



氟代酰胺 FDMA 改性聚合物电解质提升钠离子电池正极界面稳定性

孙德兴¹, 黄小荣¹, 刘泽槐¹, 秦啸天²

(¹广东电网有限责任公司东莞供电局, 广东 东莞 523000; ²广东新型储能国家研究院有限公司, 广东 广州 510000)

摘 要: 聚合物固态电解质兼具安全性与良好机械柔性, 是发展高安全钠离子电池的重要材料。然而, 传统聚偏氟乙烯 (PVDF) 基聚合物电解质仍存在室温离子电导率偏低、与层状氧化物正极界面电化学稳定性不足等问题, 限制了其在长寿命钠离子电池中的应用。针对上述问题, 本工作将 2,2,2-三氟-N,N-二甲ethyl 酰胺 (FDMA) 作为功能性添加剂引入 PVDF-双三氟甲基磺酰亚胺钠 (NaTFSI) 电解质中, 构建兼具较高离子传输能力和正极界面稳定性的复合聚合物电解质。结果表明, FDMA 中的羰基氧可与 Na⁺ 发生配位作用, 削弱 Na⁺ 与 TFSI⁻ 之间的相互作用, 促进 NaTFSI 解离, 使电解质的室温离子电导率达到 2.62 mS/cm。密度泛函理论计算表明, FDMA 具有较低的最高占据分子轨道能级, 有利于提高电解质的氧化稳定性。将 PVDF-NaTFSI-FDMA 电解质匹配 O3 型钠离子正极材料并组装全电池后, FDMA 通过调控正极-电解质界面化学反应, 促进形成富 NaF 的正极电解质界面 (CEI) 层, 抑制正极与电解质的持续副反应, 减缓正极结构退化。采用该电解质组装的 NaCu_{0.12}Fe_{0.22}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O₂||Na 电池在 2.0~4.0 V 电压和 1 C 倍率下循环 600 次后, 容量保持率为 85.5%。本研究表明, FDMA 可实现 PVDF 基聚合物电解质的离子传输行为和正极-电解质界面稳定性调控, 为构建高安全性、长循环寿命的钠离子聚合物固态电池提供了实验依据。

关键词: 钠离子电池; 聚合物电解质; 正极电解质界面层; 循环稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0557

中图分类号: TM 912; TB 3

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 10-3860-11

Enhancing cathode interface stability in sodium-ion batteries via fluorinated amide fdma-modified polymer electrolyte

SUN Dexing¹, HUANG Xiaorong¹, LIU Zehuai¹, QIN Xiaotian²

(¹Dongguan Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Dongguan 523000, Guangdong, China; ²National Institute of Guangdong Advanced Energy Storage Co., Ltd., Guangzhou 510000, Guangdong, China)

Abstract: Polymer electrolytes are inherent safe and mechanically flexible, making them promising candidates for high-safety sodium-ion batteries. However, conventional poly (vinylidene fluoride) (PVDF)-based polymer electrolytes typically exhibit low room-temperature ionic conductivity and insufficient electrochemical stability at interfaces with layered oxide cathodes, limiting their application in long-life sodium-ion batteries. To address these issues, 2,

收稿日期: 2026-06-27; 修改稿日期: 2026-07-22。

基金项目: 南方电网科技项目 [031900KC24040028 (GDKJXM20240438)]。

第一作者: 孙德兴 (1981—), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向为高电压技术, E-mail: sundexing@139.com; 通信作者: 黄小荣, 高级工程师, 研究方向为储能与低压直流, E-mail: 706360854@qq.com; 秦啸天, 助理研究员, 研究方向为电池储能系统安全防控与集成控制, E-mail: qinxiaotian@naesic.com。

引用本文: 孙德兴, 黄小荣, 刘泽槐, 等. 氟代酰胺 FDMA 改性聚合物电解质提升钠离子电池正极界面稳定性[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(10): 3860-3870.

Citation: SUN Dexing, HUANG Xiaorong, LIU Zehuai, et al. Enhancing cathode interface stability in sodium-ion batteries via fluorinated amide fdma-modified polymer electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(10): 3860-3870.

2, 2-trifluoro-*N,N*-dimethylacetamide (FDMA) was introduced as a functional additive into a PVDF-NaTFSI electrolyte, yielding a composite polymer electrolyte with enhanced ionic conductivity and interfacial stability. The carbonyl oxygen in FDMA coordinates with Na^+ , thereby weakening the interaction between Na^+ and TFSI and promoting NaTFSI dissociation. Consequently, the composite electrolyte achieves a room-temperature ionic conductivity of 2.62 mS/cm. Density functional theory calculations reveal that FDMA has a low highest occupied molecular orbital energy level, which contributes to the improved oxidative stability of the composite electrolyte. When coupled with O3-type sodium-ion cathode materials in full cells, the PVDF-NaTFSI-FDMA electrolyte enables FDMA-mediated regulation of cathode/electrolyte interfacial chemistry, promoting the formation of a NaF-rich CEI layer. This robust interphase effectively suppresses continuous parasitic reactions between the cathode and electrolyte, thereby mitigating structural degradation of the cathode during cycling. The $\text{NaCu}_{0.12}\text{Fe}_{0.22}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2\|\text{Na}$ cell using the FDMA-modified electrolyte retains 85.5% of its capacity after 600 cycles at 1 C within a voltage range of 2.0–4.0 V. These results demonstrate that FDMA can simultaneously improve ion transport in PVDF-based polymer electrolytes and stabilize the cathode-electrolyte interface, providing an experimental basis for developing safe and long-life sodium-ion batteries based on solid polymer electrolytes.

Keywords: sodium-ion batteries; polymer electrolyte; cathode – electrolyte interlayer; cycling stability

随着社会对清洁能源需求的日益增长, 开发兼具高性能、低成本和高安全性的大规模储能技术具有重要意义。锂离子电池目前已广泛应用于便携式电子设备、电动汽车及储能领域, 但锂资源分布不均、原料价格波动大等因素在一定程度上制约了其在大规模储能场景中的进一步应用。相比之下, 钠资源储量丰富、分布广泛且成本较低, 使钠离子电池成为大规模储能领域的重要候选技术之一^[1-3]。在众多钠离子电池正极材料中, 无钴 O3/P2 型层状过渡金属氧化物-钠铜铁镍锰氧化物 ($\text{Na}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_z\text{Ni}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$, NCFMN), 因其在常规工作电压范围内具有较高的可逆容量和较低的原料成本, 受到学术界和产业界的广泛关注^[4-5]。然而, 这类材料在实际循环中会发生严重的不可逆相变、晶格体积变化以及过渡金属离子溶出等现象, 显著影响电池循环稳定性^[6-10]。此外, 传统有机液态电解液还存在易燃和泄漏等安全风险, 限制了其在大规模储能系统中的应用。

为提高电池安全性并改善正极界面稳定性, 采用固态或凝胶聚合物电解质替代传统液态电解液被认为是一种具有应用前景的技术路线^[11]。在众多聚合物基体中, 聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有较高的介电常数、良好的力学性能及较宽的电化学窗口而受到广泛关注^[12]。然而, PVDF 在室温下结晶度高,

聚合物链段运动受到限制, 导致 PVDF 基电解质在室温下的离子电导率通常较低, 难以满足电池实际运行需求。引入小分子增塑剂是提升 PVDF 基电解质离子传输性能的有效方法之一^[13-14]。增塑剂能削弱聚合物链间作用力, 降低聚合物结晶度并提高无定形相比比例, 从而增强链段运动并促进 Na^+ 传输^[15]。然而, 传统碳酸酯类或醚类增塑剂的抗氧化稳定性相对有限, 在较高电位下可能发生氧化分解, 形成不稳定的界面副产物, 进而加剧正极-电解质界面副反应和电池容量衰减^[16]。因此, 开发兼具良好塑化能力和氧化稳定性的功能化增塑剂, 是提升 PVDF 基聚合物电解质性能的关键。

近年来, 氟代有机分子因其特殊的电子结构和化学特性, 在高电压电解质研究中受到广泛关注。氟原子的强吸电子效应可降低有机分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级, 从而提高氧化稳定性; 与此同时, 部分含氟分子可参与电极界面反应, 并促进形成富含无机氟化物 (如 NaF) 的界面层^[17]。其中, 氟代酰胺类化合物通常兼具较高的介电常数、较强的盐解离能力和良好的电化学稳定性, 在高电压电解质体系中具有较大的应用潜力。Bryantsev 等^[18]和 Yoo 等^[19]的研究表明, 氟代酰胺分子能够调控电极-电解质界面反应, 促进含 LiF 的界面层形

成,从而改善电解质与金属锂之间的界面相容性。近期相关研究还显示,在钠硫电池体系中,原位形成的富NaF界面层能够在一定程度上抑制电解质的持续分解及高电位条件下的正极界面退化^[20]。上述研究表明,将氟代酰胺引入聚合物电解质,有望通过调控电解质溶剂化结构和界面反应过程,协同提高电解质的离子传输速率及正极界面稳定性。

基于此,本工作提出将FDMA作为功能性增塑剂引入PVDF-双三氟甲基磺酰亚胺钠(NaTFSI)聚合物电解质,并将其应用于NCFMN层状氧化物正极体系。本工作系统研究了FDMA对聚合物电解质物理化学性质、离子传输行为及电化学稳定性的影响,并重点分析了其对正极界面化学稳定性的调控作用。结果表明,FDMA的引入能够改善PVDF-NaTFSI电解质的离子传输性能,并促进正极表面形成富NaF的正极电解质界面(CEI)层。该界面层可有效减轻正极与电解质之间的持续副反应,并抑制正极结构退化,从而提高NCFMN||Na电池在2.0~4.0 V电压下的循环稳定性。本研究为构建兼具较高离子电导率、良好氧化稳定性和界面调控能力的钠离子电池聚合物电解质提供了新的设计思路。

1 实验方法

1.1 电解质膜制备

采用溶液浇铸法制备PVDF基固态电解质膜。首先,将PVDF粉末(东阳光,>99%)在使用前于80℃下干燥24 h,以去除残余水分。在充满氩气的手套箱内,称取1 g聚偏氟乙烯和1 g双(三氟甲基磺酰)亚胺钠(科路得,>99%),将其溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂(阿拉丁,>99%),并在60℃下搅拌12 h,得到均匀分散体。然后,将形成的溶液缓慢均匀倒入一定大小的聚四氟乙烯(PTFE)板上,随后放入真空烘箱中,在60℃下真空干燥24 h,以除去溶剂。干燥完成后,转移至水氧体积分数均低于10⁻⁸的手套箱中,并裁成直径为16.2 mm的圆片,所得未添加增塑剂的PVDF-NaTFSI电解质记为NP。

根据FDMA与NP电解质中NaTFSI的摩尔比,将一定量的2,2,2-三氟-N,N-二甲基乙酰胺(阿拉丁,≥95%)滴加至NP电解质中,并在60℃加热2 h以完全反应,使FDMA充分浸润电解质膜并达到平衡。所得电解质记为NFx,其中x表示FDMA

与NaTFSI的摩尔比。用碳酸二甲酯(DMC)作为增塑剂并按照相同方法制备的对照电解质记为ND。

1.2 材料表征

使用布鲁克公司的D8 ADVANCE型X射线衍射仪对样品进行X射线衍射(XRD)分析,以铜为靶材,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描范围(2θ)为5°~80°。使用布鲁克公司的BRUKER INVENIOR型傅里叶变换红外光谱(FTIR)对样品在4000~400 cm⁻¹的信息进行了表征。使用高分辨场发射扫描电子显微镜(Tescan MAGNA)对在1C倍率下循环200圈后的NCFMN||Na电池的正极的形貌和微观结构进行了表征。使用岛津公司的Kratos Supra+型光谱仪获得样品X射线光电子能谱(XPS),对循环后的NCFMN正极表面进行XPS表征。使用日本电子公司的JEM-F200型200 kV冷场发射透射电子显微镜对循环后的正极活性物质进行了表征。

1.3 电化学表征

1.3.1 离子电导率

采用交流阻抗法测定聚合物电解质的离子电导率。将制备的电解质膜置于两片不锈钢电极之间,组装不锈钢|电解质|不锈钢阻挡型对称电池。采用电化学工作站测量电池在不同温度下的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。测试频率为100 mHz~8 MHz。

离子电导率按照式(1)计算。

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (1)$$

式中, σ 为离子电导率,S/cm; L 为电解质厚度,cm; R_b 为电解质体电阻, Ω ; S 为电极有效面积,cm²。

1.3.2 钠离子迁移数

以金属钠为两侧电极组装Na|电解质|Na对称电池。首先,测量极化前的电化学阻抗谱,获得初始界面电阻(R_0);随后在电池两端施加10 mV的直流极化电压 ΔV ,并记录初始极化电流(I_0)。当极化电流趋于稳定后,记录稳态电流(I_s)。本实验的极化时间为5000 s。极化结束后再次测量电化学阻抗谱,获得极化后的界面电阻(R_s)。根据Bruce-Vincent方程计算钠离子迁移数(Na^+ transference number, t_{Na^+}),即式(2)。

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

式中, I_0 和 I_s 分别为初始和稳态电流; R_0 和 R_s 分别为极化前后的界面阻抗。

1.3.3 电化学稳定窗口

利用线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry, LSV) 对电解质膜的电化学稳定窗口 (electrochemical stability window, ESW) 进行分析。以不锈钢为工作电极、金属钠为对电极和参比电极, 组装不锈钢|电解质||Na 电池。采用电化学工作站测试不同电解质的 LSV 曲线, 电压由开路电压扫描至 6.0 V (vs. Na/Na⁺), 扫描速率为 0.1 mV/s。

1.4 电池的组装与性能测试

1.4.1 正极极片制备

采用流延涂覆法制备正极极片。将正极材料 NCFMN、导电炭黑 (Super P) 和黏结剂 (PVDF) 在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中按照质量比 8:1:1 混合, 使用研钵手磨 60 min 得到均匀的正极浆料。将所得浆料均匀涂覆于擦净且平整的铝箔上, 然后将其放置于 80℃ 真空干燥箱中, 干燥 24 h 充分去除溶剂。烘干后裁剪成直径为 9 mm 的正极圆片, 放入手套箱中备用。

1.4.2 NCFMN||Na 电池的组装与性能测试

1.4.1 节制备的 NCFMN 正极的活性材料质量分数为 2.1~2.3 mg/cm²。在充满氩气的手套箱 (水氧体积分数低于 10⁻⁸) 中完成电池的装配。使用 Na 金属负极, ND、NF3 电解质和 NCFMN 正极组装 CR2025 型纽扣电池。NCFMN||Na 电池的测试电压为 2.0~4.0 V, 标称比容量设置为 150 mAh/g。所有电池的循环和倍率性能测试均在 LAND CT3002A 系统上进行, 测试温度为 30℃。

1.5 计算模拟

所有计算均采用 Gaussian 16 程序完成, 在 B3LYP/6-311+G(d,p) 理论水平下对相关小分子进行气相几何结构优化, 并在相同理论水平下开展振动频率计算。所有优化构型均未出现虚频, 说明所得结构为势能面上的稳定极小值。在此基础上提取各分子的最高占据分子轨道能级, 用于比较其本征氧化稳定性^[21]。

2 结果与讨论

2.1 FDMA 与 PVDF-NaTFSI 的相互作用及离子传输性能

为揭示 FDMA 对 PVDF-NaTFSI 聚合物电解质

局域配位结构和离子传输行为的影响, 制备了不同 FDMA 与 NaTFSI 摩尔比的 NFx 系列电解质, 并对其结构特征与电化学性能进行了分析。图 1(a) 为不同 NFx 电解质膜的 FTIR 谱图, 结果表明 FDMA 在约 1650 cm⁻¹ 处出现 C=O 伸缩振动特征峰。引入 NaTFSI 后, 该特征峰发生红移并明显展宽, 表明 FDMA 分子中的羰基氧参与了 Na⁺ 的配位过程。与此同时, 在 800~700 cm⁻¹ 处的 TFSI 特征振动区域内, NaTFSI 位于约 740 cm⁻¹ 处的吸收峰在与 FDMA 复合后发生偏移和展宽[图 1(b)]。上述变化说明, FDMA 的引入改变了 Na⁺ 周围的局域配位环境, 并削弱了 Na⁺ 与 TFSI 之间的相互作用, 从而有利于 NaTFSI 的解离。

离子电导率随温度变化的测试[图 1(c)、(d)]表明, 所有电解质的离子传导均遵循 Arrhenius 行为, 且 FDMA 的引入显著提升了整体电导率。经 Arrhenius 方程拟合, NF0.5、NF1、NF2、NF3、NF4 和 NF5 电解质的活化能分别为 0.453 eV、0.269 eV、0.179 eV、0.154 eV、0.141 eV 和 0.134 eV。其中, 随着 FDMA 含量增加, 电解质离子迁移活化能逐渐降低。该变化可能归因于 FDMA 促进钠盐解离、提高体系无定形相比比例以及增强聚合物链段运动。然而, FDMA 含量的增加也会影响聚合物膜的成膜状态和结构稳定性。图 S1 为不同 FDMA 含量电解质膜的光学照片。结果表明, 当 FDMA 含量较低时, NF0.5、NF1 和 NF2 电解质膜表面存在未充分润湿区域, 膜体相对较硬且均匀性不足, 可能不利于电解质与电极之间形成充分、均匀的界面接触。NF3 电解质膜表面较为均匀, 能够保持完整的膜结构, 并表现出较好的柔韧性和润湿状态, 同时离子电导率达到 2.62 mS/cm, 这表明 NF3 体系有利于改善电极/电解质界面接触并构建连续的离子传输路径。NF4、NF5 电解质膜明显软化, 表面出现液态组分析出的现象, 表明过量 FDMA 可能削弱 PVDF 骨架对电解质膜的支撑作用, 使其结构稳定性下降。尽管 NF4 和 NF5 具有相对较低的离子迁移活化能, 但其结构完整性不及 NF3, 可能不利于电池装配及长期循环过程中的结构稳定性。综合考虑离子传输性能及膜表面状态, NF3 在离子传输能力与结构稳定性之间表现出较为合理的平衡。因此, 本研究选择 NF3 作为优化配比, 并用于后续电化学性能及界面表征。

XRD结果进一步揭示了FDMA对PVDF结构的影响。如图1(e)所示, NP电解质膜在约 17° 附近呈现出 α -PVDF的特征衍射峰,表明膜内仍存在一定程度的有序链段排列。在加入FDMA后, PVDF的特征衍射峰强度显著降低,说明FDMA能够有效削弱PVDF分子链之间的相互作用,降低聚合物结

晶度。此外, NF3电解质的 Na^+ 迁移数达到0.48 [图1(f)],表明 Na^+ 对总离子电导率的贡献得到有效提升。综合FTIR、XRD及电化学测试结果可知, FDMA通过调控 Na^+ 的局域配位结构和PVDF分子链结构,促进NaTFSI解离与 Na^+ 迁移,从而显著改善PVDF-NaTFSI电解质的离子传输性能。

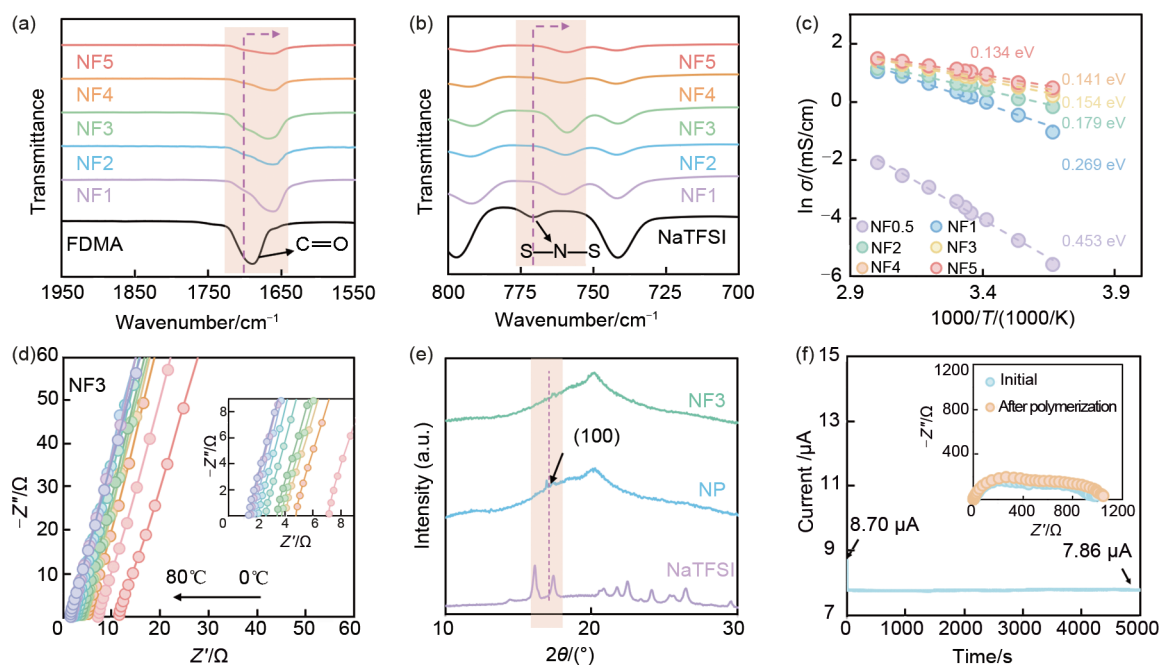


图1 FDMA与NaTFSI的相互作用及聚合物电解质的离子传输性能

(a) $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动区FTIR谱图; (b) TFSI $^-$ 特征振动区FTIR谱图; (c) 离子电导率-温度Arrhenius曲线; (d) NF3电解质在 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 的Nyquist图谱; (e) NF3和NP电解质的XRD图; (f) NF3电解质的钠离子迁移数

Fig. 1 Interaction between FDMA and NaTFSI and ion transport properties of the polymer electrolytes (a) FTIR spectra in the $\text{C}=\text{O}$ stretching vibration region, (b) FTIR spectra in the TFSI $^-$ characteristic vibration region, (c) Arrhenius plots of ionic conductivity versus temperature, (d) Nyquist plots of the NF3 electrolyte at $0\sim 80^\circ\text{C}$, (e) XRD pattern of NF3 and NP electrolytes, (f) Na^+ transference number of the NF3 electrolyte

2.2 电解质的电化学稳定性

为分析FDMA对电解质氧化稳定性的影响, 采用密度泛函理论(DFT)计算对不同电解质组分的前线分子轨道能级及静电势分布进行了比较。如图2(a)所示, 与传统极性溶剂相比, FDMA具有更低的最高占据分子轨道(HOMO)能级, 表明其电子失去倾向较弱, 理论上具有较高的抗氧化稳定性。该特征主要与FDMA分子中三氟甲基($-\text{CF}_3$)的强吸电子效应有关, 其能够降低分子体系的电子云密度, 从而提高分子的氧化稳定性^[22]。FDMA的静电势(ESP)分布进一步反映了其表面电荷特征。负静电势主要分布于羰基氧附近, 表明该位点具有较强的电子供体特性, 可作为与 Na^+ 发生配位

作用的主要活性位点^[23-24]。该电子结构特征与前述FTIR结果相一致, 证实了FDMA能够参与 Na^+ 局域配位环境的构建。

LSV测试结果进一步验证了FDMA对电解质抗氧化稳定性的改善作用。如图2(b)所示, 引入FDMA后, 聚合物电解质的氧化起始电位提高至 4.5 V (vs. Na/Na^+ 以上), 表明其在较高电位下具有更好的抗氧化能力。该结果与FDMA较低的HOMO能级相吻合, 说明三氟甲基对分子电子结构的调控有助于拓宽PVDF-NaTFSI电解质的电化学稳定范围。

此外, 通过静态浸泡实验对FDMA与金属钠的初步化学相容性进行了评估。如图2(c)所示, 金属

钠片在 FDMA 中浸泡 14 天后, 表面仍保持较明显的金属光泽, 未观察到显著腐蚀或大量可见副产

物。该现象表明 FDMA 与金属钠之间未发生明显的剧烈副反应, 具有良好化学相容性。

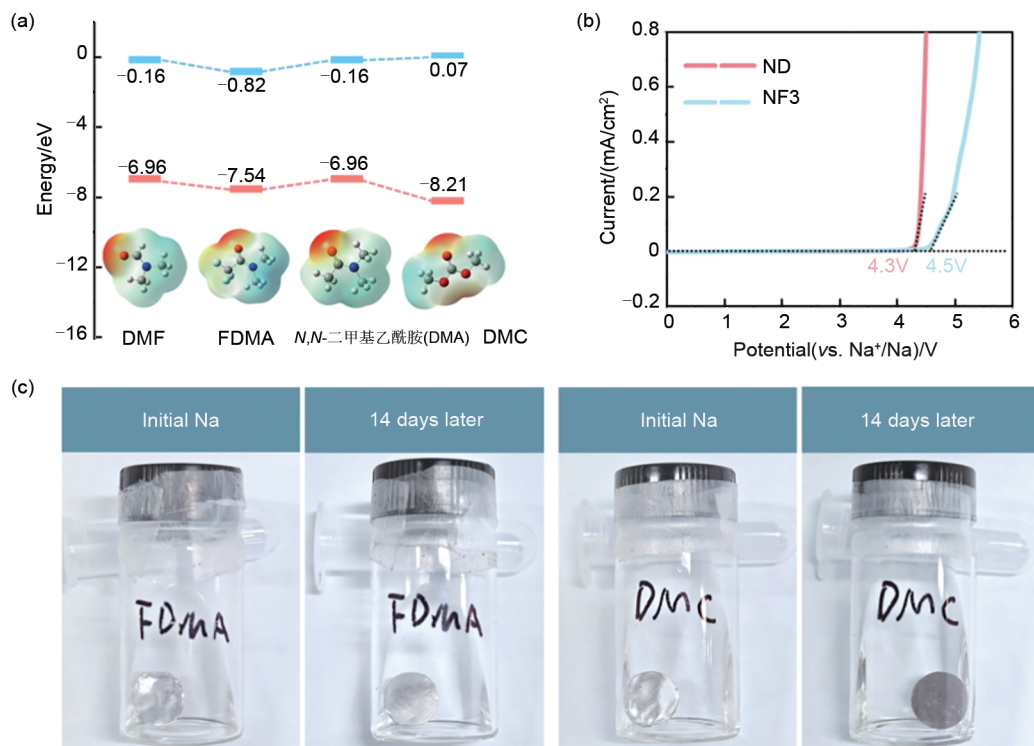


图2 FDMA基聚合物电解质的氧化稳定性及与钠金属负极的兼容性

(a) FDMA与传统溶剂的HOMO能级对比及静电势分布图; (b) 聚合物电解质的线性扫描伏安曲线; (c) 钠金属片在FDMA及DMC中浸泡14天前后的表面光学照片

Fig. 2 Oxidation stability of the FDMA-based polymer electrolyte and its compatibility with sodium metal anode (a) comparison of HOMO energy levels and electrostatic potential (ESP) distributions of FDMA and conventional solvent, (b) linear sweep voltammetry (LSV) curves of the polymer electrolytes, (c) optical photographs of sodium metal foils before and after immersion in FDMA and DMC for 14 days

2.3 NCFMN 钠金属电池性能

以NCFMN为正极、金属钠为负极组装钠离子电池, 以评价NF3电解质与NCFMN正极的电化学适配性。如图3(a)、(b)所示, 采用NF3电解质的NCFMN||Na电池在0.2 C、0.5 C、1 C、2 C和3 C倍率下的放电比容量分别为125.0 mAh/g、115.6 mAh/g、104.1 mAh/g、84.2 mAh/g和66.1 mAh/g, 表现出较好的倍率性能。该电池在室温和1C倍率下循环600圈后比容量仍保持在91.2 mAh/g, 对应容量保持率为85.5%, 平均库仑效率高于99.9%[图3(c)]。上述结果表明, 采用NF3电解质的NCFMN||Na电池具有较好的倍率性能和长循环稳定性, 在长期循环过程中能够维持较高的可逆容量和库仑效率。

2.4 NCFMN 正极形貌与结构

为分析FDMA对循环过程中NCFMN正极形貌

及晶体结构演化的影响, 对采用不同电解质循环后的正极进行了SEM和XRD表征。如图4(a)、(b)所示, 采用ND电解质膜循环后的NCFMN颗粒表面出现明显裂纹, 部分区域呈现颗粒破损特征, 表明在反复Na⁺嵌入/脱出过程中正极颗粒发生了显著机械损伤。相比之下, 采用NF3电解质膜循环后的NCFMN颗粒仍保持相对完整的形貌, 未观察到明显的裂纹及颗粒粉化现象[图4(c)、(d)]。上述结果表明, NF3电解质有助于减缓NCFMN正极在长期循环过程中的形貌劣化, 维持颗粒的结构完整性^[25]。

循环后正极的XRD结果进一步揭示了不同电解质体系中NCFMN晶体结构的演化差异。如图4(e)所示, 采用ND电解质膜循环后, NCFMN的(003)晶面衍射峰明显减弱并向低角度方向偏移, 表明层间距及局域晶格结构发生了显著变化。同

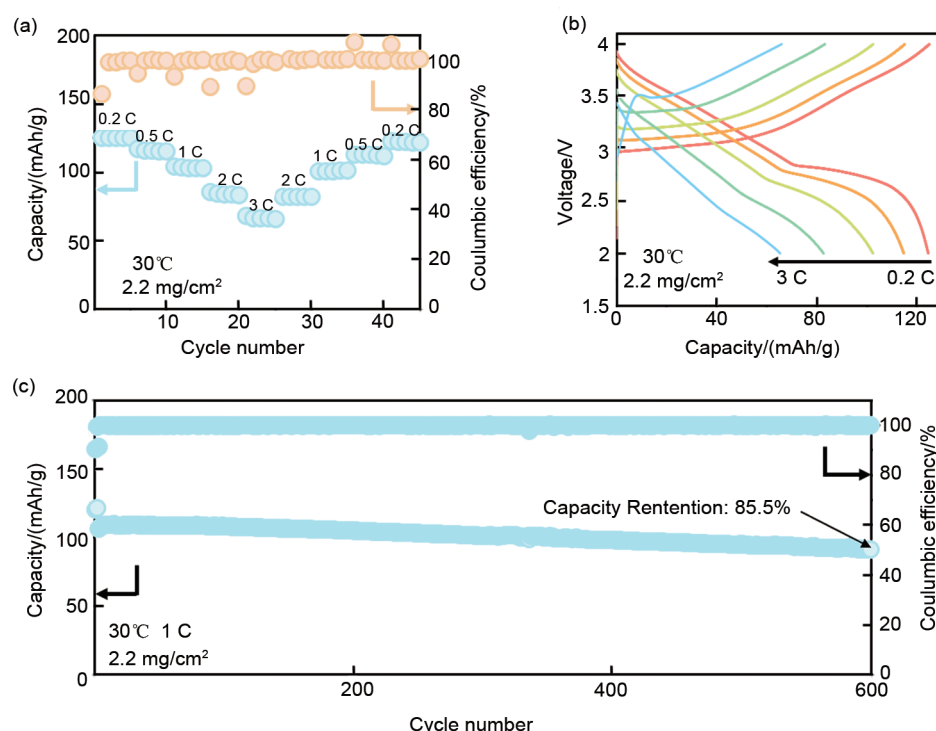


图3 NF3电解质匹配NCFMN正极的电化学性能

(a) 倍率性能; (b) 不同倍率下的充放电曲线; (c) 1C倍率下的长循环性能及库仑效率

Fig. 3 Electrochemical performance of NCFMN cathode paired with NF3 electrolyte (a) rate performance, (b) charge-discharge curves at various rates, (c) long-term cycling performance and coulombic efficiency at 1C rate

时, 衍射图谱中出现O'3和P3相的特征峰, 说明循环过程中伴随过渡金属氧化物层的滑移及相结构转变。相比之下, 采用NF3电解质循环后的NCFMN仍表现为初始层状结构, 主要衍射峰仅发

生轻微偏移, 且未观察到显著的杂相峰。该结果表明, NF3电解质能够有效抑制循环过程中的正极晶体结构层间滑移和不可逆相变, 减缓NCFMN正极的晶格结构退化, 从而提高其循环结构稳定性^[26]。

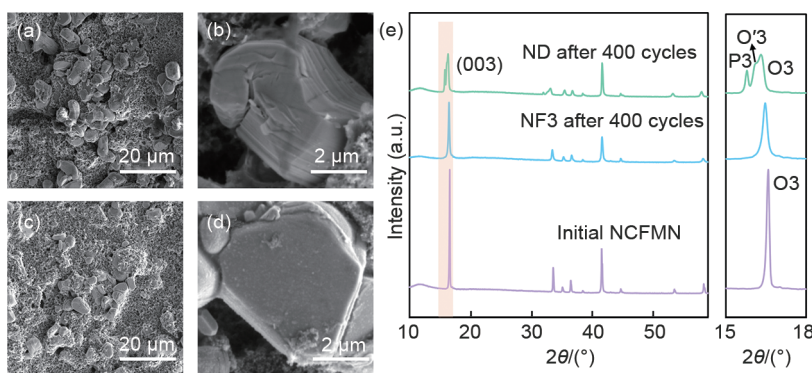


图4 循环后NCFMN正极的形貌与结构表征

(a)、(b) ND体系循环后正极的SEM图像; (c)、(d) NF3体系循环后正极的SEM图像; (e) ND与NF3体系循环后NCFMN正极的XRD谱图对比

Fig. 4 Morphological and structural characterization of NCFMN cathodes after cycling (a), (b) SEM images of cathode cycled with DMC-based electrolyte, (c), (d) SEM images of cathode cycled with NF3 electrolyte, (e) XRD patterns comparison of NCFMN cathodes cycled with ND and NF3 electrolytes

2.5 正极/电解质界面相的研究

为揭示FDMA对NCFMN正极界面化学性质的

调控作用, 采用XPS分析不同电解质体系中循环后正极表面CEI层的化学组成及其演化过程。所有

XPS 谱图均以 C 1s 中位于 284.8 eV 处的 C—C 峰进行结合能校正[图 5(a)]。如图 5(b)所示, NF3 电解质膜的电池在循环 1 圈后, 在正极表面的 F 1s 谱中观察到 NaF 信号, 表明电解质中含氟组分在首次循环过程中在正极表面化学分解, 形成含 NaF 的 CEI 层。随着循环圈数增加至 50 圈和 200 圈, 正极表面 NaF

信号峰占比逐渐提高, 而 C—F 信号峰逐渐减弱, 表明循环过程中电解质含氟组分持续在正极表面发生化学分解。相比之下, ND 电解质膜的电池在循环相同圈数后, 其正极表面 NaF 含量显著低于 NF3 电解质体系, 表明 FDMA 有利于电解质中含氟组分在正极表面的分解, 促进形成富 NaF 的 CEI 层^[27]。

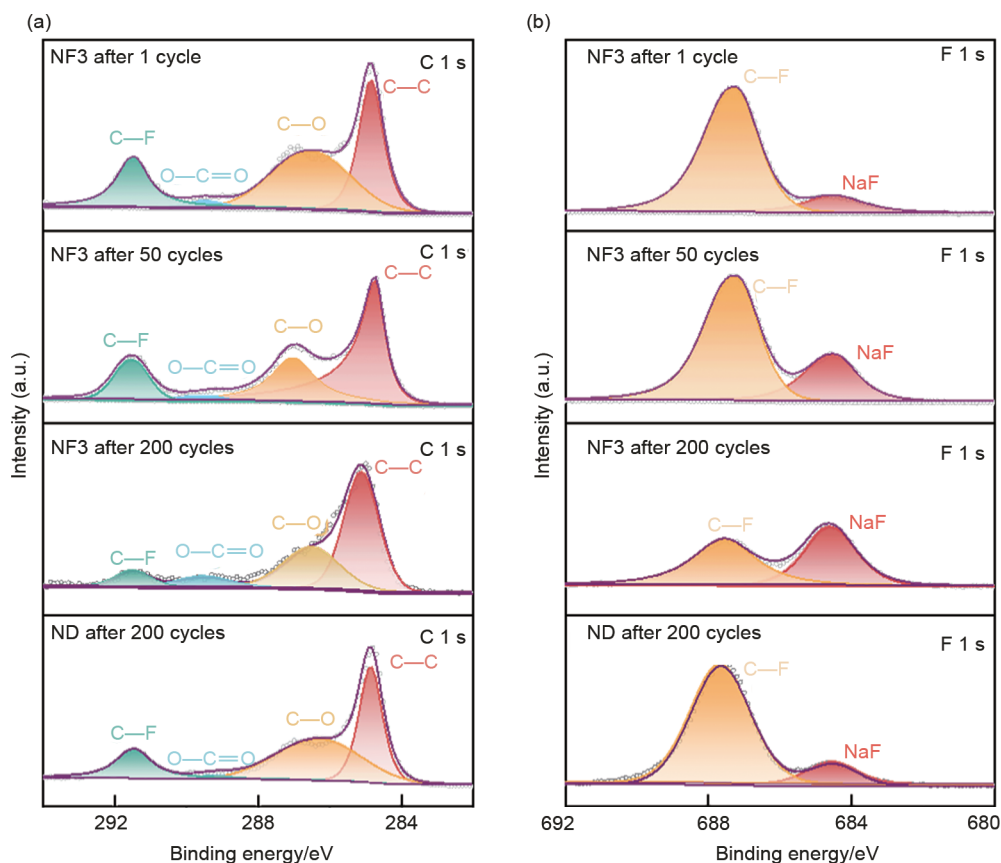


图 5 NF3 与 ND 体系循环后正极 XPS 图谱 (a) C 1s XPS 谱图; (b) F 1s XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of the cathode after cycling in the NF3 and ND system (a) C 1s XPS spectra, (b) F 1s XPS spectra

图 6(a)为 NF3 体系中循环后的 NCFMN 颗粒的 HRTEM 图。结果表明, NCFMN 颗粒表面形成了连续、均匀的 CEI 层, 其厚度约为 7.9 nm。而在未添加 FDMA 的 ND 对比样中, 正极表面形成的 CEI 层明显增厚, 厚度约为 13.5 nm, 且存在局部厚度波动大和分布不均现象[图 6(b)]。上述结果表明, FDMA 的引入有助于调控正极界面反应, 减缓电解质在正极表面的持续分解, 从而形成相对薄且均匀的 CEI 层。此外, 对正极颗粒晶格区域进行快速傅里叶变换 (FFT) 分析, NF3 体系循环后的正极仍呈现与层状结构相对应的衍射斑点, 表明 NCFMN 在循环过程中保持稳定的层状结构。相比之下, 未

添加 FDMA 的 ND 对比样除出现层状结构衍射斑点外, 还出现了明显的岩盐相特征衍射斑点, 说明正极在循环过程中发生了由层状结构向岩盐相的不可逆结构转变。因此, FDMA 的引入有助于形成较薄、均匀的 CEI 层, 并减缓正极表面由层状结构向岩盐相的不可逆转变, 从而提高 NCFMN 正极的界面及结构稳定性。

为进一步分析 FDMA 在循环过程中的结构演化, 对不同循环状态下的 NF3 电解质进行了 FTIR 表征。如图 6(c)、(d)所示, 在循环后的 NF3 电解质在约 1690 cm^{-1} 处仍保留 FDMA 的 C=O 伸缩振动特征峰, 表明循环后 FDMA 稳定存在于电解质

中。此外,循环后NF3电解质膜在约 1840 cm^{-1} 附近出现新的吸收信号,且该信号随循环圈数增加逐渐增强。已有文献报道了在高电压下充放电循环后,电解质部分组分发生氧化分解,FTIR测试结果表明,在 1840 cm^{-1} 附近产生了类似的新羰基相关的吸收峰^[28-29]。因此,我们推断该吸收信号与高电压条件下部分FDMA氧化过程中生成的羰基类产物有关。此外,与循环前相比,循环后约 770 cm^{-1}

处TFSI的S—N—S特征振动峰略微向高波数方向偏移,而在后续循环过程中其峰位变化相对有限。这一现象表明,循环初始过程中 Na^+ 周围的局域配位环境发生了变化,但随着循环次数增加而趋于稳定。因此,循环过程中部分FDMA与TFSI⁻参与了正极界面反应,形成富含NaF的CEI层,而未参与反应的FDMA仍保留于电解质体相,并持续参与 Na^+ 配位结构的构建。

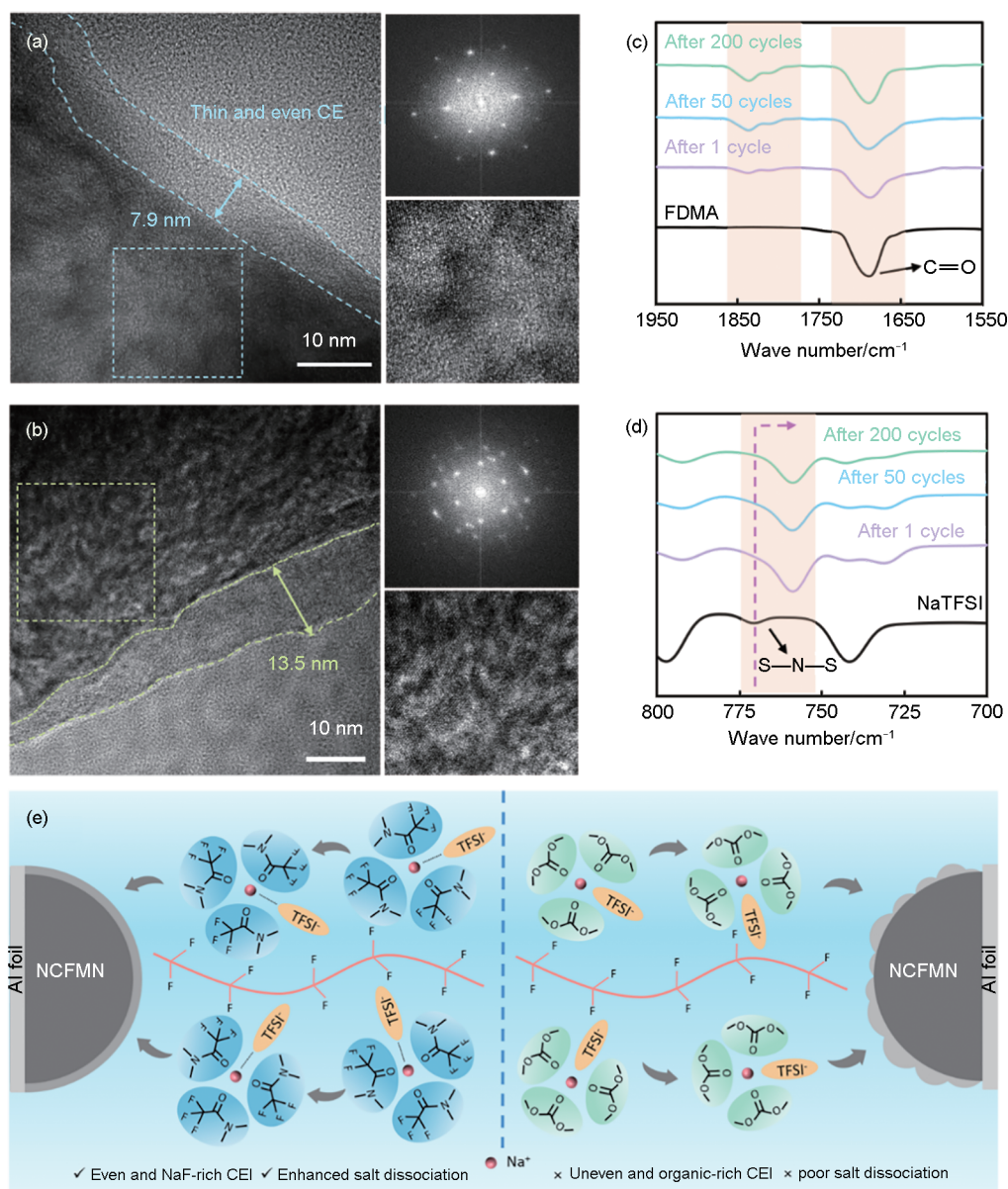


图6 (a) NF3体系循环后NCFMN正极TEM图; (b) ND体系循环后NCFMN正极TEM图; (c)、(d) NF3电解质循环后FTIR谱图; (e) FDMA在PVDF基电解质中的作用示意图

Fig. 6 (a) TEM images of NCFMN cathode after cycling in the NF3 system, (b) TEM images of NCFMN cathode after cycling in the ND system, (c) and (d) FTIR spectra of NF3 electrolyte after cycling, (e) Schematic of the role of FDMA in PVDF-based electrolytes

3 结 论

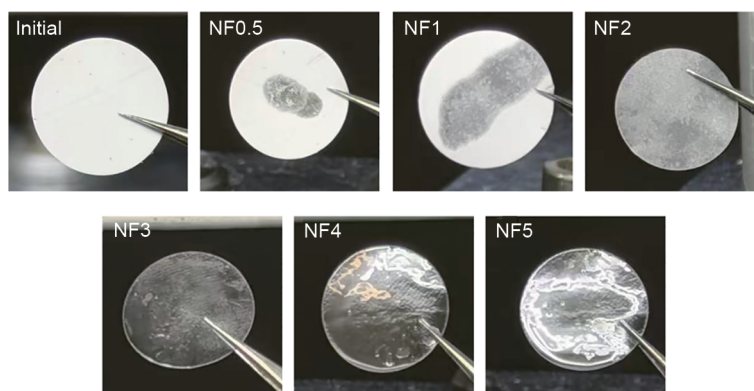
本工作构建了 FDMA 改性的 PVDF-NaTFSI 聚合物电解质, 并验证了 FDMA 在离子传输调控和正极界面稳定化方面的协同作用。在电解质内部, FDMA 分子中的羰基氧通过与 Na^+ 发生配位作用, 削弱 Na^+ 与 TFSI 之间的相互作用并促进钠盐解离, 使电解质的室温离子电导率达到 2.62 mS/cm , Na^+ 迁移数达到 0.48。在电池循环过程中, FDMA 参与正极界面反应, 促进 NCFMN 正极表面形成均匀、致密且富含 NaF 的 CEI 层。该界面层可减缓正极与电解质之间的持续副反应, 抑制正极晶格结构不可逆相变, 从而提高 NCFMN 正极的循环稳定性。采用该电解质组装的 NCFMN||Na 电池在 1 C 倍率下循环 600 圈后容量保持率为 85.5%。上述结果表明, 通过具有特定配位基团和具有界面成膜能力的功能性增塑剂调控聚合物电解质, 可实现电解质体相离子传输与电极界面稳定性的协同改善, 为高性能钠离子电池聚合物电解质的设计提供了实验依据。

参 考 文 献

- [1] SLATER M D, KIM D, LEE E, et al. Sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 947-958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
- [2] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Sodium-ion batteries: Present and future[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12): 3529-3614. DOI: 10.1039/c6cs00776g.
- [3] YABUUCHI N, KAJIYAMA M, IWATATE J, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 512-517. DOI: 10.1038/nmat3309.
- [4] PAN H L, HU Y S, CHEN L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8): 2338. DOI: 10.1039/c3ee40847g.
- [5] LIU Z B, WU J, ZENG J, et al. Co-free layered oxide cathode material with stable anionic redox reaction for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(29): 2301471. DOI: 10.1002/aenm.202301471.
- [6] JIAN Z C, GUO J X, LIU Y F, et al. Cation migration in layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: Fundamental failure mechanisms and practical modulation strategies[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(47): 19698-19728. DOI: 10.1039/d4sc05206d.
- [7] HONG N Y, LI J W, WANG H J, et al. Regulating phase transition and restraining Fe distortion at high potential window via rare earth metal incorporation on O3-type layered cathodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(37): 2402398. DOI: 10.1002/adfm.202402398.
- [8] ZHOU X, YANG C, LIU X W, et al. Inhibiting inter-layer gliding in transition metal layered oxides through interphase engineering for sodium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 6691. DOI: 10.1038/s41467-025-61065-w.
- [9] YU Y, MAO Q J, WONG D, et al. Ribbon-ordered superlattice enables reversible anion redox and stable high-voltage Na-ion battery cathodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(32): 22220-22235. DOI: 10.1021/jacs.4c02782.
- [10] WU Y R, DANG Y Z, XIAO Z, et al. Mg anti-site occupation suppresses Fe migration in O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes toward high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 83: 104736. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104736.
- [11] CHEN S M, WEN K H, FAN J T, et al. Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: From liquid to solid electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11631-11663. DOI: 10.1039/c8ta03358g.
- [12] XIAO Y H, WANG Y, BO S H, et al. Understanding interface stability in solid-state batteries[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(2): 105-126. DOI: 10.1038/s41578-019-0157-5.
- [13] ZHOU G M, LI F, CHENG H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1307-1338. DOI: 10.1039/c3ee43182g.
- [14] FRECH R, CHINTAPALLI S. Effect of propylene carbonate as a plasticizer in high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 85(1/2/3/4): 61-66. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00041-0.
- [15] ROZAIN C, MILLET P. Electrochemical characterization of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 131: 160-167. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.01.099.
- [16] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *ChemInform*, 2004, 35(50): 200450271. DOI: 10.1002/chin.200450271.
- [17] POCHE C, RAZZAQ A A, STUDER H, et al. Fluorinated high-voltage electrolytes to stabilize nickel-rich lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43648-43655. DOI: 10.1021/acsami.3c06586.
- [18] BRYANTSEV V S, GIORDANI V, WALKER W, et al. Investigation of fluorinated amides for solid-electrolyte interphase stabilization in Li-O₂ batteries using amide-based electrolytes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(23): 11977-11988. DOI: 10.1021/jp402844r.
- [19] YOO E, ZHOU H S. Enhanced cycle stability of rechargeable Li-O₂ batteries by the synergy effect of a LiF protective layer on the Li and DMTFA additive[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(25): 21307-21313. DOI: 10.1021/acsami.7b05466.
- [20] WU J R, TIAN Y, GAO Y F, et al. Rational electrolyte design toward cyclability remedy for room-temperature sodium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61

- (30): e202205416. DOI: 10.1002/anie.202205416.
- [21] LU T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 161(8): 082503. DOI: 10.1063/5.0216272.
- [22] ZHANG D C, LIU Y X, YANG S, et al. Inhibiting residual solvent induced side reactions in vinylidene fluoride-based polymer electrolytes enables ultra-stable solid-state lithium metal batteries [J]. Advanced Materials, 2024, 36(28): 2401549. DOI: 10.1002/adma.202401549.
- [23] WANG Q D, YAO Z P, ZHAO C L, et al. Interface chemistry of an amide electrolyte for highly reversible lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2020, 11: 4188. DOI: 10.1038/s41467-020-17976-x.
- [24] YANG K, MA J B, LI Y H, et al. Weak-interaction environment in a composite electrolyte enabling ultralong-cycling high-voltage solid-state lithium batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024: jacs.4c00976. DOI: 10.1021/jacs.4c00976.
- [25] FU F, LIU X, FU X G, et al. Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13: 2826. DOI: 10.1038/s41467-022-30113-0.
- [26] JOSHI A, BANO A, MAITI S, et al. Mitigating structural degradation in O3-layered sodium-ion cathodes: Insights from Mg doping in $\text{NaNi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ [J]. Advanced Energy Materials, 2026, 16(5): e03573. DOI: 10.1002/aenm.202503573.
- [27] ZHANG Y, WU M M, MA J W, et al. Revisiting the $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ cathode: Oxygen redox chemistry and oxygen release suppression[J]. ACS Central Science, 2020, 6(2): 232-240. DOI: 10.1021/acscentsci.9b01166.
- [28] ZHANG Y R, KATAYAMA Y, TATARA R, et al. Revealing electrolyte oxidation *via* carbonate dehydrogenation on Ni-based oxides in Li-ion batteries by *in situ* fourier transform infrared spectroscopy[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(1): 183-199. DOI: 10.1039/c9ee02543j.
- [29] ZHANG H, ZHAO Y, LI X R, et al. Wide-temperature electrolyte design *via* cation-anion solvation engineering for 4.6 V lithium-ion batteries[J]. Advanced Science, 2025, 12(32): e03151. DOI: 10.1002/advs.202503151.

附录



图S1 不同FDMA含量的PVDF电解质膜照片

Fig. S1 Photos of PVDF electrolyte membranes with different FDMA contents