储能科学与技术

多功能磷酰胺改性凝胶电解质用于高压钠离子电池

黄小荣[1*]，吴佳伟[1]，张洪滔[1]，易　斌[2]，罗莹超[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：聚合物电解质兼具良好机械柔性和界面适应性，是发展高安全性固态钠金属电池的重要候选体系。然而，其离子电导率偏低、抗氧化稳定性不足及易燃等问题仍制约其在高电压电池中的应用。针对上述问题，本工作以$Al(OTf)_3$引发DOL原位聚合，并引入二乙基焦磷酰胺（DP）作为多功能增塑剂，构建了兼具高离子传输能力和阻燃特性的TDF-DP复合凝胶电解质。结果表明，DP中的P=O基团可通过竞争配位作用促进NaTFSI解离，使电解质室温离子电导率提升至2.17 mS cm^{-1}，钠离子迁移数达0.61；同时，含磷结构具有气相阻燃作用，提升凝胶电解质的本征安全性。密度泛函理论（DFT）计算和线性扫描伏安（LSV）测试表明，DP分子的强吸电子结构有助于增强电解质抗氧化能力，将氧化电位拓宽至4.6 V（*vs.* Na/Na^+）。此外，电化学循环过程中TDF-DP复合凝胶电解质可在O3型钠离子正极表面诱导形成均匀CEI层，提高循环过程中正极材料的稳定性，使得固态电池在2.0-4.1 V电压区间、1C倍率下循环550次后容量保持率为63.7%。本工作揭示了DP在促进Na^+迁移、拓宽电化学稳定窗口和稳定电极/电解质界面中的作用机制，为构建高电压、长寿命和本征安全钠金属电池提供了新的电解质设计思路。

关键词：二乙基焦磷酰胺；原位聚合；凝胶电解质；钠金属电池；阻燃性能
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0617
中图分类号：T M912；T B3　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-09

Multifunctional Phosphoramide-Modified Gel Electrolyte for High-Voltage Sodium-Ion Batteries

Huang Xiaorong[1*], Wu Jiawei[1], Zhang hongtao[1], Yi bin[2], Luo yingchao[1], Qin Xiaotian[2]
([1]Dongguan Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Dongguan, 523000, Guangdong, China; [2]National Institute of Guangdong Advanced Energy Storage Co., Ltd., Guangzhou, 510000 Guangdong, China)

Abstract: Polymer electrolytes are promising candidates for high-safety solid-state sodium-metal batteries because of their mechanical flexibility and favorable interfacial compatibility. However, their practical application in high-voltage batteries remains hindered by low ionic conductivity, limited oxidative stability, and flammability. To address these challenges, a TDF-DP composite gel electrolyte with enhanced ion transport and flame-retardant properties was developed via $Al(OTf)_3$-initiated in-situ polymerization of 1, 3-dioxolane (DOL), using diethyl amidophosphate (DP) as a multifunctional plasticizer. The P=O groups in DP promote NaTFSI

收稿日期：2026-07-15；修改稿日期：2026-08-04。
基金项目：南方电网科技项目031900KC24040028（GDKJXM20240438）。
第一作者：黄小荣（1985-），男，高级工程师，储能与低压直流，E-mail：706360854@qq.com；通信作者：黄小荣（1985-），男，高级工程师，储能与低压直流，E-mail：706360854@qq.com。
引用本文：黄小荣, 吴佳伟, 张洪滔, 等. 多功能磷酰胺改性凝胶电解质用于高压钠离子电池[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-9.
Citation：Huang Xiaorong, Wu Jiawei, Zhang hongtao, et al. Multifunctional Phosphoramide-Modified Gel Electrolyte for High-Voltage Sodium-Ion Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-9.

dissociation through competitive coordination, increasing the room-temperature ionic conductivity to 2.17 mS cm^{-1} and the Na^+ transference number to 0.61. Meanwhile, the phosphorus-containing structure of DP provides gas-phase flame-retardant functionality, thereby improving the intrinsic safety of the gel electrolyte. Density functional theory (DFT) calculations and linear sweep voltammetry (LSV) measurements further reveal that the strong electron-withdrawing structure of DP enhances the oxidative stability of the electrolyte, extending its oxidation potential to 4.6 V *vs.* Na/Na^+. During electrochemical cycling, the TDF-DP composite gel electrolyte induces the formation of a uniform cathode-electrolyte interphase on the surface of the O3-type sodium-ion cathode, which improves cathode stability. Consequently, the assembled solid-state cell delivers a capacity retention of 63.7% after 550 cycles at 1 C within 2.0-4.1 V. This work elucidates the role of DP in promoting Na^+ migration, widening the electrochemical stability window, and stabilizing electrode/electrolyte interfaces, offering a viable electrolyte design strategy for high-voltage, long-life, and intrinsically safe sodium-metal batteries.

Keywords: Diethyl amidophosphate; In-situ polymerization; Gel polymer electrolyte; Sodium-metal battery; Flame retardancy

在“双碳”战略背景下，钠离子电池凭借钠资源储量丰富、成本优势显著以及与锂离子电池相似的“摇椅式”工作机制，被认为是面向大规模储能系统和低速电动车等领域的重要电化学储能技术之一[1][2]。然而，目前钠离子电池普遍采用的碳酸酯类有机液态电解质仍存在易燃、易挥发及泄漏风险等安全问题，限制了其在高安全需求储能场景中的进一步应用[3]。在此背景下，不易燃的固态电解质，尤其是聚合物固态电解质，因兼具良好的机械柔韧性、优异的加工适应性以及与电极材料较好的界面接触性，被认为是提升钠电池安全性能的重要技术方向[4]。

在众多聚合物基体中，聚1,3-二氧戊环（PDOL）近年来受到广泛关注。DOL单体可通过阳离子开环聚合反应原位生成PDOL固态电解质，该方法能够充分利用液态前驱体对多孔电极结构的浸润能力，实现电极/电解质界面的紧密接触[5][6]。然而，PDOL基电解质在实际应用中仍面临多方面挑战：首先，线性聚醚链段在室温条件下易发生结晶，限制链段运动能力，离子传输速率不足。其次，醚氧键较高的最高占据分子轨道（HOMO）能级导致其抗氧化稳定性有限，难以满足高电压正极材料（>4.0 V *vs.* Na/Na^+）的应用需求；此外，聚醚基聚合物自身具有一定可燃性，在热失控条件下仍存在安全隐患。因此，在保持PDOL原位聚合工艺优势的基础上，协同提升离子传导能力、电化学稳定性以及本征安全性，是推动PDOL基钠固态电解质应用发展的关键问题。

针对上述问题，研究者已提出多种电解质改性策略。例如，引入丁二腈、碳酸丙烯酯等增塑剂可降低聚合物玻璃化转变温度（T_g），增强链段运动能力，从而改善离子传输性能。然而，传统酯类或腈类增塑剂通常存在可燃风险，安全性不足[9]。另一方面，添加磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等阻燃组分能够提升电解质热安全性能，但此类小分子通常难以参与离子传导过程，过量引入会降低载流子浓度并削弱离子输运能力[10]。此外，构建稳定的正极电解质界面层（CEI）是提升高电压循环稳定性的有效策略，如成膜添加剂氟代碳酸乙烯酯（FEC）可在高电压条件下优先分解，形成含NaF组分的保护性界面层[11]。然而，单一FEC诱导形成的界面层性能不足，其机械稳定性仍难以长期适应循环过程中电极体积变化。上述基于单一功能优化的改性策略通常只能改善某一方面性能，难以实现离子传输、电化学稳定性及安全性能之间的协同调控。因此，开发兼具多功能调控能力的电解质组分，是提升聚合物固态电解质综合性能的重要途径。

磷酰胺类化合物独特的分子结构为聚合物电解质多目标协同优化提供了新的设计思路。其中，二乙基焦磷酰胺（$(C_2H_5)_2PO(NH_2)$，DP）同时包含强

极性的P=O基团、具备氢键作用能力的–NH_2基团、柔性的乙基链段以及P-N键结构[12]。上述结构特征赋予DP潜在的多功能调控能力：其中，P=O基团可通过路易斯酸碱作用促进钠盐解离，提高自由钠离子浓度；柔性乙基结构有助于增加聚合物自由体积，改善链段运动行为；含磷结构则可能通过气相稀释和自由基捕获等途径提升电解质阻燃性能[13]。然而，目前磷酰胺类化合物在钠离子聚合物固态电解质中的应用研究仍较为有限，其与DOL单体、钠盐体系及引发剂之间的相互作用机制，以及其对聚合过程、离子传输行为和正极/电解质界面演化过程的影响规律尚未得到系统研究。

基于此，本工作设计了一种基于磷酰胺分子调控的DOL原位聚合凝胶电解质体系，将二乙基焦磷酰胺（DP）引入聚合电解质中，并与O3型层状氧化物正极NCFMN匹配构建固态钠金属电池。该体系以NaTFSI和NaDFOB为钠盐，DOL为聚合单体，三氟甲基磺酸铝（$Al(OTf)_3$）为阳离子开环聚合引发剂，并引入少量FEC作为界面调控组分，通过热诱导原位聚合构筑DP改性的PDOL基复合凝胶电解质。系统分析了DP对电解质离子输运行为、电化学稳定性及热安全性能的调控作用，并进一步揭示其对正极/电解质界面稳定性的影响。结果表明，DP分子中的极性基团能够促进钠盐解离并改善离子传输行为，使复合电解质室温离子电导率提升至2.17 mS·cm^{-1}；同时，DP参与界面反应过程，促进形成含磷组分的稳定CEI层，有效抑制$NaCu_{0.11}Fe_{0.22}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O_2$正极在循环过程中的颗粒破裂和结构退化，从而提升电池在高电压条件下的循环稳定性。此外，DP中含磷结构有利于增强电解质的阻燃特性和热安全性能。本研究阐明了磷酰胺分子在原位聚合钠电解质中的多功能调控作用，为开发兼具高离子传输能力、宽电化学稳定窗口和优异安全性能的钠离子聚合物固态电解质提供了新的设计思路。

1 实验方法

1.1 电解质制备

采用热引发原位聚合方法制备凝胶聚合物电解质。所有电解质制备过程均在充满高纯氩气的手套箱中进行，控制水分和氧含量均低于0.01 ppm。首先，将双（三氟甲基磺酰）亚胺钠（NaTFSI，科路得，纯度＞99%）和二氟草酸硼酸钠（NaDFOB，科路得，纯度＞99%）按照目标浓度加入1,3-二氧戊环（DOL，阿拉丁，纯度≥99%）溶剂中，配制得到分别含1 mol·L^{-1} NaTFSI和0.1 mol·L^{-1} NaDFOB的复合盐溶液。随后加入3 vol.%氟代碳酸乙烯酯（FEC，阿拉丁，纯度≥99%）作为成膜添加剂，以及二乙基焦磷酰胺（DP，阿拉丁，纯度≥99%）作为功能性增塑剂。所得混合溶液在室温下持续搅拌2 h，直至获得均一透明的前驱体溶液。

1.2 材料表征

采用X射线衍射仪（XRD，Bruker D8 ADVANCE，Cu Kα辐射，λ=0.15406 nm）对电解质及循环后正极材料的物相结构进行表征，扫描范围（2θ）为5°~80°，工作电压与电流分别为40 kV和40 mA。利用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，BRUKER INVENIOR）在4000~400 cm^{-1}范围内测试电解质样品，以分析其化学结构特征及相关官能团作用。采用高分辨场发射扫描电子显微镜（SEM，Tescan MAGNA）观察循环后NCFMN正极形貌。利用X射线光电子能谱仪（XPS，Shimadzu Kratos Supra+）分析循环后NCFMN正极元素组成与化学价态；使用冷场发射透射电子显微镜（TEM，JEOL JEM-F200，200 kV）观察循环后正极材料表面的微观结构。

1.3 电化学表征

1.3.1 离子电导率

采用交流阻抗法（EIS）测试原位聚合电解质的离子电导率。采用交流阻抗法（EIS）测试原位聚合凝胶电解质的离子电导率。首先，将聚合前驱液滴加至玻璃纤维隔膜（GF/D）中使其充分浸润，随后与两个不锈钢（SS）电极组装形成SS||电解质||SS对称电池，并在60℃条件下完成原位聚合反应。待电解质聚合完全后，在0℃至80℃温度范围内进行变温交流阻抗测试。测试频率范围为8 MHz~100 mHz，施加正弦扰动电压为10 mV。

电解质的离子电导率（σ）根据以下公式计算：

$$\sigma = \frac{L}{R_b S}$$

其中：σ为离子电导率（S cm^{-1}）；L为电解质厚度（cm）；Rb为电解质体电阻（Ω）；S为电极有效面积（cm^2）。

离子传导活化能（Ea）根据Arrhenius方程计算：

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$

式中，σ为离子电导率，σ_0为指前因子，E_a为离子传导活化能，R为气体常数，T为绝对温度。通过拟合ln(σ)与1000/T之间的线性关系，计算电解质体系的离子传导活化能。

1.3.2 钠离子迁移数

使用直流极化法结合交流阻抗测试测定电解质的钠离子迁移数（Na^+ Transference Number，t_{Na+}）。组装Na||电解质||Na对称电池，先对电池进行EIS测试（频率范围为8 MHz~100 mHz）获得极化前的初始阻抗（R_0）。然后在电极两端施加10 mV的恒定极化电压（ΔV），记录极化过程中的电流随时间变化曲线，直至电流稳定（本测试设定极化时间为6000 s），记录初始电流（I_0）与稳态电流（I_s）。极化结束后再次进行EIS测试获得极化后的界面阻抗（R_s）。钠离子迁移数根据Bruce-Vincent方程计算：

$$t_{Na^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0R_0)}{I_0(\Delta V - I_sR_s)}$$

1.3.3 电化学稳定窗口测试

采用线性扫描伏安法（Linear Sweep Voltammetry, LSV）评价原位聚合电解质的电化学稳定窗口。组装SS||电解质||Na扣式电池，在电化学工作站上进行测试，电压扫描范围为开路电压至6.0 V（vs. Na/Na^+），扫描速率为0.1 mV s^{-1}。

1.3.4 交换电流密度测试

组装Na||电解质||Na对称电池，利用电化学工作站进行塔菲尔（Tafel）极化曲线测试。在较小电位范围内（-0.1 V~0.1 V）进行线性扫描，扫描速率设为0.1 mV s^{-1}。获取Tafel曲线后，通过线性外推阴极和阳极塔菲尔区，得到电压和电流，从而计算交换电流密度（i_0）。

1.4 电池的组装与性能测试

1.4.1 正极极片制备

通过流延涂布法制备$NaCu_{0.11}Fe_{0.22}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O_2$（NCFMN）正极极片。首先将正极活性材料、导电炭黑（Super P）与聚偏氟乙烯（PVDF）粘结剂，按8∶1∶1的质量比混合，加入适量N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂，在研钵中手工研磨50分钟，形成均匀且流动性的浆料。随后用涂布器将浆料均匀涂布在洁净的铝箔集流体上，并置于80℃真空烘箱中干燥24小时以彻底去除NMP。干燥后裁剪为直径9 mm的圆形正极片，活性物质面负载量控制在2.1~2.3 mg cm^{-2}，转移至氩气手套箱中保存备用。

1.4.2 NCFMN||Na电池的组装与性能测试

在水氧分压均低于0.01 ppm的氩气手套箱中，以金属钠片为负极，上述制备的NCFMN极片为正极组装CR2025型扣式电池。组装完成静置2 h，再于60℃条件下进行0.5 h原位聚合。电池的恒流充放电测试在LAND CT3002A型电池测试系统上进行，测试温度为30℃，电池的工作电压区间为2.0~4.1 V，在此条件下分别进行不同倍率下的倍率性能测试及1C倍率下的长循环性能测试。

1.5 计算模拟

本研究使用Gaussian 16软件包进行密度泛函理论（DFT）计算。采用包含Grimme D3色散校正的B3LYP泛函，在6-311+G(d,p)基组水平上对电解质中关键组分的分子构型进行全几何结构优化，并进行振动频率分析以确认优化结构均处于势能面的能量极小点（无虚频），同时计算其前线分子轨道（HOMO和LUMO）能级，以评估电解质的本征抗氧化/还原能力[14]。

2 结果与讨论

2.1 电解质的离子传输能力与热稳定性

为研究二乙基焦磷酰胺（DP）对DOL基聚合物电解质离子传输行为的调控作用，制备了一系列不同DP含量的TDF-*x*DP电解质。如图1(a)所示，随着DP含量的增加，电解质的离子电导率先升高后趋于稳定，表明DP的引入有利于改善DOL基聚合物电解质中的离子传输动力学。其中，TDF、TDF-10%DP、TDF-20%DP、TDF-30%DP、TDF-40%DP电解质在室温下的离子电导率分别为0.06、1.81、2.17、2.36和2.52 mS·cm^{-1}。进一步采用Arrhenius方程对不同DP含量电解质在不同温度下的离子电导率进行拟合，所得活化能（E_a）分别为0.295、0.091、0.089、0.080和0.077 eV，表明DP的加入有助于降低Na^+传输过程中的能垒，从而提高电解质离子电导率。值得注意的是，当DP含量进一步增加至30%以上时，TDF-*x*DP（x=30%，40%，50%）在热聚合后仍保留有少量液态

组分，表明过量DP不利于形成结构稳定且均匀的凝胶电解质，因此后续研究选取TDF-20%DP作为代表性电解质。为便于表述，后文中的TDF-DP均指TDF-20%DP。

为阐明DP添加剂促进离子传输的作用机制，采用傅里叶变换红外光谱（FT-IR）对复合凝胶电解质进行分析。如图1(b)所示，引入DP后，NaTFSI中$TFSI^-$阴离子中S=O不对称伸缩振动峰由1338 cm^{-1}蓝移至1352 cm^{-1}，表明Na^+与$TFSI^-$阴离子之间的相互作用减弱。同时，DP中的P=O基团特征峰由1220 cm^{-1}红移至1193 cm^{-1}，并伴随峰形展宽，表明DP中的P=O基团与Na^+发生配位作用。该配位作用有利于削弱Na^+与$TFSI^-$之间的离子缔合，促进NaTFSI解离，增加电解质中可迁移离子的浓度。此外，原始DOL单体中环醚结构对应的C-O-C特征吸收峰位于1081 cm^{-1}，而原位聚合后PDOL结构中对应的C-O-C振动峰出现在1107 cm^{-1}，表明DOL单体在$Al(OTf)_3$作用下发生了原位开环聚合，形成PDOL聚合物结构。

采用直流极化结合交流阻抗测定电解质的钠离子迁移数。如图1(c)所示，根据极化前后电流变化及相应阻抗参数计算得到，TDF-DP电解质的钠离子迁移数为0.59，明显高于对比样TDF电解质的0.31。较高的Na^+迁移数（t_{Na+}）表明Na^+在电解质总离子传输中的贡献比例较高，有利于减缓充放电过程中离子浓度梯度的累积，降低浓差极化，提升电池循环稳定性。

图1(d)展示了TDF与TDF-DP电解质的燃烧行为测试结果。测试过程中，TDF电解质接触火焰后迅速被引燃，并持续保持明火燃烧状态；移除外部火源后，燃烧过程仍未立即停止。相比之下，引入DP后的TDF-20%DP电解质在相同火焰下未观察到明显持续明火燃烧现象，且撤去火源后能够快速自熄，表明DP的引入有效改善PDOL聚合电解质的阻燃性能[15][16]。因此，DP的引入在改善电解质离子传输性能的同时，也有助于提高复合凝胶电解质的阻燃性能和燃烧安全性。

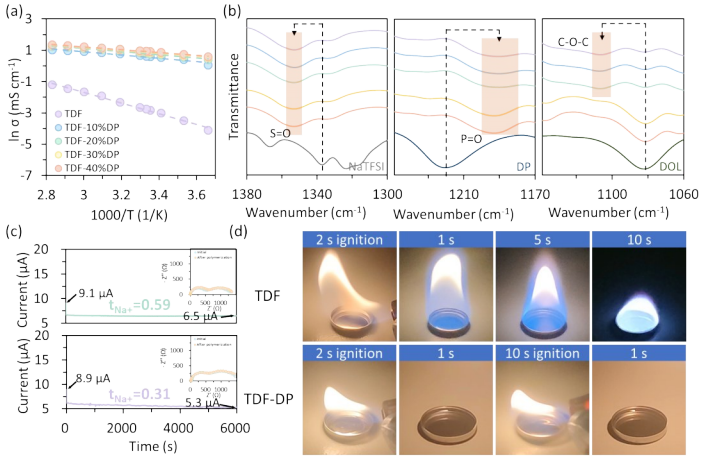


图1　DP添加剂对DOL基聚合物电解质的离子传输性质、键合性质及阻燃性能的影响：(a)不同DP含量的原位聚合电解质的离子电导率-温度Arrhenius曲线；(b) S=O···Na^+、P=O以及C-O-C振动区的FTIR光谱图；(c) TDF-20%DP及TDF电解质的直流极化曲线及极化前后的交流阻抗谱；(d) TDF与TDF-DP电解质的点燃测试照片

Fig. 1　Effect of DP additive on the ion transport properties, Bonding properties, and flame retardancy of DOL-based polymer electrolytes: (a) Arrhenius plots of ionic conductivity versus temperature for in-situ polymerized electrolytes with different DP contents; (b) FTIR spectra in the S=O···Na^+, P=O, and C-O-C stretching vibration regions; (c) Chronoamperometry profile and Nyquist plots (inset) of the TDF-20%DP and TDF electrolytes before and after polarization; (d) Digital photographs of the combustion tests for TDF and TDF-DP electrolytes

2.2　电解质的氧化稳定性及负极界面沉积-剥离稳定性

为深入理解DP对电解质氧化稳定性及界面反应行为的影响，采用密度泛函理论（DFT）计算了体系中关键组分的前线分子轨道能级，结果如图2(a)所示。DP分子的HOMO能级为-7.61 eV，低于DOL分子的HOMO能级（-7.22 eV）。较低的HOMO能级表明DP分子的电子更难被激发并发生

电子失去过程，因此在高电位条件下具有更优异的本征抗氧化稳定性，有利于抑制正极侧电解质的持续氧化分解。此外，DP分子的LUMO能级为-0.31 eV，低于DOL分子的0.13 eV，表明DP具有更强的电子接受能力，更易在界面处发生优先电子转移过程，从而促进形成界面保护层。HOMO与LUMO能级结果共同表明，DP具有更加适宜的电子结构特征，能够调控电解质在电极界面的反应行为。为进一步分析DP分子的电子分布特征，进行了静电势（ESP）计算。DP分子表面的电荷分布更加均匀，磷酰胺基团表现出明显的电子吸引特征，可降低分子局部电子密度，提高其在高电压环境下的稳定性。线性扫描伏安测试（LSV）显示TDF-DP电解质的氧化分解电位为4.6 V（*vs.* Na/Na^+），高于TDF电解质的4.3 V(图2(b))，证实DP的引入能够提高电解质的氧化稳定性。

此外，采用Tafel极化曲线和恒电流沉积-剥离测试研究引入DP的引入对电解质-负极界面Na^+/Na沉积-剥离动力学及稳定性的影响。如图2(c)所示，Na|TDF-DP|Na对称电池的交换电流密度为0.032 mA cm^{-2}，高于Na|TDF|Na对称电池的0.015 mA cm^{-2}，表明引入DP有利于提高Na^+在负极-电解质界面的沉积-剥离动力学。图2d展示了Na|TDF|Na和Na|TDF-DP|Na对称电池在0.1 mA cm^{-2}电流密度下的长期沉积-剥离测试结果。Na|TDF|Na对称电池在沉积-剥离650小时后，电压极化迅速增大，并最终发生失效。相比之下，Na|TDF-DP|Na对称电池在0.1 mA cm^{-2}电流密度下实现稳定沉积-剥离800小时，且沉积-剥离过程中过电位保持相对稳定。因此，TDF-DP复合电解质不仅表现出良好的氧化稳定性，可匹配高电压正极材料，还表现出与金属Na负极良好的界面兼容性，以及稳定的Na^+/Na沉积-剥离行为。

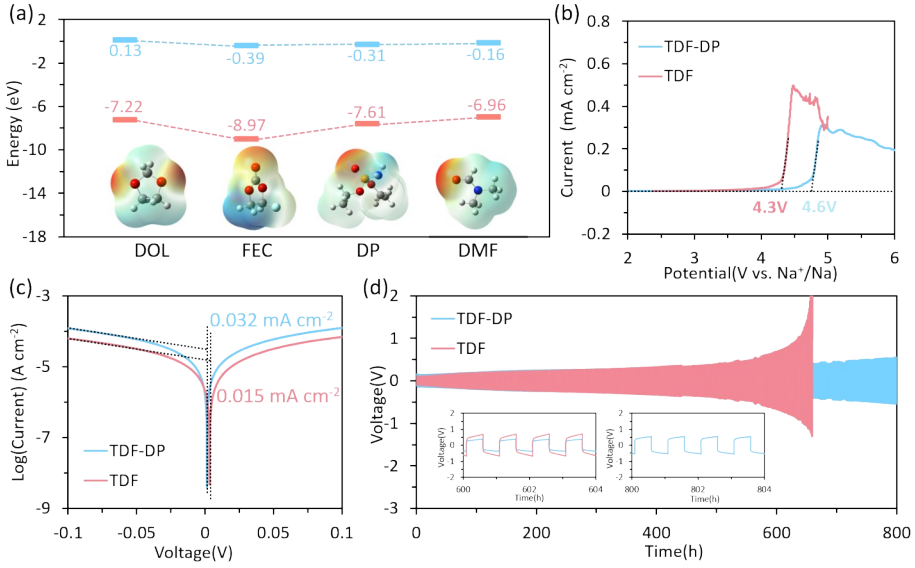


图2 电解质的氧化稳定性及与钠金属负极界面Na^+/Na沉积-剥离稳定性：(a) HOMO能级对比及静电势(ESP)分布图；(b) TDF与TDF-DP电解质的线性扫描伏安(LSV)曲线；(c) Na||Na对称电池的Tafel曲线及交换电流密度；(d) Na||Na对称电池的沉积-剥离测试

Fig. 2 Oxidation stability of the electrolytes and Na^+/Na plating/stripping stability at the electrolyte/sodium-metal interface: (a) Comparison of HOMO energy levels and electrostatic potential (ESP) distributions; (b) Linear sweep voltammetry (LSV) curves of the TDF and TDF-DP electrolytes; (c) Tafel plots and exchange current densities of Na||Na symmetric cells; (d) Na plating/stripping performance of Na||Na symmetric cells

2.3 钠金属全电池性能

以O3型$NaCu_{0.11}Fe_{0.22}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O_2$(NCFMN)为正极材料，金属Na为负极，TDF-DP和TDF分别为电解质组装NCFMN|TDF-DP|Na全电池，在2.0-4.1V电压范围内进行充放电测试。图3(a-b)为电池在不同电流倍率下的放电比容量及相应的充放电电压曲线。在0.2、0.5、1、2、3和5C电流倍率下NCFMN|TDF-DP|Na电池的放电比容量分别为

137.1、130.8、126.0、120.4、116.4 和 110.1 mAh g^{-1}，而采用 TDF 电解质的电池放电比容量分别为 128.2、119.0、110.7、100.8、93.9 和 84.0 mAh g^{-1}。随着充放电倍率的提高，两种电解质体系电池的放电比容量均逐渐降低，但采用 TDF-DP 电解质的全电池在各倍率下均表现出更高的放电比容量，在 5 C 倍率下仍可保持 110.1 mAh g^{-1}，明显高于 TDF 电解质体系的 84.0 mAh g^{-1}，表明采用 TDF-DP 电解质的全电池具有更加优异的倍率性能。当电流倍率逐渐降低至 0.2 C 后，采用 TDF-DP 电解质的电池放电容量恢复至 129.7 mAh g^{-1}，而采用 TDF 电解质的电池容量仅恢复至 120.0 mAh g^{-1}，表明 TDF-DP 电解质的电池在经过高倍率充放电后仍保持良好电化学性能。图 3(c)为 NCFMN|TDF|Na 和 NCFMN|TDF-DP|Na 电池在 1C 倍率下的长期循环性能。NCFMN|TDF|Na 电池循环 550 圈后，容量衰减至 50.0 mAh g^{-1}，容量保持率仅为 42.5%。相比之下，NCFMN|TDF-DP|Na 在 550 圈循环后电池仍可保持 78.3 mAh g^{-1} 的放电比容量，容量保持率为 63.7%，显著优于 NCFMN|TDF|Na 电池。

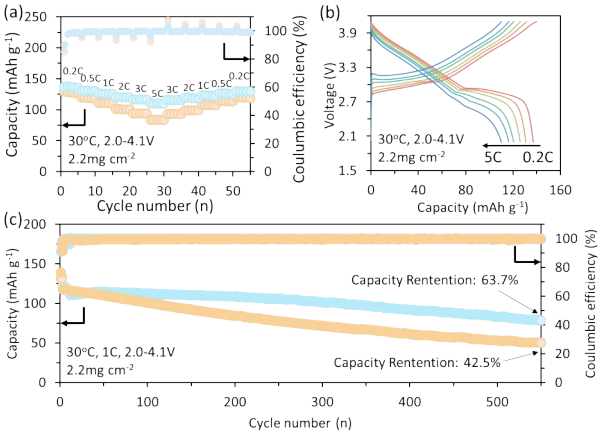


图 3　全电池电化学性能：(a) NCFMN|TDF-DP|Na 和 NCFMN|TDF|Na 电池倍率性能；(b) 不同倍率下 NCFMN|TDF-DP|Na 电池的充放电曲线；(c) 1C 倍率下 NCFMN|TDF|Na 和 NCFMN|TDF-DP|Na 电池的长循环性能及库仑效率

Fig. 3　Electrochemical performance of the full cells: (a) rate performance of the NCFMN|TDF-DP|Na and NCFMN|TDF|Na cell; (b) charge-discharge profiles of the NCFMN|TDF-DP|Na cell at different rates; (c) long-term cycling performance and Coulombic efficiency of the NCFMN|TDF|Na and NCFMN|TDF-DP|Na cells at 1C

2.4　正极形貌及界面演变分析

为揭示 DP 的引入对循环过程中 NCFMN 正极颗粒结构及形貌演变的影响，对新鲜 NCFMN 正极以及循环后 NCFMN|TDF|Na 和 NCFMN|TDF-DP|Na 电池的正极进行了扫描电子显微镜（SEM）测试。如图 4(a,b)所示，新鲜 NCFMN 正极颗粒表面保持完整，未观察到明显结构缺陷。循环后，NCFMN|TDF|Na 电池部分正极颗粒表面出现微裂纹（图 4c,d），这种微裂纹与 O3 型层状氧化物在 Na^+ 脱嵌过程及与电解质界面副反应过程中局部应力累积有关[17][18]。相比之下，NCFMN|TDF-DP|Na 电池循环后的正极颗粒依然保持完整的颗粒结构（图 4e,f），表明 DP 有利于缓解 NCFMN 正极颗粒在循环过程中的机械结构失效。

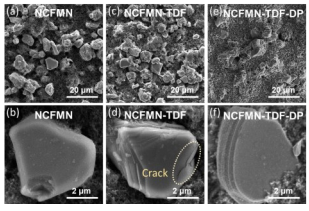


图 4　循环前后 NCFMN 正极的 SEM 形貌分析：(a, b) 新鲜 NCFMN 正极极片中活性物质颗粒的 SEM 图像；(c, d) NCFMN|TDF|Na 电池循环后正极的 SEM 图像；(e, f) NCFMN|TDF-DP|Na 电池循环后正极的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of the NCFMN cathodes before and after cycling: (a, b) SEM images of the active material particles in the pristine NCFMN cathode; (c, d) SEM images of the NCFMN cathode from the NCFMN|TDF|Na cell after cycling; (e, f) SEM images of the NCFMN cathode from the NCFMN|TDF-DP|Na cell after cycling

进一步采用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）分析循环后正极颗粒表层的微观结构及界面层演变。如图5(a)所示，NCFMN|TDF|Na电池循环后正极颗粒表面形成较厚且分布不均匀的正极电解质界面层（CEI）。这种不均匀CEI层可能源自于正极颗粒与电解质在循环过程中的持续副反应[19-20]。相比之下，NCFMN|TDF-DP|Na电池循环后正极颗粒表面的CEI层薄且均匀(图5(b))，表明DP有利于缓解界面副反应及CEI层的持续增厚。为进一步分析循环后正极表面CEI层的化学组成，采用X射线光电子能谱（XPS）对不同电解质体系中的正极表面进行表征，结果如图5(c-e)所示。在F 1s谱中，采用TDF和TDF-DP电解质的正极表面均可观察到NaF特征峰及C-F特征峰，表明FEC、NaTFSI等含氟组分在循环过程中在正极-电解质发生分解，并参与CEI层的形成。在O 1s谱中，采用TDF-DP电解质的正极表面出现明显的P-O特征峰，P 2p谱中进一步检测到明显的P元素特征信号，表明引入DP后，在正极表面形成了含磷的CEI组分。采用TOF-SIMS对循环后正极表面进行深度剖析，如图5(f-g)所示，NaF_2^-和PO_3^-特征碎片均能够在正极表面界面区域被检测到。其中，NaF_2^-信号表明循环过程中形成了含氟无机界面组分，而PO_3^-信号的存在进一步证明了DP衍生的含磷氧物种参与CEI层

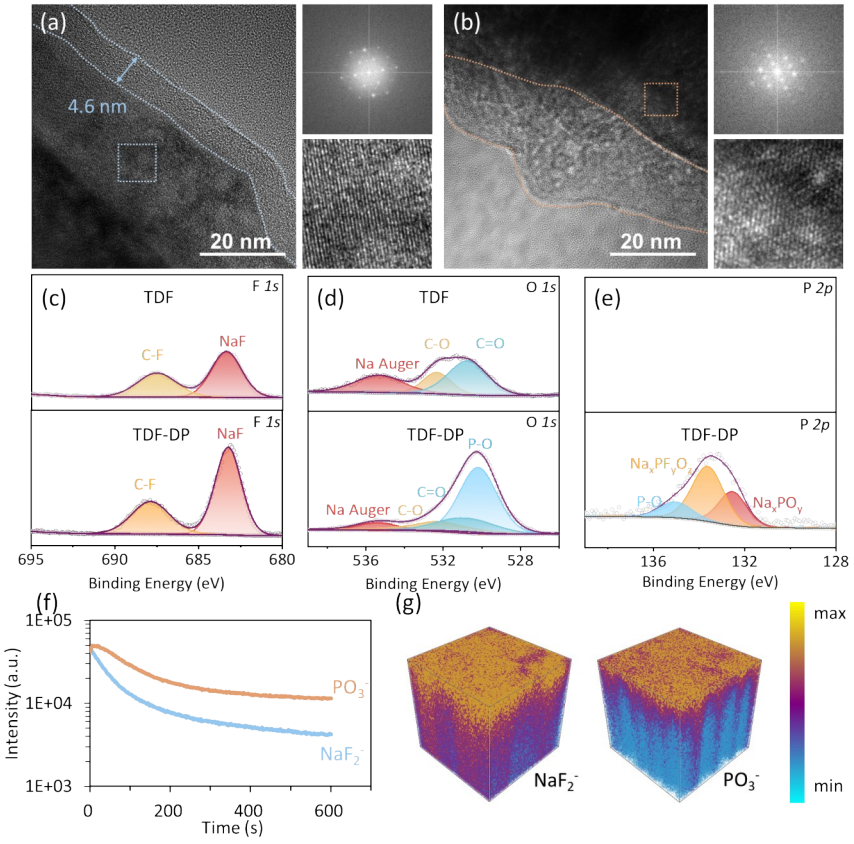


图5　循环后NCFMN正极的界面形貌与表面化学组成分析：(a) NCFMN|TDF|Na电池循环后正极的HRTEM图像及对应的FFT图；(b) NCFMN|TDF-DP|Na电池循环后正极的HRTEM图像及FFT图；NCFMN|TDF|Na和NCFMN|TDF-DP|Na电池循环后正极表面的XPS谱图：(c) F 1s、(d) O 1s、(e) P 2p XPS谱图；(f) NCFMN|TDF-DP|Na电池循环后正极表面的TOF-SIMS深度剖析；(g) NCFMN|TDF-DP|Na电池循环后正极表面的NaF_2^-和PO_3^-碎片三维重构图

Fig. 5　Interfacial morphology and surface chemical composition of the NCFMN cathodes after cycling: (a) HRTEM image of the NCFMN cathode from the NCFMN|TDF|Na cell after cycling and the corresponding FFT pattern; (b) HRTEM image of the NCFMN cathode from the NCFMN|TDF-DP|Na cell after cycling and the corresponding FFT pattern;The XPS spectra of the cycled NCFMN cathodes from the NCFMN|TDF|Na and NCFMN|TDF-DP|Na cells:(c) F 1s, (d) O 1s, and (e) P 2p spectra;(f) TOF-SIMS depth profiles of the cycled NCFMN cathode from the NCFMN|TDF-DP|Na cell;(g) Three-dimensional reconstruction images of NaF_2^- and PO_3^- fragments on the cycled NCFMN cathode surface from the NCFMN|TDF-DP|Na cell

构筑。因此，DP的引入有助于调控CEI层组成，有效缓解正极材料与电解质的持续界面副反应，抑制界面层过度增厚，进而提高NCFMN正极颗粒的界面稳定性和结构完整性。

3 结 论

本工作以二乙基焦磷酰胺（DP）作为多功能增塑剂，制备了兼具良好离子传输性能、较高氧化稳定性和阻燃性能的TDF-DP复合凝胶电解质。其中，DP分子中的P=O基团能够与Na^+发生配位作用，削弱Na^+与$TFSI^-$之间的相互作用并促进NaTFSI解离，使电解质室温离子电导率提升至2.17 mS cm^{-1}。同时得益于DP中的强吸电子结构，提高电解质在高电位条件下的稳定性，使TDF-DP电解质的氧化分解起始电位提升至4.6 V（*vs.* Na/Na^+）。其次，DP中的含磷结构能够抑制电解质的持续燃烧，使TDF-DP电解质表现出较好的阻燃性能。此外，DP还可以调控循环过程中正极CEI组分，有效抑制正极与电解质的持续副反应，提高了正极材料的结构稳定性。基于此，组装的NCFMN|TDF-DP|Na全电池在2.0-4.1 V、1C电流倍率下循环550圈后容量保持率为63.7%，显著高于TDF电解质电池的42.5%。本工作系统揭示了二乙基焦磷酰胺对全电池循环稳定性的影响，为高电压、长寿命、本征安全型固态钠金属电池的多功能增塑剂筛选及聚合物电解质分子设计提供了参考。

参 考 文 献

[1] Vaalma C, Buchholz D, Weil M, et al. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries[J]. Nature reviews materials, 2018, 3(4): 18013.

[2] 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.

[3] Eshetu G G, Grugeon S, Laruelle S, et al. In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries[J]. Physical chemistry chemical physics, 2013, 15(23): 9145-9155.

[4] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(3): 229-252.

[5] Liu F Q, Wang W P, Yin Y X, et al. Upgrading traditional liquid electrolyte via in situ gelation for future lithium metal batteries[J]. Science Advances, 2018, 4(10): eaat5383.

[6] Zhao C, Liu L, Qi X, et al. Solid-state sodium batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1703012.

[7] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond [J]. Chemical reviews, 2014, 114(23): 11503-11618.

[8] Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects[J]. Chem, 2019, 5(9): 2326-2352.

[9] Zhang Q, Liu K, Ding F, et al. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries[J]. Nano Research, 2017, 10(12): 4139-4174.

[10] Wang J, Yamada Y, Sodeyama K, et al. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries[J]. Nature Energy, 2018, 3 (1): 22-29.

[11] Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, et al. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11): 4165-4168.

[12] Chen S, Zheng J, Mei D, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes[J]. Advanced materials, 2018, 30(21): 1706102.

[13] Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in polymer science, 2002, 27(8): 1661-1712.

[14] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields[J]. The Journal of physical chemistry, 1994, 98(45): 11623-11627.

[15] Yu H, Chen D, Wang X, et al. MOF-encapsulated phosphorus/nitrogen ionic liquid as a multifunctional flame-retardant additive for high-safety lithium-ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2026, 42(7): 100201.

[16] Zhang M, Han L, Hu X, et al. Advanced phosphorus-containing gel polymer electrolytes: A multifunctional design for safe and high-performance lithium batteries[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, 237: 117060.

[17] Wang Y, Wang Y, Wutian Y, et al. Stress-induced challenges in sodium-ion battery layered oxide cathodes: Damage mechanisms and mitigation approaches[J]. Energy Storage Materials, 2026, 84: 104857.

[18] Liu Z, Liu J. Structural evolution in P2-type layered oxide cathode materials for sodium-ion batteries[J]. ChemNanoMat, 2022, 8(2): e202100385.

[19] Feng Y H, Liu M, Qi W, et al. Dual - anionic coordination manipulation induces phosphorus and boron - rich gradient interphase towards stable and safe sodium metal batteries[J]. Angewandte Chemie, 2025, 137(3): e202415644.

[20] Yusuf A, Avvaru V S, De la Vega J, et al. Unveiling the structure, chemistry, and formation mechanism of an in-situ phosphazene flame retardant-derived interphase layer in $LiFePO_4$ cathode[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140678.