashmi等^[8]使用离子液体EMITf浸润含有0.5 mol/L NaCF₃SO₃(NaTf)的聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVDF-HFP)制备凝胶电解质,发现室温电导率高达 5.74×10^{-3} S/cm。基于式(2)所描述的玻璃化温度附近的Vogel-Tammann-Fulcher模型研究了聚合物的自由体积对带电离子运输的动力学过程影响。采用了基于交流-直流技术的Evans方法^[9],通过式(3)

$$\sigma = AT^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{I_s(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_s I_s)} \quad (3)$$

给出了该体系的钠离子迁移数(t_{Na^+})约为0.23,衡量了带正电荷的Na⁺对总离子电导率的贡献。

结合凝胶电解质与纳米颗粒掺杂改性,Hashmi等^[10]将20%的纳米SiO₂分散在PMMA中的复合材料浸入1 mol/L NaClO₄的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯(PC)(1:1,体积比)的电解液中,得到了室温电导率为 3.4×10^{-4} S/cm的凝胶电解质,使用式(4)所描述的处于黏流态聚合物电解质的阿伦尼乌斯模型分析了该体系的离子电导活化能(E_a)。然而不同报道中物理量 t_{Na^+} 、 E_a 、 B 数值的获取存在测试步骤的参数差异,因此更适用于同一体系之间变化趋势的定性分析,难以通过绝对的数值比较去衡量不同体系的优劣。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

综合以上分析,理想的聚合物电解质应该具有高的介电常数与室温电导率、数值接近于1的钠离子迁移数、低的玻璃化温度与离子电导活化能等性

质。钠离子电池应用中,研究者们通过掺杂、分子结构设计等方式制备理想聚合物电解质。通常按聚合物电解质中是否含有溶剂分子将其分为固态、凝胶两种类型。

2 聚合物固态电解质

用于钠离子电池的聚合物固态电解质是由聚合物基底与分散在其中的钠盐构成的共融体系。由于其室温电导率较低,报道首先集中在原始的聚合物/盐复合体系在90℃附近的钠离子电池应用研究。随着研究的深入,采用低聚物、纳米无机颗粒对聚合物固态电解质掺杂改性得到了一定的报道。最后为了发展适用于室温与室温以下的固态钠离子电池,基于新型分子设计的聚合物固态电解质得到了研究。本部分首先回顾常规聚合物/盐复合材料发展,接着介绍了对聚合物/盐复合体系的掺杂改性,最后回顾了适用于室温、低温钠离子电池的聚合物固态电解质发展。

2.1 聚合物/盐复合材料

作为一种常规聚合物基底,PEO在钠离子固态电解质中得到了广泛的研究。Doeff等^[11]研究了P(EO)₈/NaTf在Na||Na_xCO₂(0.3<x<0.9)电池中的失效机理,认为PEO能够与金属钠形成稳定的SEI界面,电池失效主要是由于正极材料在循环过程中引起的结构变化引起的电荷转移阻抗增大,该电池能量密度达到157 W·h/kg。中国科学院物理所胡勇胜等^[12]报道了在80℃时P(EO)₂₀/NaFSI的电导率达到 4.1×10^{-4} S/cm,在263℃时仅有5%(质量分数)的热失重,阳极稳定电压达到4.66 V(vs. Na/Na⁺),与Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂、Na₃V₂(PO₄)₃两种正极材料搭配使用均表现出和常规电解液相当的性能。

除了PEO及其衍生物,人们对含有—OH、—CO吸电子基团的聚乙烯醇、聚碳酸酯在全固态钠离子电池中的应用展开了研究。Bhargav等^[13]研究了聚乙烯醇(PVA)/NaBr(7:3,质量比)在30℃时的电导率达到 1.362×10^{-5} S/cm,验证了Na||I₂在该电解质中的正常放电能力。Brandell等^[14]报道了聚三甲基碳酸酯(PTMC)/NaTFSI中的TFSI浓度对体系玻璃化温度 T_g 的影响,在60℃电导率达到了 10^{-6} S/cm量级,装配的Na||普鲁士蓝(PB)电池能够放出使用液态电解液电池容量的88%。

2.2 掺杂改性

作为分隔正负电极的自支撑膜, 聚合物固态电解质需要足够的机械强度。Gerbal di 等^[15]使用羧甲基纤维素钠(Na-CMC)掺杂 PEO/NaClO₄, 通过 Na-CMC 中的羟基与 PEO 中的醚氧所形成的氢键构建三维交联结构, 提高复合体系的机械稳定性, 制备的固态电解质 PEO/NaClO₄/Na-CMC(82:9:9, 质量比)在 Na||TiO₂ 与 Na||NaFePO₄ 半电池中均表现出优异的循环稳定性与明确的电压平台。

使用纳米颗粒掺杂聚合物固态电解质能够在有效地提高机械强度的同时, 提供纳米无机颗粒/有机基底附加的界面, 显著提高离子迁移能力。Hwang 等^[16]报道了含有 5%(质量分数)的 TiO₂ 的固态电解质 TiO₂/P(EO)₂₀/NaClO₄ 在 60 °C 温度下的电导率达到 2.62×10^{-4} S/cm, 装配的 Na||Na₂₃Co₂₃Mn₁₃O₂ 电池能够在 0.1 C 的电流密度下放出 49.2 mA·h/g 的初始容量。南开大学陶占良等^[17]报道了表面酸化处理的 α -Al₂O₃ 掺杂能够显著提高聚甲基丙烯酸酯-聚乙二醇(PMA-PEG)/NaClO₄ 的钠盐的解离度, 在 70 °C 下电导率达到 1.46×10^{-4} S/cm, 装配的 Na||Na₃V₂(PO₄)₃ 电池在 0.5 C 倍率下初始容量达到 85 mA·h/g, 循环 350 圈后容量保持率为 94.1%。

2.3 低温体系

全固态聚合物电解质的主要问题在于其室温电导率较低, 现有体系的报道主要分布在 10^{-5} ~ 10^{-7} S/cm, 难以构建室温可用的全固态钠离子电池。为了解决该问题, Chandrasekaran 等^[18]在 PEO/NaClO₄ 中引入了聚乙二醇(PEG)低聚物作为塑化剂以降低体系的玻璃化温度, 制备的 PEO/PEG/NaClO₄

(30:60:10, 质量比)的电导率在 35 °C 的近室温时达到 3.07×10^{-5} S/cm, 并且成功装配了 30 °C 工作的 Na||MnO₂ 电池, 能量密度达到 350 W·h/kg。Brandell 等^[19]将盐浓度升高至 35%, 发现聚己酸内酯-聚三亚甲基碳酸酯[P(CL)₂₀-P(TMC)₈₀]/NaFSI 的玻璃化温度从 -11 °C 显著降低至 -64 °C, 提高了室温下聚合物分子链的热运动能力, 装配的硬碳(HC)||Na_{2-x}Fe[Fe(CN)₆] 固态全电池在 22 °C 时能稳定循环 120 圈。

近期基于新型聚合物基底的固态聚合物电解质体现出了 10^{-4} S/cm 数量级的室温电导率, 进一步推动了室温全固态钠离子电池的发展。西南大学徐茂文等^[20]报道了 Na⁺ 型的全氟磺酸薄膜(PFSA-Na)的室温电导率达到 1.59×10^{-4} S/cm, 阳极稳定电压达到 4.7 V, 室温下能够使 Na||普鲁氏蓝(PB)体系放出和常规电解液相当的容量, 同时能够在 -35 °C 的低温环境下稳定循环。上海交通大学马紫峰等^[21]基于紫外固化技术, 通过在聚丙烯无纺布中分散含硼交联剂, 制备了晶相聚合物固态电解质(B-PCPE), 由于 B 的 sp² 杂化的空轨道可以作为 Lewis 酸与 ClO₄⁻ 作用, 该体系的 t_{Na^+} 高达 0.62, 室温电导率达到 3.6×10^{-4} S/cm。同时, 采用原位生长方法解决正极 NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂、负极 HC 与固态电解质的界面浸润问题, 该全电池能够放出 104.8 mA·h/g 容量。

表 1 对比了报道的聚合物固态电解质的不同测试温度、电导率、循环圈数数据。由于聚合物固态电解质在电池循环中存在复杂的界面演变机制, 因此将电池的工作圈数纳入考虑的重要指标。可以看出随着研究的开展, 较为成熟的钠离子电池正负极

表 1 基于不同聚合物固态电解质离子电导率与循环圈数对比

Table 1 Comparison of ionic conductivities and cycle numbers of solid polymer electrolyte in various cell systems

电解质材料	测试温度/°C	电导率/S·cm ⁻¹	测试体系	循环圈数	参考文献
PEO/NaTf	90	—	Na Na _{0.9} CO ₂	300	[11]
P(EO) ₂₀ /NaFSI	80	4.1×10^{-4}	Na Na _{0.67} Ni _{0.33} MnO ₂	50	[12]
			Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	30	
PVA/NaBr	30	1.362×10^{-6}	Na I ₂	—	[13]
PTMC/NaTFSI	60	$>10^{-6}$	Na PB	8	[14]
PEO/Na-CMC/NaClO ₄	60	$>10^{-5}$	Na NaFePO ₄	20	[15]
PEO/TiO ₂ /NaClO ₄	60	2.62×10^{-5}	Na Na ₂₃ Co ₂₃ Mn ₁₃ O ₂	25	[16]
PMA/PEG/NaClO ₄ / α -Al ₂ O ₃	70	1.46×10^{-4}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	350	[17]
PEO/PEG/NaClO ₄	30	3.4×10^{-6}	Na MnO ₂	—	[18]
PCL/PTMC/NaFSI	22	3.9×10^{-6}	HC Na _{2-x} Fe(Fe(CN) ₆)	120	[19]
PFSA/Na ⁺	25	1.59×10^{-4}	Na PB	160	[20]
B-PCPE	20	3.6×10^{-4}	HC NaNi _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	120	[21]

与聚合物固态电解质的搭配体现出一定的应用潜力。同时,通过改变盐浓度、掺杂分子量较小的低聚物等方法发展具有更低的玻璃化温度的聚合物电解质,通过分子设计改变离子在聚合物框架中的传输机制等方式,研究者正在实现装配的全固态钠离子电池从中温 90 °C 逐步向室温甚至零下低温环境中的应用发展。

3 聚合物凝胶电解质

通过分子间力,在聚合物固态电解质中引入低分子量有机溶剂,为钠盐提供充分的溶剂化作用,显著地提高了室温离子电导率,实现了室温钠离子电池的装配。本部分首先回顾基于 PVDF、PEO、PMMA 等传统聚合物基底的凝胶电解质制备方法,主要分为传统溶胀法、非溶剂致相分离与易于放大工艺三类。接着回顾新型材料设计在钠离子电池凝胶电解质中的应用,按材料类型分为 Na⁺交换膜、阻燃材料与离子液体三类。最后,水与聚合物电解质所形成的水凝胶与常规的聚合物/有机溶剂所形成的凝胶电解质明显不同,尽管相关研究较为匮乏,但体现出较明显的拓宽电压窗口、改善电极活性材料溶解问题的潜力,将单独作为一小节进行讨论。

3.1 制备方法

3.1.1 传统溶胀法

凝胶电解质的一种主流制备思路是首先制备自支撑的聚合物薄膜,通过浸泡的方法使薄膜在电解液中溶胀最终得到独立成膜的凝胶电解质。Goodenough 等^[22]报道了使用 PVDF-HFP/聚多巴胺(PDA)包覆的玻璃纤维(GF)薄膜,将其浸润在 1 mol/L NaClO₄ 的 PC 电解液中制备凝胶电解质,其电导率达到 5.4×10^{-3} S/cm,装配的 Na||Na₂MnFe(CN)₆ 电池能够稳定循环 100 圈。南京工业大学吴宇平等^[23]将 PP 无纺布(NW)/PVDF-HFP 的复合薄膜浸润在 1 mol/L NaClO₄ 的 EC/DMC/EMC(1:1:1, 体积比)电解液中制备凝胶电解质,其电导率达到 8.2×10^{-4} S/cm,是商业隔膜 Celgard-2730 的 4 倍,在 105 °C 温度下可以保持结构稳定,CV 测试表明装配的 Na||Na₄Mn₂O₈ 电池具有应用的潜力。Semenikhin 等^[24]将聚(丙烯腈-甲基丙烯酸酯)[P(AN-MA)]在 1 mol/L NaClO₄ 的 PC 电解液中溶胀,制备的凝胶电解质室温电导率达到 1.8×10^{-3} S/cm,装配

的 Na||Na₃V₂(PO₄)₃ 电池在 -20 °C 的低温下能够稳定循环 700 圈。

3.1.2 非溶剂致相分离法

非溶剂致相分离法(NIPS)是一种制备多孔聚合物薄膜的方法。它首先将聚合物的有机溶液浇铸在玻璃平面上,接着使用与有机溶剂相容但是不能溶解聚合物的非溶剂析出聚合物分子,最终达到保留聚合物薄膜的多孔结构、提高电解液吸液量的目的。Park 等^[25]使用水作为非溶剂制备了多孔的 PVDF-HFP/GF 的复合薄膜,将其浸润在 1 mol/L NaClO₄ 的 EC/PC(1:1, 体积比)电解液中,有效地提高了 Na⁺传输能力,装配的 Na||HC 电池在 10 C 倍率下放出 191.8 mA·h/g 容量。德克萨斯大学奥斯汀分校余桂华等^[26]将 PVDF-HFP 多孔聚合物基底浸润在含有 2% FEC 的 1 mol/L NaClO₄ 的 PC 电解液中制备凝胶电解质,并装配了可折叠、可伸缩的 HC||VOPO₄ 全电池。东北师范大学苏忠民等^[27]将 PVDF-HFP 多孔膜浸润在 1 mol/L NaClO₄ 的 PC/FEC(95:5, 体积比)电解液中,装配的 HC||Na₃V₂(PO₄)₂O₂F 全电池能量密度达到 460 W·h/kg,500 圈后仍然保持初始容量的 90%。Park 等^[28]采用甲醇、去离子水二元非溶剂有效地调节 PVDF-HFP/GF 孔隙分布,将其浸润在 1 mol/L NaClO₄ 的 EC/PC 电解液中制备的凝胶电解质电导率高达 4.1×10^3 S/cm,装配的 Na||HC 电池在 10 C 倍率下能够放出 79.1% 的理论容量。

3.1.3 易于放大工艺

以上制备凝胶电解质的方式包含了聚合物溶解、铸膜、干燥成膜、电解液中溶胀等一系列复杂步骤,在工艺的放大中需要为不同步骤进行相应的设计。与之相对的,一些方法省去了复杂的中间过程,在合适的反应条件下可以由原材料在电池内原位聚合,易于工业放大,有利于基于凝胶电解质的钠离子电池规模生产。基于紫外光引发聚合,Bella 等^[29]制备了含有甲基丙烯酸酯的三维聚合物框架结构 BEMA-PEGMA,全程不使用催化剂、溶剂、纯化、分离装置,制备的凝胶电解质电导率达到 5.1×10^{-4} S/cm,装配的 Na||TiO₂ 电池在 1 mA/cm² 电流下能够放出 50 mA·h/g 容量。基于类似方法,Gerbaldi 等^[30]报道了 PEO/NaClO₄/PC(45:5:50, 质量比)的交联凝胶电解质,室温电导率达到 10^{-4} S/cm,装配的 Na||TiO₂ 电池放出 250 mA·h/g 容量,能够稳定工

作 5000 h。基于原位的自由基聚合, Goodenough 等^[31]在 1 mol/L NaClO_4 的 PC/FEC(9:1, 体积比) 电解液中制备交联 PMMA 凝胶电解质, 室温电导率达到 $6.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 装配的 $\text{Sb}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池在 0.1 C 电流下能够放出 106.8 mA·h/g 比容量。传统的实验室浇铸法需要水平放置的平面以制备厚度均匀的聚合物膜基底, 对工艺放大提出了严格的要求。相对的, 静电纺丝技术能够制备由纳米纤维组成的均匀多孔膜, 通过改变前驱体浓度、纺丝电压、纺丝口径等参数对膜的厚度、孔隙率进行控制, 其潜力还体现在电极材料表面纺丝构建电极/凝胶电解质复合电池组件, 有利于钠离子电池的规模化生产。基于静电纺丝技术, Ahn 等^[32]制备了孔隙率为 82% 的 PAN 薄膜, 将其浸润在 1 mol/L NaClO_4 的 EC/PC/DME(1:1:1, 体积比) 电解液中制备的凝胶电解质能够吸附 440 % 电解液, 电导率为 $3.01 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 装配的 $\text{Na}||$ 聚酰亚胺(PI) 电池可以稳定循环 3000 圈, 在 10 C 倍率下能够稳定放电。

3.2 新型材料设计

与传统的 PVDF、PEO、PAN 多孔材料相比, 近年一些新型材料体系得到了在钠离子电池中的应用研究, 包括能够调控 Na^+ 传输过程的 Na^+ 交换膜、提高电池安全性的阻燃材料与具有特殊理化性质的离子液体。

3.2.1 Na^+ 交换膜

Na^+ 交换膜的溶胀体系有效地调控了离子传输行为, 同时由于体系省去了钠盐的添加, 有效地降低凝胶电解质成本。上海交通大学李磊等^[33]报道了使用 EC/PC 溶剂浸润 Na^+ 型的全氟磺酸类(PFSA- Na) 离子交换膜制备凝胶电解质, 装配的 $\text{Na}||\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 电池能够稳定循环 50 圈。中国科学院北京纳米能源与系统研究所孙春文等^[34]将类似体系用于组装 $\text{Na}||\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.23}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 电池, 与摩擦纳米发电机 TENG 配合后能量转化率达到 62.3%。中国地质大学(武汉)程寒松等^[35]合成了含有磺酰亚胺钠、磺酸钠基团的 PVDF- NaPA , 在 EC/DMC 溶剂中形成的凝胶电解质电导率为 $9.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 在 400 °C 高温下结构稳定, 装配的 $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池能够放出理论容量的 70%。青岛科技大学李桂村、中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊等^[36]将制备的聚合酒石酸硼酸钠(PSTB)分散在聚碳酸乙烯酯中, 将该复合材料涂覆于 PET 无纺布表面并浸没在 EC/DEC

(1:1, 质量比) 溶剂中制备凝胶电解质, 这种阴离子被束缚在聚合物骨架上的结构使体系的 Na^+ 迁移数高达 0.88, 装配的 $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 60 °C 条件下与常规电解液相比体现出更高的库仑效率(99.3%), 体现出更为广阔的应用场景。

3.2.2 阻燃材料

由于有机溶剂分子的引入折中了聚合物电解质的安全性, 因此部分研究通过引入具有阻燃特性的材料提高凝胶电解质的安全性。中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊等^[37]报道了将三(乙二醇)二乙烯醚(TEGDVE)与具有阻燃性的聚磺酰胺(PSA)在 NaClO_4/PC 中原位聚合制备凝胶电解质, 其离子电导率达到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 装配的 $\text{MoS}_2||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 软包电池具有优异的柔韧性。随后, 该团队崔光磊、张建军等^[38]使用聚甲基乙烯基醚马来酸酐作为基底, 碳酸亚乙烯酯/ NaClO_4 与具有阻燃特性的磷酸三乙酯作为增塑剂, 同时采用细菌纤维素提高凝胶的机械强度, 由于制备的凝胶电解质能够抑制钒离子的溶解, 装配的 $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 半电池循环 1000 圈其容量保持率高达 84.4%, 装配的全电池 $\text{MoS}_2||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 能够在电池被切开一个角的苛刻条件下正常工作, 体现出其优异的安全、稳定性。Ramaprabhu 等^[39]使用阻燃材料多孔磷酸钙(HAP)修饰 PVDF-HFP/聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA) 薄膜, 将其浸润在 1 mol/L NaClO_4 的 EC/PC 电解液中制备凝胶电解质, 组装的 $\text{Na}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电池在 4 C 倍率下放电容量高达 97 mA·h/g。

3.2.3 离子液体

基于离子液体的聚合物凝胶电解质能够从根本上解决有机溶剂分子的易燃问题, 同时其电荷、偶极作用及优异的浸润性使其在储能领域中得到了广泛关注。清华大学康飞宇等^[40]将 C1-4TFSI 和 EMITFSI 离子液体所形成的胶粒分散在多孔 PDDATFSI 膜内, 具有层级结构的凝胶电解质电导率达 10^{-3} S/cm 数量级, 装配的 $\text{Na}||\text{Na}_{0.9}(\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.48})\text{O}_2$ 电池具有优异的倍率性能。Mecerreye 等^[41]利用聚阳离子型 PDADMAC-TFSI 与 C3mpyr-FSI 离子液体之间的电荷与范德华力作用使离子液体吸附量达到 50%, 在此基础上分散 NaFSI 与 Al_2O_3 纳米颗粒制备凝胶电解质, 装配的 $\text{Na}||\text{NaFePO}_4$ 电池在 C/20 倍率下放出 114 mA·h/g 比容量。

3.3 水凝胶体系

水系钠离子电池是电解液为盐的水溶液的钠离子电池, 由于其使用水作为电解液的主要组成部分, 因此成本低廉。然而, 由于水的热力学理论分解电压窗口仅为 1.23 V, 决定了该体系的能量密度较低。同时电极材料中的过度金属元素部分价态在水溶液中的溶解限制了水系钠离子电池的发展。南开大学陈军等^[42]报道了聚丙烯酰胺在 1 mol/L NaTf 水溶液中形成的水凝胶作为电解质, 将阳极分解电压从 4.2 提高至 5 V (vs. Na/Na⁺), 离子电导率达 1.18×10^{-3} S/cm, 解决了活性物质咯肼(ALO)的溶解问题, 装配的 ALO||Na₃V₂(PO₄)₃ 全电池能量密度达到 50 W·h/kg。然而与水凝胶在超级电容器中的研

究相比, 目前其在水系钠离子电池中的研究极为匮乏, 亟需开展在多种电极材料中的应用研究。

表2对比了凝胶电解质的离子电导率及其在不同体系的钠离子电池中的循环圈数。可以看出凝胶电解质体系的离子电导率多数在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm 数量级, 与电解液/商业隔膜体系相当, 体现出室温钠离子电池应用潜力。需要注意的是聚合物凝胶电解质依赖基底与溶剂的分子间力达到束缚有机溶剂的目的, 然而该作用力较弱, 有机溶剂仍有挥发可能, 导致材料的结构不稳定。同时不同聚合物骨架、溶剂分子与电极间的界面演变更为复杂, SEI 膜的结构对性能的影响缺乏深入的表征与系统的认识, 亟需进一步研究。

表2 凝胶电解质离子电导率及不同体系的钠离子电池的循环圈数对比

Table 2 Comparison of ionic conductivities and cycle numbers of gel polymer electrolyte in various test cell systems

电解质材料	电导率/S·cm ⁻¹	测试体系	循环圈数	参考文献
GF-PA-PVDF-HFP/PC/NaClO ₄	5.4×10^{-3}	Na Na ₃ MnFe(CN) ₆	100	[22]
NW/PVDF-HFP/NaClO ₄ /EC-DMC-EMC	8.2×10^{-4}	Na Na ₄ Mn ₃ O ₈	—	[23]
P(AN-MA)/NaClO ₄ /PC	1.8×10^{-3}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	700	[24]
GF/PVDF-HFP/NaClO ₄ /EC-PC	3.8×10^{-3}	Na HC	100	[25]
PVDF-HFP/NaClO ₄ /FEC-PC	—	HC VOPO ₄	100	[26]
PVDF-HFP/NaClO ₄ /PC-FEC	4.2×10^{-4}	HC Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ O ₂ F	500	[27]
PVDF-HFP-GF/NaClO ₄ /EC-PC	4.1×10^{-3}	Na HC	100	[28]
BEMA-PEGMA/NaClO ₄ /PC	5.1×10^{-4}	Na TiO ₂	60	[29]
PEO-NaClO ₄ -PC	$>10^{-4}$	Na TiO ₂	1000	[30]
PMMA/PC/FEC/NaClO ₄	6.2×10^{-3}	Sb Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	100	[31]
PAN/NaClO ₄ /EC-PC-DME	3.01×10^{-3}	Na PI	3000	[32]
PFSA-Na/EC-PC	$>10^{-4}$	Na Na _{0.44} MnO ₂	50	[33]
PFSA-Na/EC-PC	2.8×10^{-4}	Na Na _{0.67} Ni _{0.23} Mg _{0.1} Mn _{0.67} O ₂	1000	[34]
PVDF-NaPA/EC-DMC	9.1×10^{-5}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	65	[35]
PSTB-PVCA/PET/PC-DEC	1×10^{-4}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	200	[36]
PSA/TEGDVE/NaClO ₄ /PC	1.2×10^{-3}	MoS ₂ Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	1000	[37]
P(MVE-alt-MA)/NaClO ₄ /TEP-VC/BC	2.2×10^{-4}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	1000	[38]
HAP/PVDF-HFP/PBMA/NaClO ₄ /EC-PC	1.086×10^{-3}	Na Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	500	[39]
PDDATFSI/C1-4TFSI/EMITFSI	$>10^{-3}$	Na Na _{0.9} (Cu _{0.22} Fe _{0.3} Mn _{0.48})O ₂	100	[40]
PDADMAC-TFSI/C3mpyr-FSI/Al ₂ O ₃ /NaFSI	1.6×10^{-3}	Na NaFePO ₄	60	[41]

4 结 语

聚合物固态电解质、凝胶电解质中部分体系达到了可以与商业隔膜/电解液体系相比拟的离子电导率($10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm), 与多种钠离子电池电极材料搭配体现出实际应用的潜力。基于目前发展现状, 聚合物电解质在钠离子电池中的应用研究可能需要注意三个方面: 首先, 聚合物电解质的相关报道中缺乏明确电解质质量、体积等与能量密度相关的重

要参数, 较难对不同体系的整体能量密度进行比较以评价综合性能, 因此需要在今后的报道中得到明确; 其次, 从材料设计角度出发, 通过分子设计、掺杂等方法达到调控玻璃化温度、离子传输能力、机械强度等目的, 推进高安全性、高能量密度的全固态室温聚合物固态电解质仍然具有重要的科学意义; 最后, 从机理角度出发, 需要设计合适的电池模具, 推动原位光谱、显微镜技术, 进行材料与过

程的深入表征, 对聚合物电解质的高分子结构在电极表面形成的SEI特性与机制进行深入研究, 人为设计有利的SEI膜, 推动聚合物电解质的进一步发展, 实现具有实际应用能力的大规模、柔性钠离子电池储能。

参 考 文 献

- [1] YANG J, ZHANG H, ZHOU Q, et al. Safety-enhanced polymer electrolytes for sodium batteries: Recent progress and perspectives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17109-17127.
- [2] FENTON D. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 1973, 14: 589-595.
- [3] CHE H, CHEN S, XIE Y, et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(5): 1075-1101.
- [4] WEST K, ZACHAU-CHRISTIANSEN B, JACOBSEN T, et al. Poly(ethylene oxide)-sodium perchlorate electrolytes in solid-state sodium cells[J]. *British Polymer Journal*, 1988, 20(3): 243-246.
- [5] OSMAN Z, ISA K B M, AHMAD A, et al. A comparative study of lithium and sodium salts in PAN-based ion conducting polymer electrolytes[J]. *Ionics*, 2010, 16(5): 431-435.
- [6] BOSCHIN A, JOHANSSON P. Characterization of NaX (X: TFSI, FSI)-PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 175: 124-133.
- [7] VILLALUENGA I, BOGLE X, GREENBAUM S, et al. Cation only conduction in new polymer-SiO₂ nanohybrids: Na⁺ electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(29): 8348-8352.
- [8] KUMAR D, HASHMI S. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(8/9/10): 416-423.
- [9] EVANS J, VINCENT C A, BRUCE P G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes[J]. *Polymer*, 1987, 28(13): 2324-2328.
- [10] KUMAR D, HASHMI S. Ion transport and ion-filler-polymer interaction in poly(methyl methacrylate)-based, sodium ion conducting, gel polymer electrolytes dispersed with silica nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5101-5108.
- [11] MA Y, DOEFF M M, VISCO S J, et al. Rechargeable Na/Na_xCoO₂ and Na₁₃Pb₄/Na_xCoO₂ polymer electrolyte cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(10): 2726-2733.
- [12] 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.
- [13] BHARGAV P B, MOHAN V, SHARMA A, et al. Characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium bromide polymer electrolytes for electrochemical cell applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(1): 510-517.
- [14] MINDEMARK J, MOGENSEN R, SMITH M J, et al. Polycarbonates as alternative electrolyte host materials for solid-state sodium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 77: 58-61.
- [15] COL F, BELLA F, NAIR J R, et al. Cellulose-based novel hybrid polymer electrolytes for green and efficient Na-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 185-190.
- [16] NI'MAH Y L, CHENG M Y, CHENG J H, et al. Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 375-381.
- [17] ZHANG X, WANG X, LIU S, et al. A novel PMA/PEG-based composite polymer electrolyte for all-solid-state sodium ion batteries[J]. *Nano Research*, 2018, 11(12): 6244-6251.
- [18] CHANDRASEKARAN R, SELLADURAI S. Preparation and characterization of a new polymer electrolyte (PEO: NaClO₄) for battery application[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2001, 5(5): 355-361.
- [19] NGELAND S 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 Materials*, 2019, 19: 31-38.
- [20] DU G, TAO M, LI J, et al. Low-operating temperature, high-rate and durable solid-state sodium-ion battery based on polymer electrolyte and Prussian blue cathode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(5): 1903351-1903358.
- [21] CHEN S, FENG F, YIN Y, et al. Plastic crystal polymer electrolytes containing boron based anion acceptors for room temperature all-solid-state sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22: 57-65.
- [22] GAO H, GUO B, SONG J, et al. A composite gel-polymer/glass-fiber electrolyte for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(9): 1402235-1402242.
- [23] ZHU Y, YANG Y, FU L, et al. A porous gel-type composite membrane reinforced by nonwoven: Promising polymer electrolyte with high performance for sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 224: 405-411.
- [24] LONCHAKOVA O, SEMENIKHIN O, ZAKHARKIN M, et al. Efficient gel-polymer electrolyte for sodium-ion batteries based on poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate)[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: doi: 10.1016/j.electacta.2019.135512.
- [25] KIM J I, CHOI Y, CHUNG K Y, et al. A structurable gel-polymer electrolyte for sodium ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(34): 1701768-1701774.
- [26] LI H, DING Y, HA H, et al. An all-stretchable-component sodium-ion full battery[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1700898-1700904.
- [27] GUO J Z, YANG A B, GU Z Y, et al. Quasi-solid-state sodium-ion full battery with high-power/energy densities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(21): 17903-17910.
- [28] KIM J I, CHUNG K Y, PARK J H. Design of a porous gel polymer electrolyte for sodium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 566: 122-128.
- [29] BELLA F, COL F, NAIR J R, et al. Photopolymer electrolytes for sustainable, upscalable, safe, and ambient-temperature sodium-ion secondary batteries[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(21): 3668-3676.
- [30] COL F, BELLA F, NAIR J R, et al. Light-cured polymer electrolytes for safe, low-cost and sustainable sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 293-302.
- [31] GAO H, ZHOU W, PARK K, et al. A sodium-ion battery with a low-

- cost cross-linked gel-polymer electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(18): 1600467-1600474.
- [32] MANUEL J, ZHAO X, CHO K K, et al. Ultralong life organic sodium ion batteries using a polyimide/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite and gel polymer electrolyte[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8159-8166.
- [33] CAO C, LIU W, TAN L, et al. Sodium-ion batteries using ion exchange membranes as electrolytes and separators[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(100): 11740-11742.
- [34] HOU H, XU Q, PANG Y, et al. Efficient storing energy harvested by triboelectric nanogenerators using a safe and durable all-solid-state sodium-ion battery[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(8): 1700072-1700076.
- [35] PAN Q, LI Z, ZHANG W, et al. Single ion conducting sodium ion batteries enabled by a sodium ion exchanged poly [bis (4-carbonyl benzene sulfonyl) imide-co-2, 5-diamino benzenesulfonic acid] polymer electrolyte[J]. *Solid State Ionics*, 2017, 300: 60-66.
- [36] WANG P, ZHANG H, CHAI J, et al. A novel single-ion conducting gel polymer electrolyte based on polymeric sodium tartaric acid borate for elevated-temperature sodium metal batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 337: 140-146.
- [37] ZHANG J, WEN H, YUE L, et al. In situ formation of polysulfonamide supported poly (ethylene glycol) divinyl ether based polymer electrolyte toward monolithic sodium ion batteries[J]. *Small*, 2017, 13(2): 1601530-1601540.
- [38] YANG J, ZHANG M, CHEN Z, et al. Flame-retardant quasi-solid polymer electrolyte enabling sodium metal batteries with highly safe characteristic and superior cycling stability[J]. *Nano Research*, 2019, 12 (9): 2230-2237.
- [39] SAROJA A P V K, ARUNKUMAR R, MOHARANA B C, et al. Design of porous calcium phosphate based gel polymer electrolyte for quasi-solid state sodium ion battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 859: doi: 10.1016/j.jelechem.2020.113864.
- [40] ZHOU D, LIU R, ZHANG J, et al. In situ synthesis of hierarchical poly (ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 45-54.
- [41] DE ANASTRO A F, LAGO N, BERLANGA C, et al. Poly(ionic liquid) iongel membranes for all solid-state rechargeable sodium battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 435-441.
- [42] ZHONG L, LU Y, LI H, et al. High-performance aqueous sodium-ion batteries with hydrogel electrolyte and alloxazine/CMK-3 anode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6): 7761-7768.