

Sn²⁺桥联增强聚醚固态电解质氧化稳定性 实现稳定钠金属电池

李小宇^{1,2,3}, 张鸿昆^{1,2,3}, 侯敏杰^{1,2,3}, 周皇凯^{1,2,3}, 梁 风^{1,2,3*}

(1. 昆明理工大学真空冶金国家工程研究中心, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093; 3. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 聚醚类固态电解质因本征电化学氧化窗口较窄而难以匹配高电压正极材料, 同时钠金属负极在循环过程中面临枝晶不可控生长和固态电解质界面(SEI)持续破裂-重构的挑战, 二者协同限制了固态钠金属电池的实际应用。研究使用“离子桥联”结构策略, 以三氟甲磺酸锡(Sn(OTf)₂)为路易斯酸引发剂, 通过对 1,3-二氧戊环(DOL)原位开环聚合并结合纤维素三乙酸酯(CTA), 构建了 SnPDOL-CTA 双网络固态电解质。以不含金属离子的三(五氟苯基)硼烷(B(C₆F₅)₃)引发体系作为对照, 系统分析了电解质的聚合物结构、热性能、离子传输性能、电化学稳定性以及钠金属负极界面的沉积形貌和 SEI 化学组成, 揭示了 Sn²⁺离子桥联结构对电解质性能和负极界面稳定性的协同调控机制。Sn²⁺同时与 PDOL 链段和 CTA 骨架中的醚氧官能团配位形成双网络交联结构, 体系最高占据分子轨道(HOMO)能级由-7.96 eV 降低至-13.01 eV, 电化学稳定窗口拓展至超过 4.5 V。SnPDOL-CTA 电解质的室温离子电导率为 3.35×10⁻⁴ S/cm, Na⁺迁移数达 0.64, 钠对称电池稳定循环超过 1 100 h, 临界电流密度达 1.1 mA/cm²。Sn²⁺在钠金属负极表面被原位还原, 形成富含 NaF 和 Na-Sn 合金的有机-无机复合 SEI 层, 有效引导钠的致密沉积并抑制枝晶生长。搭配磷酸钒钠和氟磷酸钒钠正极的半电池均表现出良好的循环稳定性与倍率性能。

关键词: 钠金属电池; 固态电解质; 原位聚合; 聚二氧戊环 (PDOL)

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)04-0066-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.04.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Sn²⁺ bridging enhanced oxidation stability of polyether solid-state electrolyte for stable sodium metal batteries

LI Xiaoyu^{1,2,3}, ZHANG Hongkun^{1,2,3}, HOU Minjie^{1,2,3}, ZHOU Huangkai^{1,2,3}, LIANG Feng^{1,2,3*}

(1. National Engineering Research Center for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. Key Laboratory for Nonferrous Vacuum Metallurgy of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 3. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Polyether-based solid-state electrolytes suffer from an intrinsically narrow electrochemical oxidation window that limits their compatibility with high-voltage cathode materials, while sodium metal anodes face the challenges of uncontrollable dendrite growth and continuous rupture-reconstruction of the solid electrolyte interphase (SEI) during cycling. These two issues jointly hinder the practical application of solid-state sodium metal batteries. In this work, an "ion-bridging" design strategy is pro-

收稿日期: 2026-05-28; 修回日期: 2026-07-10; 接受日期: 2026-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(12575270); 云南省科技厅基础研究计划项目(202401AV070008, 202301AS070051)。

作者简介: 李小宇, 1999 年出生, 男, 四川冕宁人, 硕士, 主要从事电化学方面的基础研究工作, E-mail: 822698709@qq.com;

*通信作者: 梁风, 1984 年出生, 男, 云南昆明人, 博士, 教授, 主要从事等离子体冶金和材料等方面的研究, E-mail: liangfeng@kust.edu.cn。

posed, in which tin(II) trifluoromethanesulfonate ($\text{Sn}(\text{OTf})_2$) serves as a Lewis acid initiator to trigger the in situ ring-opening polymerization of 1,3-dioxolane (DOL) combined with cellulose triacetate (CTA), constructing a SnPDOL-CTA dual-network solid-state electrolyte. Using a metal-ion-free tris(pentafluorophenyl)borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)-initiated system as the control, we systematically analyzed the polymer structure, thermal properties, ionic transport, and electrochemical stability of the electrolyte, together with the deposition morphology and SEI chemical composition at the sodium metal anode. This comparison reveals the synergistic modulation mechanism of the Sn^{2+} ion-bridging structure in electrolyte performance and anode interfacial stability. Sn^{2+} coordinates simultaneously with the ether oxygen functional groups in both the PDOL chains and the CTA backbone, forming a dual-network crosslinked structure that lowers the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level of the system from -7.96 eV to -13.01 eV, expanding the electrochemical stability window beyond 4.5 V. The SnPDOL-CTA electrolyte exhibits a room-temperature ionic conductivity of $3.35 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and a Na^+ transference number of 0.64 . $\text{Na}||\text{Na}$ symmetric cells achieve stable cycling for over 1100 h with a critical current density of $1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Sn^{2+} is in-situ reduced on the sodium metal anode surface, forming an organic-inorganic composite SEI layer rich in NaF and Na-Sn alloys, which effectively guides dense sodium deposition and suppresses dendrite growth. The half cells assembled with $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathodes both deliver good cycling stability and rate capability.

Key words: sodium metal battery; solid-state electrolyte; *in situ* polymerization; poly(1,3-dioxolane) (PDOL)

0 引言

钠金属负极因其极高的理论比容量($1\ 666 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和低的电极电位(-2.71 V vs. 标准氢电极),被视为突破嵌入型负极容量瓶颈、提升钠金属电池能量密度的理想选择^[1-3]。然而,金属钠高度活泼的化学性质使其在循环过程中面临枝晶不可控生长和固态电解质界面(SEI)持续破裂-重构的双重挑战,导致库仑效率低下和安全隐患,明显限制了实用化进程^[4-7]。以固态电解质取代传统有机液态电解液,不仅有望改善电池的安全性能,还可在一定程度上抑制枝晶生长、提升循环寿命,因而成为当前钠金属电池研究的重要方向^[8-10]。

在诸多固态电解质方案中,原位聚合策略因其独特的界面优势而备受关注。该策略利用液态前驱体低黏度、易流动的特点,使前驱体注入电池后可充分润湿电极颗粒表面及孔隙,随后原位固化为固态电解质,形成连续无间隙的共形界面,这是传统自支撑固态电解质薄膜在组装时难以实现的^[11-13]。在众多聚合物基体中,以1,3-二氧戊环(DOL)为单体,通过路易斯酸引发阳离子开环聚合得到的聚二氧戊环(PDOL)类电解质,因其对钠盐具有较强的解离能力、与钠金属负极界面相容性良好而成为目前研究较多的体系之一^[14-16]。

然而,聚醚类电解质长期面临一个根本性瓶颈,即其本征电化学氧化窗口较窄,难以匹配高电压正极材料^[17-18]。其根源在于高电压下醚氧上的孤对电子发生不可逆脱出,削弱邻近C-H键并引发亚甲基

氢转移,最终导致聚醚基体严重降解和电极不可逆腐蚀^[19-20]。为提高抗氧化稳定性,研究者从聚合物交联改性^[21]、正极-电解质界面(CEI)工程^[22]、引入无机填料^[23-24]以及非对称电解质构型设计^[25]等角度开展了大量工作,但上述策略大多仍难以从分子层面直接稳定醚氧上的孤对电子,高电压适配性问题尚未得到根本解决。在钠金属负极一侧,引入能够在负极表面原位还原形成合金相的金属离子以构建富含无机组分的复合电化学阻抗谱(SEI),已被证明是提升负极界面稳定性、抑制枝晶生长的有效手段^[4, 7, 26-30]。

针对上述问题,笔者提出通过“离子桥联”结构策略同时解决聚醚电解质抗氧化能力不足和钠负极界面不稳定两大难题。以三氟甲磺酸锡($\text{Sn}(\text{OTf})_2$)为路易斯酸引发剂,触发DOL单体的原位开环聚合,同时引入纤维素三乙酸酯(CTA)构建SnPDOL-CTA双网络固态电解质。在该体系中, Sn^{2+} 同时与PDOL链段和CTA骨架中的醚氧官能团配位,形成“离子桥联”双网络交联结构,直接稳定醚氧上的孤对电子,使电化学稳定窗口拓展至超过 4.5 V ,成功适配氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, NVPF)高压正极。与此同时, Sn^{2+} 在钠金属负极表面被原位还原,形成富含 NaF 和 Na-Sn 合金的有机-无机复合SEI层,有效引导钠的致密沉积并抑制枝晶生长。以不含金属离子的三(五氟苯基)硼烷($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)为对照引发剂,通过系统对比揭示了 Sn^{2+} 离子桥联结构对离子传输、界面稳定性和电化学窗口的协同贡献。

1 试验材料

1.1 原位聚合电解质的制备与电池组装

所有操作均在高纯氩气手套箱(H_2O 的体积分数 $< 0.1 \times 10^{-6}$, O_2 的体积分数 $< 0.1 \times 10^{-6}$) 中完成。以 1,3-二氧戊环(DOL)同时作为聚合单体与溶剂。首先将双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI , 0.8 mol/L)和二氟草酸硼酸钠(NaDFOB , 0.2 mol/L)溶于经分子筛干燥的 DOL 中, 随后加入氟代碳酸乙烯酯(FEC, 体积分数 5%)和纤维素三乙酸酯(CTA, 质量分数 5%), 搅拌至完全溶解, 最后加入路易斯酸引发剂并迅速混合, 得到均一前驱体溶液。再选用两种路易斯酸引发剂进行对比, 一种为含 Sn^{2+} 的三氟甲磺酸锡($\text{Sn}(\text{OTf})_2$), 用于构建“离子桥联”结构, 另一种为不含金属离子的三(五氟苯基)硼烷($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 作为对照引发剂。根据引发剂的不同, 所得电解质分别命名为 SnPDOL-CTA 和 BPDOL-CTA ; 不含 CTA 的对照体系分别命名为 SnPDOL 和 BPDOL 。

正极极片裁切至所需尺寸后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 以上, 金属钠片裁为直径 16 mm 的圆片, 隔膜选用直径 19 mm 的聚丙烯隔膜。CR2025 扣式电池的叠片顺序(自下而上)为正极壳体、正极极片、前驱体电解液(30 μL)、隔膜、补液(30 μL)、钠金属片、不锈钢垫片与弹簧片, 以约 5 MPa 压力封口后室温静置 12 h, 使 DOL 单体充分完成原位开环聚合。半电池正极分别采用磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, NVP)和氟磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, NVPF), 活性物质、导电炭黑(Super-P)和聚偏二氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比混合涂布于铝箔上, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 后裁切为直径 14 mm 的极片。

1.2 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Gemini 300, Carl Zeiss)及其附带能谱仪(EDS)表征样品形貌与元素分布。X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, Thermo Scientific)分析循环后钠负极表面固态电解质界面(SEI)的化学组成, 所有谱图以 $\text{C } 1s$ (284.6 eV) 进行结合能校正。核磁共振波谱(NMR, Avance NEO 500 MHz, Bruker)确认 DOL 的开环聚合, 样品溶于氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6), 分别进行 ^1H 和 ^{13}C 谱测试。傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet iS20, Thermo Fisher)采用 ATR 模式, 测试范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱(alpha300R, WITec)采用 532 nm 激光, 扫描范围 $200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 。差示扫描量热(DSC, DSC 3500 Sirius, NETZSCH)在氩气气氛下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。热重

分析(TGA, STA200, HITACHI)在氩气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 材料表征

电化学阻抗谱(EIS)在 Biologic 电化学工作站上完成, 频率范围 $10^6\sim 10^{-1}\text{ Hz}$, 扰动电压 10 mV。 Na^+ 迁移数采用 Bruce-Vincent 法测定, 极化电压 10 mV。循环伏安(CV)测试采用 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池构型, 扫速 0.1 mV/s。线性扫描伏安(LSV)采用 $\text{SS}||\text{电解质}||\text{Na}$ 构型, 扫速 0.1 mV/s。临界电流密度(CCD)测试以 $0.05\text{ mA}/\text{cm}^2$ 为起始电流逐步递增。 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池长循环在 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 下进行。 $\text{Na}||\text{NVP}$ 电池在 2.5~4.0 V 窗口内以 0.2C 循环, $\text{Na}||\text{NVPF}$ 电池在 2.5~4.3 V 窗口内进行倍率测试(0.1C~5C)。分子的最高占据分子轨道(HOMO)能级通过密度泛函理论(DFT)计算获得, 几何优化与单点能计算在 Gaussian 软件中完成, 结果使用 Multiwfn 进行波函数分析^[31]。

2 试验方法及结果

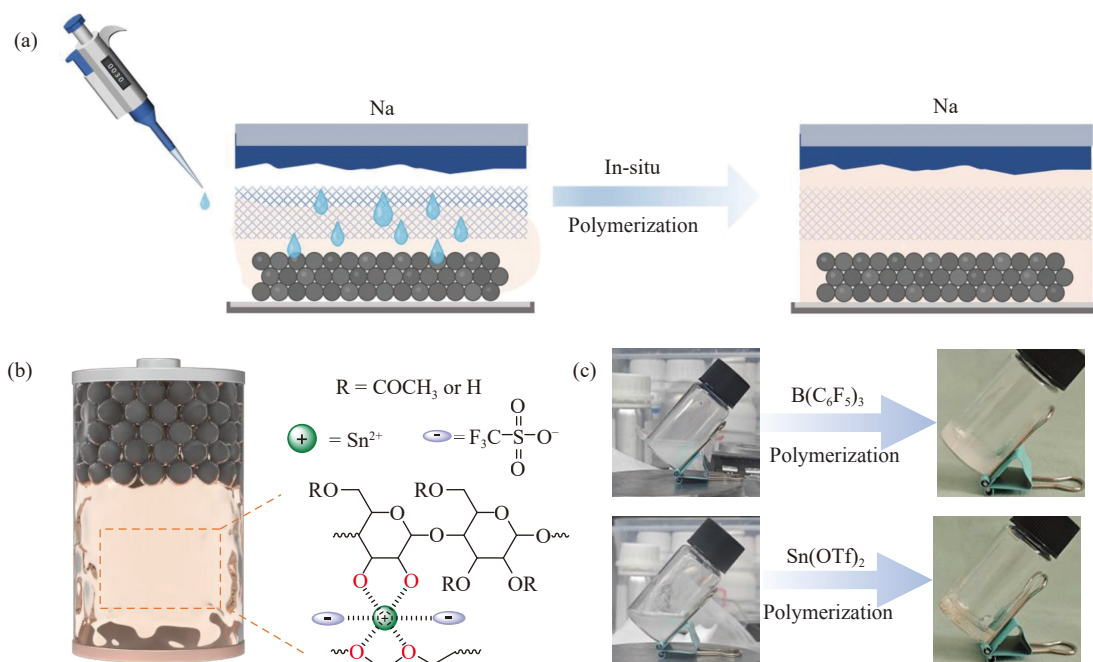
2.1 原位聚合电解质的结构与物性

图 1(a) 展示了原位聚合固态电解质的构建原理。将含有路易斯酸引发剂的 $\text{NaFSI}/\text{NaDFOB}/\text{DOL-CTA}$ 液态前驱体注入电池后, 其优异的流动性可充分润湿隔膜及电极表面, 随后原位聚合使电解质由液态转变为固态, 实现电解质与电极的一体化结合。图 1(b) 示意了 SnPDOL-CTA 的“离子桥联”结构, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 引发 DOL 在预先溶解了 CTA 的体系中发生原位开环聚合, 所生成的 PDOL 链通过 Sn^{2+} 配位交联点与 CTA 相连, 构建双网络结构。图 1(c) 的实物照片显示, 两种引发剂($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$) 均可使透明液态前驱体固化为半透明白色固体, 表明 DOL 单体已充分完成开环聚合。

图 2(a)(b) 对比展示了两种引发体系的聚合机理。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为强路易斯酸进攻 DOL 缩醛氧上的孤对电子, 使相邻 C-O 键异裂并以 $[\text{O-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 阴离子为活性端驱动链增长, 最终生成以 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 为重复单元的 PDOL。 Sn^{2+} 同样进攻缩醛氧引发开环, 得到相同重复单元的 PDOL, 但其离子体积较小, 与活性链末端形成更紧密的离子对, 更易引发链间转移, 产物微观结构更为多样。如图 2(d) 所示, ^1H NMR 中纯 DOL 单体在 δ 为 4.78×10^{-6} 和 3.78×10^{-6} 处的尖锐单峰在聚合后发生明显位移, SnPDOL-CTA 在 δ 约为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.6 \times 10^{-6}$ 区域出现大量密集新峰, 表明 Sn^{2+} 体系所得聚合物链中含有更多样的微观结构单元。图 2(e) 的 ^{13}C

NMR 中, SnPDOL-CTA 在 71×10^{-6} 附近的峰形与 BPDOL-CTA 存在差异, 进一步证实两种引发体系所

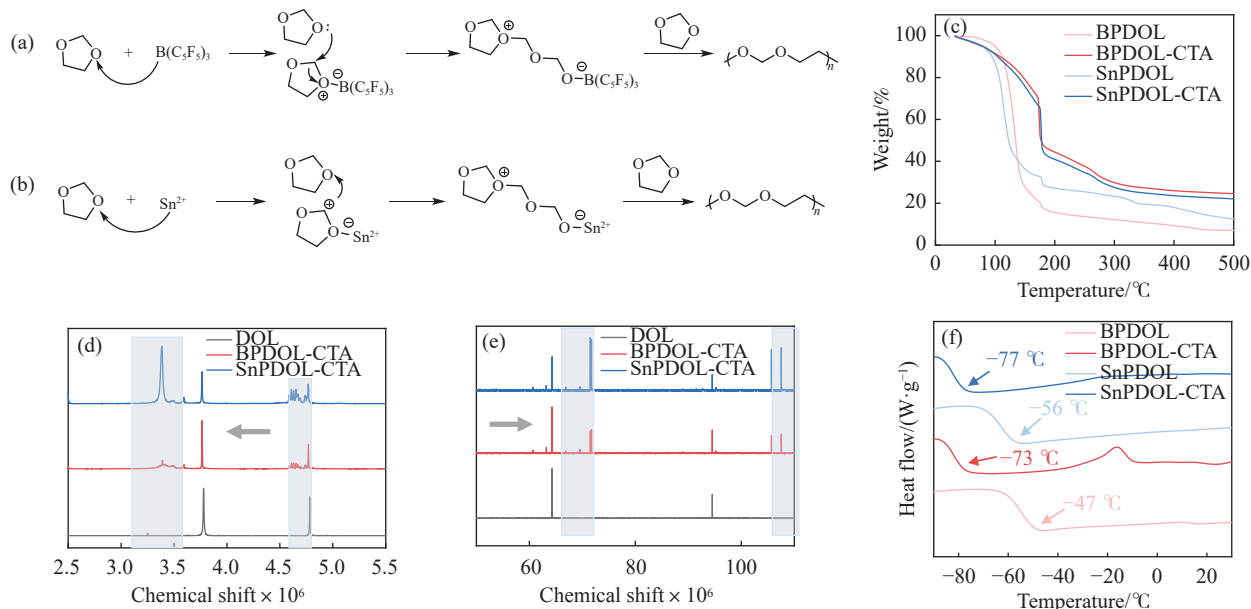
得 PDOL 在链规整性方面存在差异, 这种差异源于 Sn^{2+} 较小的离子体积导致的更频繁的链间转移与支化。



(a) 原位聚合实现电池一体化制备; (b) SnPDOL-CTA “离子桥联”结构示意图; (c) 分别由 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 和 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 引发的 DOL 聚合过程实物照片

图 1 原位聚合固态电解质的设计与制备

Fig. 1 Design and preparation of the in-situ polymerized solid-state electrolytes



(a) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 引发 DOL 聚合的反应机理; (b) Sn^{2+} 引发 DOL 聚合的反应机理; (c) 不同 PDOL 基电解质的 TGA 曲线; (d) 液态 DOL、BPDOL-CTA 和 SnPDOL-CTA 的 ^1H NMR 谱图; (e) 对应的 ^{13}C NMR 谱图; (f) 不同 PDOL 基电解质的 DSC 曲线

图 2 DOL 聚合机理与电解质热性能

Fig. 2 DOL polymerization mechanism and thermal properties of the electrolytes

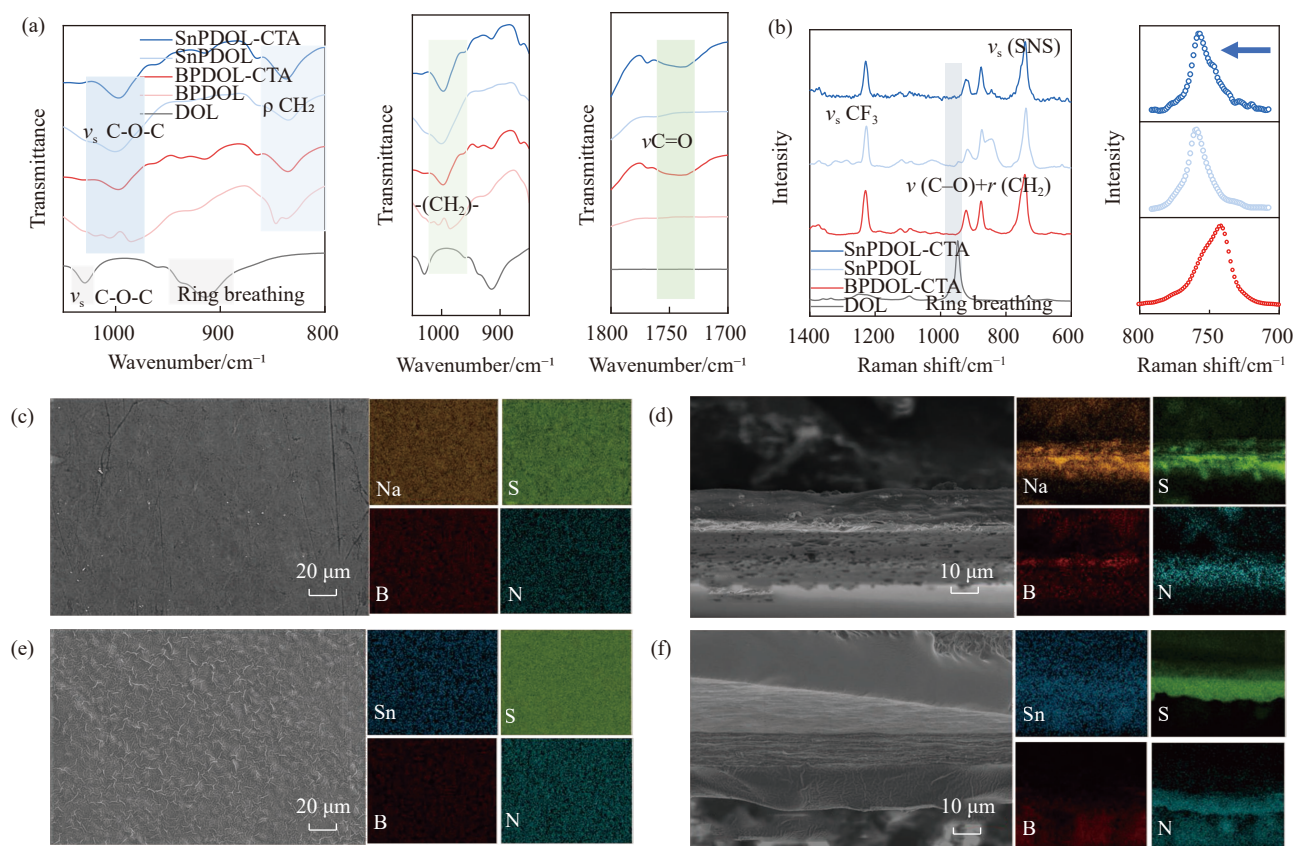
图 2(c) 为不同 PDOL 基电解质的 TGA 曲线。未引入 CTA 的 BPDOL 和 SnPDOL 在约 $110\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 即出现急剧失重, 而引入 CTA 后热分解起始温度提

升至约 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 表明 CTA 交联网络有效抑制了高温下的解聚反应。从图 2(f) 的 DSC 曲线可以看出, 引入 CTA 后电解质的玻璃化转变温度 (T_g) 显著降低。

BPDOL 和 SnPDOL 的 T_g 分别为 $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$, 引入 CTA 后分别降至 $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明 CTA 抑制了 PDOL 链段的规整排列, 促进了非晶态结构的形成, 有利于 Na^+ 传输。SnPDOL-CTA 的 T_g 最低 ($-77\text{ }^{\circ}\text{C}$), 推测 Sn^{2+} 与聚合物网络中氧原子的配位进一步提升了链段运动自由度。

图 3(a) 为各样品的 FTIR 谱图。纯 DOL 在 $910\sim 920\text{ cm}^{-1}$ 处的五元环“呼吸”振动峰在聚合后显著减弱乃至消失, 约 1000 cm^{-1} 处出现归属于线性 PDOL 链段 $\text{-CH}_2\text{-}$ 摇摆振动的新峰, 证实了开环聚

合的完成。含 CTA 的样品在 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区域出现 C=O 伸缩振动峰, 但 SnPDOL-CTA 中该峰强度较 BPDOL-CTA 减弱, 表明 Sn^{2+} 与 CTA 骨架羰基氧发生了配位。图 3(b) 的拉曼光谱进一步显示, 聚合后约 946 cm^{-1} 处 DOL 环状结构的特征峰消失, 同时在 740 cm^{-1} 附近对应 FSI 的 $\nu_s(\text{SNS})$ 振动峰中, SnPDOL-CTA 相较 BPDOL-CTA 发生了明显的高波数偏移, 表明 Sn^{2+} 与 FSI 之间存在较强的配位作用。上述结果共同印证了 Sn^{2+} 作为“离子桥”将 PDOL 与 CTA 双网络连接为一体的结构模型。



(a) FTIR 光谱; (b) 拉曼光谱; (c) BPDOL-CTA 表面的 SEM 图像及元素分布; (d) BPDOL-CTA 截面的 SEM 图像及元素分布; (e) SnPDOL-CTA 表面的 SEM 图像及元素分布; (f) SnPDOL-CTA 截面的 SEM 图像及元素分布

图 3 电解质的结构与形貌表征

Fig. 3 Structural and morphological characterization of the electrolytes

图 3(c) ~ (f) 为两种电解质的表面与截面 SEM 图像及对应 EDS 元素分布。BPDOL-CTA 膜表面均匀致密, 截面显示聚合物均匀填充于隔膜内部。SnPDOL-CTA 膜表面呈现均匀分布的细密褶皱纹理, 可能与 Sn^{2+} 引发体系产物较高的聚合度和更复杂的链结构有关。EDS 面扫描显示各元素在两种电解质中均呈均匀分布, 其中 SnPDOL-CTA 的 Sn 元素均匀嵌入聚合物网络而未见团聚, 有利于保证膜内离子传输路径的连续性。

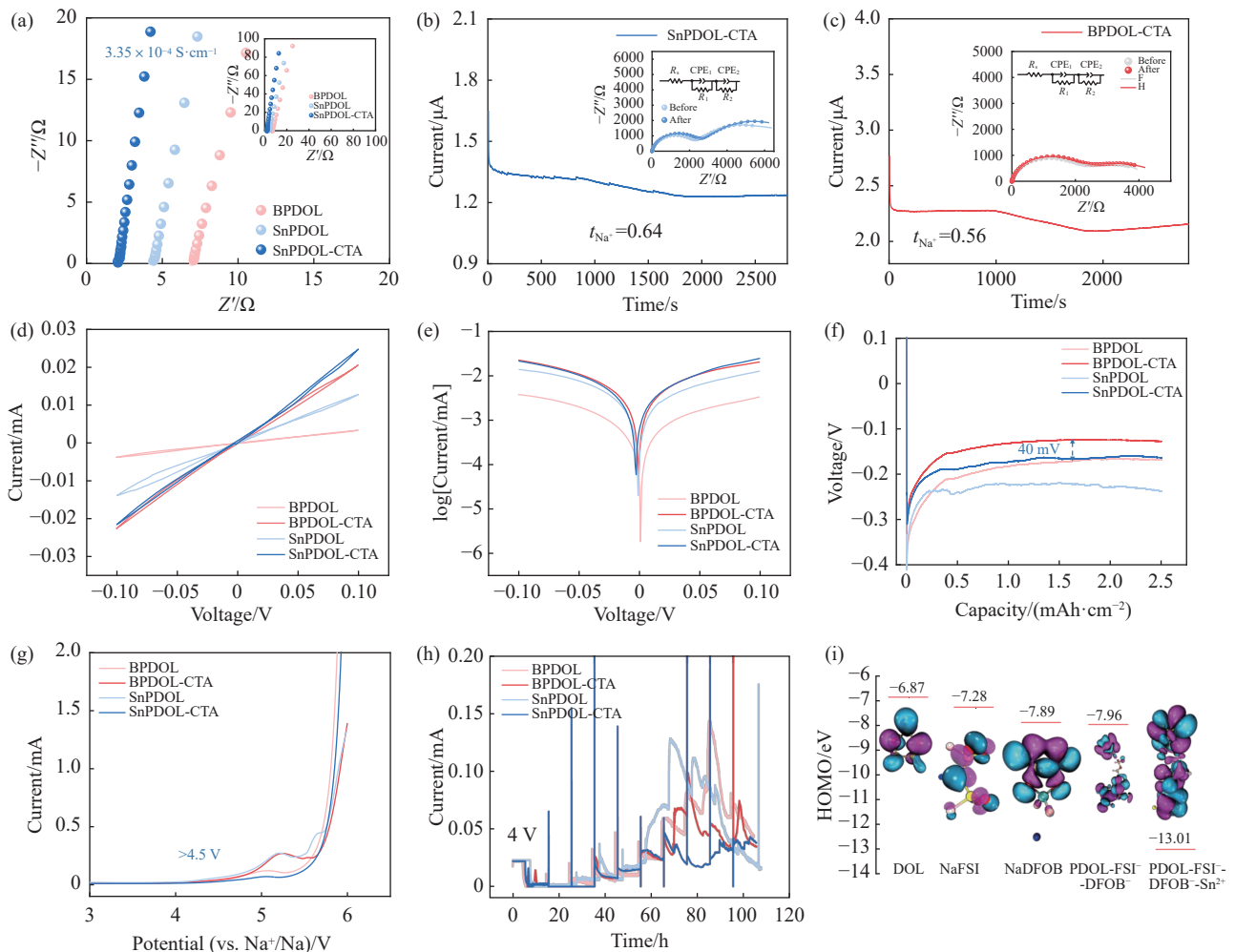
2.2 电解质的离子传输与电化学稳定性

图 4(a) 为不同电解质的 EIS 谱图。SnPDOL-CTA 的阻抗弧半径明显小于 BPDOL 和 SnPDOL, 其室温离子电导率为 $3.35 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。图 4(b)(c) 分别为 SnPDOL-CTA 和 BPDOL-CTA 的 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池直流极化曲线及极化前后的 EIS (插图)。SnPDOL-CTA 的 Na^+ 迁移数为 0.64, 高于 BPDOL-CTA 的 0.56。较高的 Na^+ 迁移数源于 Sn^{2+} 的双重配位效应, 一方面通过与 FSI 的配位有效锚定阴离子

运动, 另一方面与 CTA 含氧官能团配位构建连续的 Na^+ 传导通道, 二者协同提升了 Na^+ 的选择性传输。

图 4(d) 为四种电解质在 0.1 mV/s 扫速下的 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池 CV 曲线。SnPDOL-CTA 在钠沉积/溶出区间的氧化还原峰电流响应最大, BPDOL-CTA 次之, 未引入 CTA 的 BPDOL 和 SnPDOL 明显偏低, 表明 CTA 交联网络与 Sn^{2+} 离子桥联协同降低了电极-电解质界面阻抗, 加快了界面电荷转移。图 4(e) 为对应的 Tafel 曲线, 含 CTA 体系的交换电流密度 i_0 高于未含 CTA 的对照体系, 界面电荷转移能垒更低, 钠的沉积/溶出动力学更为迅速。图 4(f) 为四种电解质中 $\text{Na}||\text{Cu}$ 半电池在 0.5 mA/cm^2 下的

恒流沉积曲线。所有体系在初始阶段均呈现典型的成核尖峰, 随后进入稳态沉积平台。其中, BPDOL-CTA 和 SnPDOL-CTA 体系的成核尖峰明显弱于未引入 CTA 的 BPDOL 和 SnPDOL 对照组, 表明 CTA 双网络结构有效降低了 Na^+ 初始成核的能垒。值得注意的是, SnPDOL-CTA 的稳态平台位于约 -0.166 V , 较 BPDOL-CTA 的 -0.126 V 平台负移约 40 mV 。这一额外极化源于 Sn^{2+} 在 Cu 表面的优先还原及随后的 Na-Sn 合金化过程, 与 XPS 检测到的 Sn 相关物种相吻合, 表明 Sn^{2+} 在首圈即参与了负极界面的原位构建, 为后续致密均匀的 Na 沉积奠定了基础。



(a) EIS 谱图; (b) SnPDOL-CTA 和 (c) BPDOL-CTA 的 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池极化曲线 (插图为极化前后 EIS); (d) 四种电解质的 $\text{Na}||\text{Na}$ 对称电池 CV 曲线; (e) 对应的 Tafel 曲线; (f) 四种电解质中 $\text{Na}||\text{Cu}$ 半电池的恒流沉积曲线和 (g) LSV 曲线; (h) NVPF 正极体系的电化学浮充测试; (i) 不同分子的 HOMO 能级及优化几何构型

图 4 电解质的离子传输与电化学稳定性

Fig. 4 Ionic transport and electrochemical stability of the electrolytes

图 4(g) 为四种电解质的 LSV 曲线。BPDOL 和 BPDOL-CTA 在相对较低电位下即出现氧化电流, 抗氧化能力有限; 含 Sn^{2+} 的 SnPDOL 和 SnP-

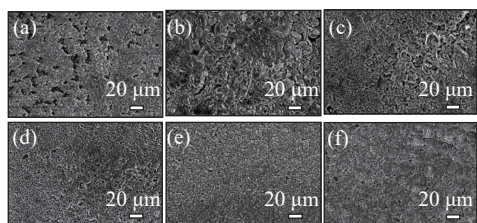
DOL-CTA 氧化分解电位显著提高, 其中 SnPDOL-CTA 的电化学稳定窗口超过 4.5 V , 表明 Sn^{2+} 构建的离子桥联结构有效拓宽了醚类电解质的氧化窗

口。图4(h)为以NVPF为正极的恒压浮充测试,测试从4 V起步,每10 h升压0.1 V。BPDOL和BPDOL-CTA的漏电流波动明显且整体偏高,而SnPDOL-CTA在升压至约4.8 V的过程中漏电流始终保持低位且平稳,说明 Sn^{2+} 离子桥联结构不仅增强了电解质本体的抗氧化能力,还有助于在正极界面形成稳定的钝化层。

为从分子层面揭示上述差异的根源,对各组分的HOMO能级进行了计算(图4(i))。纯DOL的HOMO能级为-6.87 eV,引入钠盐后NaFSI和NaDFOB分别为-7.28 eV和-7.89 eV,PDOL-FSI⁻-DFOB⁻体系降至-7.96 eV,表明阴离子与聚合物链段的配位有助于提升抗氧化能力。引入 Sn^{2+} 后,PDOL-FSI⁻-DFOB⁻- Sn^{2+} 的HOMO能级大幅降低至-13.01 eV,远低于其他组分,表明 Sn^{2+} 与FSI⁻及DFOB⁻的强配位作用从根本上稳定了醚氧上的孤对电子,显著提升了体系的抗氧化稳定性,与LSV和浮充测试结论相互印证。

2.3 钠金属负极稳定性

Cu||Na电池钠沉积试验考察了不同电解质对钠成核与生长行为的调控作用。图5(a)~(c)为BPDOL-CTA体系在0.1 mA/cm²电流密度下分别沉积1、3、5 mAh/cm²后Cu表面的SEM图像。随容量增加,钠沉积形貌持续恶化,1 mAh/cm²时表面已出现不均匀沉积,3 mAh/cm²时出现大量不规则块状堆积,5 mAh/cm²时表面被大面积枝晶状和苔藓状疏松钠覆盖。图5(d)~(f)为SnPDOL-CTA体系的对应结果,各容量下Cu表面均呈现均匀致密的沉积形貌,1 mAh/cm²时即形成平整沉积层,增至3 mAh/cm²和5 mAh/cm²后形貌仍保持致密均匀,颗粒细小且分布均匀。上述对比表明, Sn^{2+} 离子桥联结构通过均匀化离子传输通量,有效引导 Na^{+} 在惰性基底上均匀成核与致密生长。



BPDOL-CTA: (a) 1 mA/cm², (b) 3 mA/cm², (c) 5 mA/cm²;
SnPDOL-CTA: (d) 1 mA/cm², (e) 3 mA/cm², (f) 5 mA/cm²

图5 Cu||Na电池中Cu表面钠沉积形貌

Fig. 5 SEM images of Na deposits on Cu surface in Cu||Na cells

图6(a)(b)分别为BPDOL-CTA和SnPDOL-CTA的临界电流密度(CCD)测试结果。BPDOL-

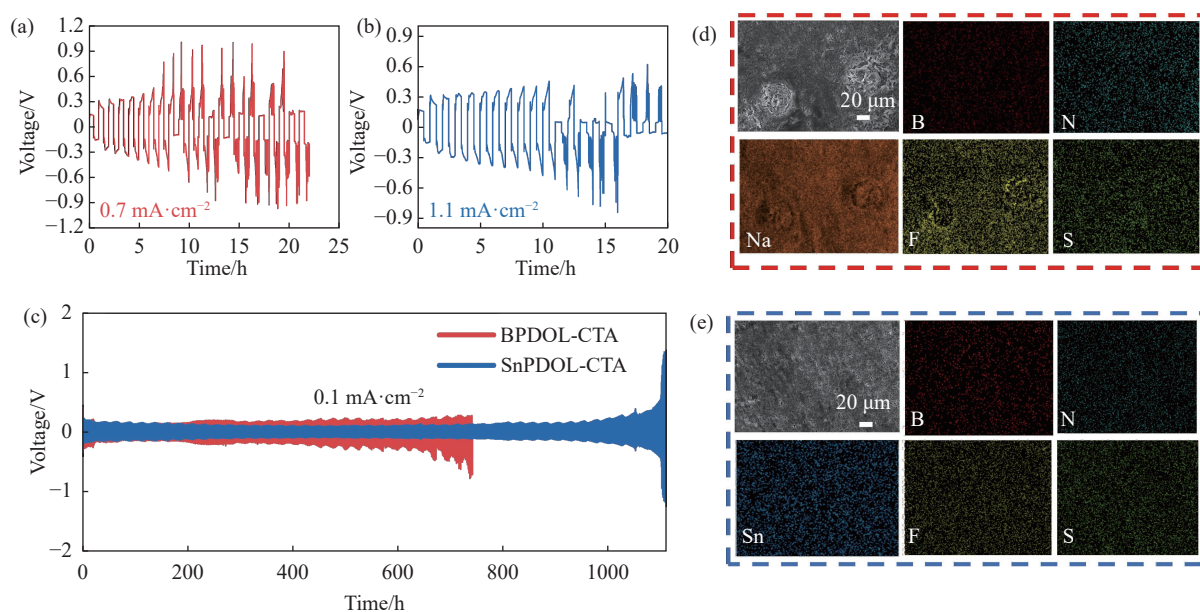
CTA的CCD为0.7 mA/cm²,而SnPDOL-CTA的CCD达1.1 mA/cm²,提升显著。这归因于 Sn^{2+} 同时与CTA和PDOL链段中醚氧官能团配位形成的“离子桥联”结构,一方面增强了电解质的整体机械强度,另一方面均匀化了 Na^{+} 传输通量,二者协同抑制了枝晶的优先形核与生长。图6(c)为两种体系在0.1 mA/cm²下的长循环性能。BPDOL-CTA在循环约700 h后极化电压急剧增大并随后发生波动失稳,而SnPDOL-CTA在超过1 100 h的循环中极化电压始终保持平稳,证明 Sn^{2+} 原位构建的复合SEI层能够在长期循环中维持结构完整性。

图6(d)(e)分别为BPDOL-CTA和SnPDOL-CTA钠对称电池循环后拆解所得钠金属表面SEM图像及EDS元素分布。BPDOL-CTA循环后的钠金属表面粗糙,可见明显裂纹和局部堆积,EDS显示B、N、Na、F、S分布不均,尤其F元素局部富集明显。SnPDOL-CTA循环后的钠金属表面平整光滑,无枝晶痕迹或裂纹,EDS中B、N、Sn、F、S各元素高度均匀分布。Sn元素的均匀分布直接证实了锡参与SEI构建,F元素的均匀分布表明NaF在界面上均匀形成。元素分布的高度一致性表明SnPDOL-CTA在钠金属表面构建了组成均匀、结构致密的SEI层,与CCD测试和长循环结果一致。

2.4 半电池性能

分别组装Na||NVPF和Na||NVP半电池,评估SnPDOL-CTA电解质的实际应用性能。图7(a)为四种电解质的Na||NVPF电池倍率性能。SnPDOL-CTA在0.1C下放电比容量达112 mAh/g,随倍率提升容量有所下降,但在0.5C时仍保持约80 mAh/g;相比之下,BPDOL-CTA和BPDOL体系在各倍率下的容量均明显偏低,SnPDOL-CTA的倍率优势随电流增大而愈发显著。图7(b)为SnPDOL-CTA基Na||NVPF电池在不同倍率下的充放电曲线,在2.5~4.3 V电压范围内,0.1C、0.2C和0.5C下均保持清晰的充放电平台且极化较小,表明其对高压NVPF正极具有良好的电化学适配性。

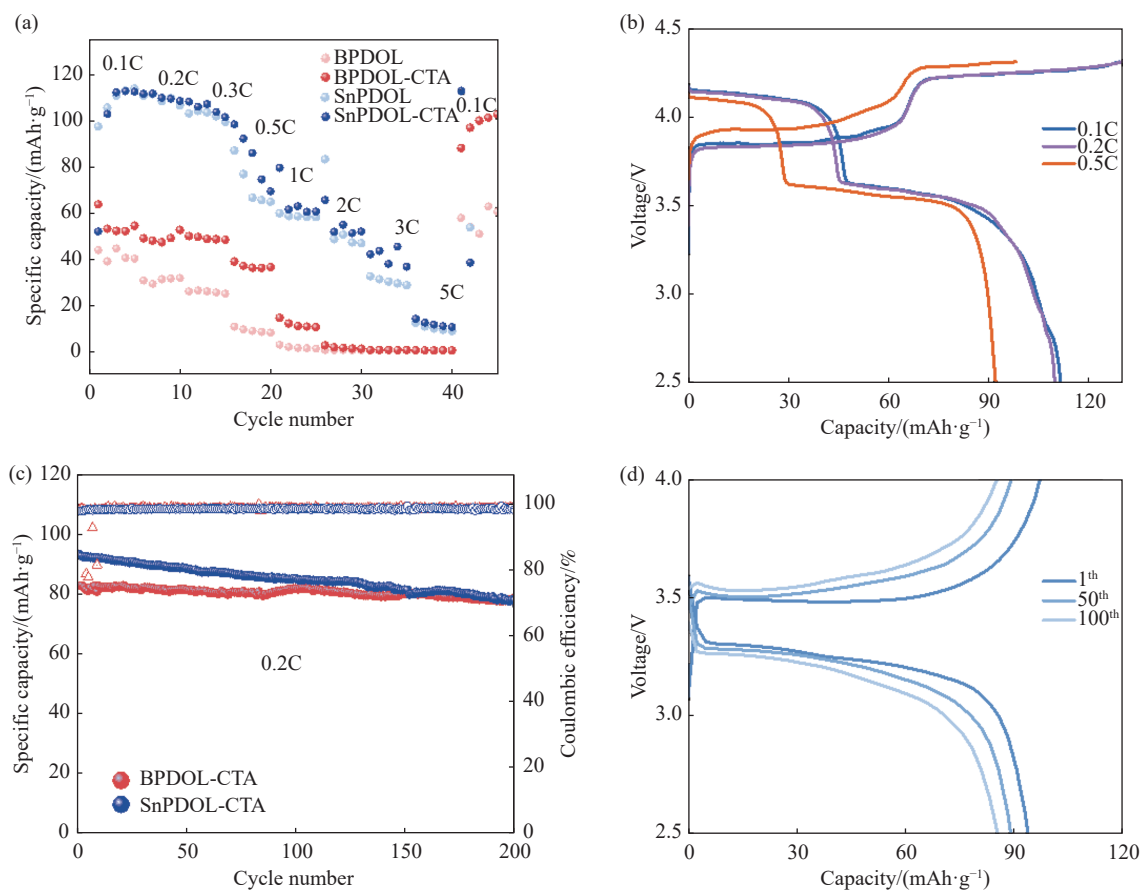
图7(c)为Na||NVP电池的循环性能。SnPDOL-CTA的首圈放电比容量为93.56 mAh/g,高于BPDOL-CTA体系的83.07 mAh/g。在0.2C倍率下经200圈循环后,SnPDOL-CTA仍保持较高容量且库仑效率接近100%,而BPDOL-CTA的容量在循环过程中持续衰减。图7(d)为SnPDOL-CTA基Na||NVP电池的充放电曲线,在2.5~4.0 V电压窗口内第1、50、100圈的平台位置和容量均高度一致,表明界面稳定性良好,充放电过程具有较高的可逆性。



临界电流密度测试: (a)BPDOL-CTA, (b) SnPDOL-CTA; (c) $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的长循环性能; 钠对称电池循环后钠金属表面的 SEM 图像及对应元素分布: (d) BPDOL-CTA, (e) SnPDOL-CTA

图 6 钠对称电池测试与循环后负极表征

Fig. 6 Sodium symmetric cell tests and post-cycling anode characterization



(a) Na||NVPF 电池的倍率性能; (b) SnPDOL-CTA 基 Na||NVPF 电池的充放电曲线; (c) Na||NVP 电池的循环性能; (d) SnPDOL-CTA 基 Na||NVP 电池的充放电曲线

图 7 半电池性能

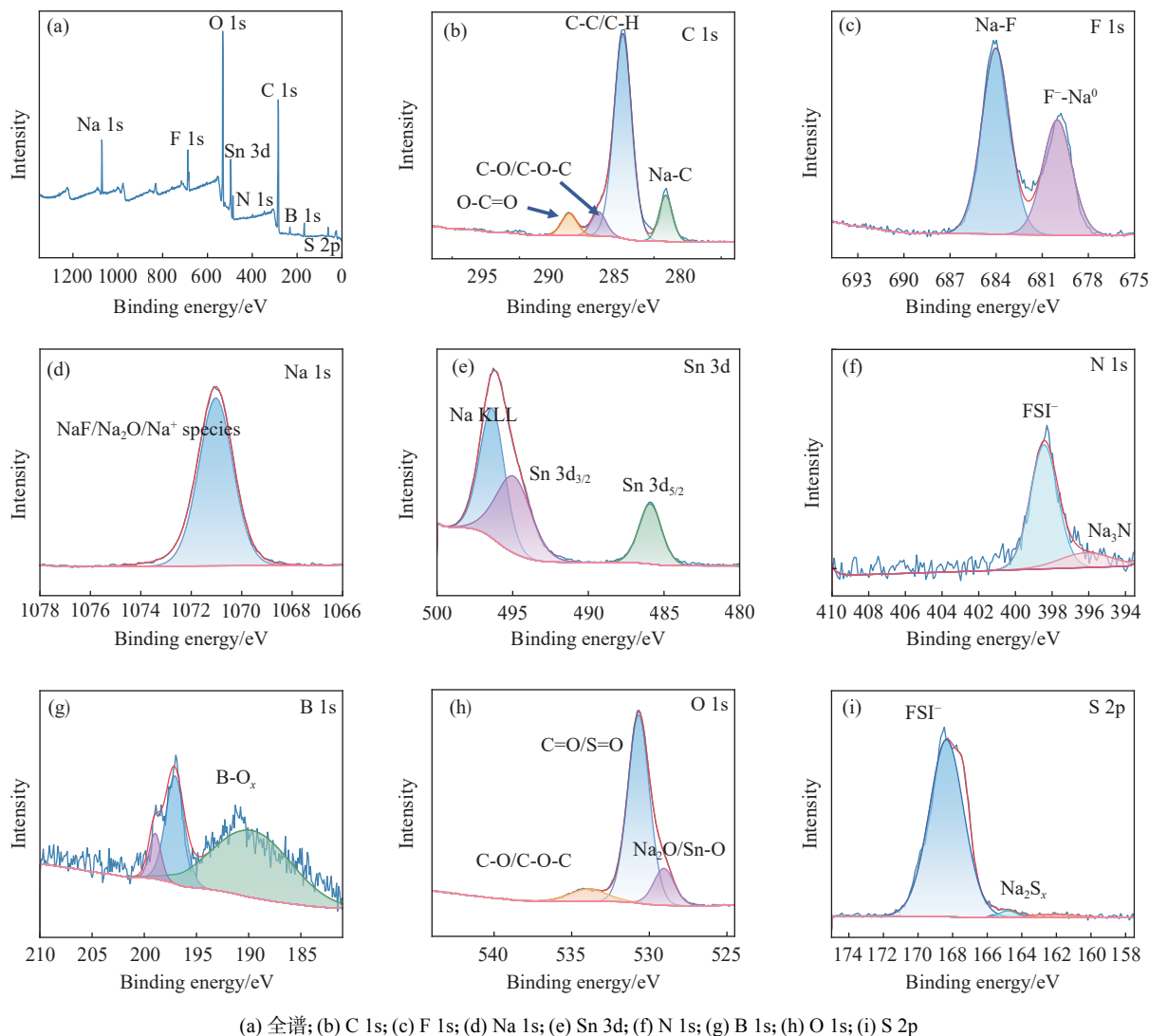
Fig. 7 Half-cell performance

2.5 原位界面工程

对循环后的钠负极进行 XPS 分析,以揭示 Sn-PDOL-CTA 电解质在钠金属表面构建的 SEI 化学组成(图 8)。全谱检测到 C、O、F、Na、N、B、S 和 Sn,表明电解质各组分均参与了 SEI 的构建。

C 1s 谱(图 8(b))拟合得到 281.58、284.78、286.58、288.88 eV 四个峰。284.78 eV 处的主峰归属于 C-C/C-H; 286.58、288.88 eV 处的峰对 C-O/C-

O-C 和 O-C=O,表明界面含有来自 DOL 开环聚合的聚醚骨架和 CTA 分解产生的酯类/羧酸盐类有机组分; 281.58 eV 处的弱峰可归属于强还原环境下形成的钠-碳类还原产物。O 1s 谱(图 8(h))在 533.88、530.58、529.08 eV 处呈现三个分峰,分别对应 C-O/C-O-C 醚氧、有机-无机配位氧(Na-O_x 、B-O 或 RO-Na)和低结合能无机氧物种,与 C 1s 结果相互印证。



(a) 全谱; (b) C 1s; (c) F 1s; (d) Na 1s; (e) Sn 3d; (f) N 1s; (g) B 1s; (h) O 1s; (i) S 2p

图 8 SnPDOL-CTA 钠对称电池循环后 SEI 的 XPS 谱图

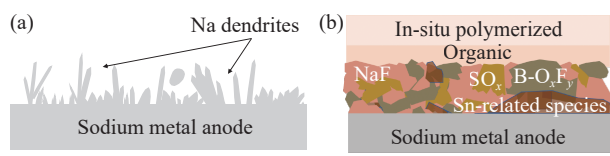
Fig. 8 XPS spectra of the SEI after cycling in a SnPDOL-CTA sodium symmetric cell

F 1s 谱(图 8(c))拟合得到 683.98、679.98 eV 两个组分: 683.98 eV 主峰归属于 NaF, 表明界面中形成了富氟无机相; 679.98 eV 次峰对应金属氟化物类物种(如 Sn-F 配位或 OTf 分解残余)。Na 1s 谱(图 8(d))在 1071.98 eV 处呈单峰, 考虑到 Na 1s 化学位移较小且易受荷电效应影响, 该峰可作为 SEI 中 Na 基无机盐普遍存在的辅助证据。

B 1s 谱(图 8(g))在低结合能区出现归属于 B-O_x 类物种的特征组分, 另在较高结合能处可见 DFOB 衍生的含硼物种, 表明 NaDFOB 在钠金属表面发生了还原分解并参与了界面无机相的构建; 这一结果与图 6 的 EDS 面扫描中观察到的 B 元素均匀分布相互印证。N 1s 谱(图 8(f))在 398.48 eV 处的主峰归属于 FSI⁻阴离子的-N(SO₂)₂-残留, 396.08 eV

处的弱峰对应少量还原态含氮物种。S 2p 谱(图 8(i))在 168.38 eV 处出现 SO_x 特征峰,表明 FSI 和 OTf 阴离子在循环中均发生分解并参与了界面膜的构建。Sn 3d 谱(图 8(e))拟合得到 Sn 3d_{5/2}(约 485.88 eV)和 Sn 3d_{3/2}(约 494.38 eV)双峰,对应金属 Sn^0 或 Na-Sn 合金物种;约 496.39 eV 处的弱组分可归属于残留的高价态 Sn-O 类物种。该结果证实 Sn^{2+} 不仅作为聚合引发剂,还在首圈循环中被原位还原并进一步参与 SEI 的形成。

综合以上结果,SnPDOL-CTA 在钠金属表面构建了有机-无机分层 SEI 结构:最外层为 DOL、FEC 及 CTA 衍生的有机组分,提供柔韧性以适应循环中的体积变化;中间层富集 NaF、 SO_x 和 $\text{B-O}_x\text{F}_y$ 等无机组分,兼具机械强度与离子电导通道;最内层则富集金属 Sn 及 Na-Sn 合金相,作为亲钠成核位点。三层协同保障了 Na^+ 传输的均匀性与界面的长期稳定性,为下文图 9 提出的分层 SEI 模型提供了化学组成层面的直接依据。



(a) 无有效界面保护时钠枝晶不可控生长的失效模式; (b) SnPDOL-CTA 电解质在钠负极表面原位构建的分层 SEI 结构
图 9 钠金属负极界面机理示意

Fig. 9 Schematic illustration of the sodium metal anode interfacial mechanism

图 9(a) 示意了无有效界面保护时钠金属负极的失效模式。在传统电解质体系中,钠金属表面缺乏稳定钝化层,局部电流密度的微小起伏即被放大为不均匀的 Na^+ 通量,使沉积优先在缺陷或高曲率位点发生,进而诱发枝晶不可控生长,最终导致库仑效率下降、对称电池短路失效(与图 6(c) 中 BPDOL-CTA 在约 700 h 出现的失稳现象一致)。这表明,仅通过聚合物本体改性而不构建稳定 SEI,难以从根本上抑制枝晶问题。

基于图 8 的 XPS 分析及前文 SEM/EDS 与电化学结果,图 9(b) 构建了 SnPDOL-CTA 在钠金属表面原位形成的分层 SEI 模型。该分层结构由各组分还原电位与界面亲和性的差异主导形成: Sn^{2+} 还

原电位最正,最先在钠金属表面被还原为金属 Sn 并部分形成 Na-Sn 合金,富集于最内层;阴离子(FSI^- 、 DFOB^-)随后在富 Sn 的界面上还原分解,分别生成 NaF、 SO_x 和 $\text{B-O}_x\text{F}_y$ 等无机组分构成中间层;而原位聚合的 PDOL/CTA 网络由于热力学上不直接参与电化学还原,得以保留为最外层有机相。

各层在功能上形成互补。最内层的 Na-Sn 合金相亲钠性强,可作为 Na^+ 优先沉积位点,均匀化 Na^+ 通量并降低成核能垒,与图 4(f) 中 SnPDOL-CTA 平台电位负移约 40 mV 的现象相吻合;中间无机层中,高模量的 NaF 提供机械刚性以阻挡枝晶穿刺,电子绝缘的 SO_x 物种抑制 SEI 的持续生长, $\text{B-O}_x\text{F}_y$ 则有助于 Na^+ 在界面处的解离与快速传输;最外层有机相提供柔韧性,缓冲循环过程中钠负极的体积变化避免了 SEI 因机械应力而开裂。三者协同使 SnPDOL-CTA 在 1.1 mA/cm² 的临界电流密度下仍维持稳定循环,并支撑对称电池超过 1 100 h 的长期稳定运行(图 6(a)(c)),印证了原位多组分协同界面工程策略的有效性。

3 结论

1) 以 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 为路易斯酸引发剂,通过 DOL 原位开环聚合并结合 CTA,构建了 SnPDOL-CTA 双网络固态电解质,并以 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 引发的 BPDOL-CTA 体系作为对照,揭示了 Sn^{2+} “离子桥联”结构的调控机制。

2) Sn^{2+} 同时与 PDOL 链段和 CTA 骨架中的醚氧官能团配位形成双网络交联结构,体系 HOMO 能级由 -7.96 eV 降低至 -13.01 eV,电化学稳定窗口拓展至超过 4.5 V,成功适配 NVPF 高压正极。

3) SnPDOL-CTA 电解质的室温离子电导率为 3.35×10^{-4} S/cm, Na^+ 迁移数达 0.64,钠对称电池稳定循环超过 1 100 h,临界电流密度达 1.1 mA/cm²。

4) 在钠金属负极侧, Sn^{2+} 被原位还原并参与构建了富含 NaF 和 Na-Sn 合金的有机-无机复合 SEI 层,各元素在负极表面均匀分布,有效引导钠的致密沉积并抑制枝晶生长。

5) 搭配 NVP 和 NVPF 正极的半电池均表现出良好的循环稳定性与倍率性能。

参考文献

- [1] Aman S, Iqbal S, Chishti A N, et al. A multifunctional $\text{Na}_2\text{Se}/\text{Zn-Mn}$ skeleton enables processable and highly reversible sodium metal anode[J]. Small, 2025, 21: 2407682.
- [2] Huang Bicheng, Sun Shixiong, Wan Jing, et al. Ultrahigh nitrogen content carbon nanosheets for high stable sodium metal anodes[J]. Advanced Science, 2023, 10: 2206845.

- [3] Liu Yueyue, Wang Hui, Yang Haoyuan, et al. Longevous sodium metal anodes with high areal capacity enabled by 3D-printed sodiophilic monoliths[J]. *ACS Nano*, 2023, 17: 10844-10856.
- [4] Moorthy M, Thangavel R, An S Y, et al. Recent trends in artificial SEI layers for controlling dendrite formation and enhancing cycle life: toward stable and durable sodium metal batteries[J]. *Small*, 2025, 21: 2502974.
- [5] Gao Yihong, Yao Yu, Shi Pengcheng, et al. Advanced interphases layers for dendrite-free sodium metal anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17: 17881-17894.
- [6] Singla A, Naik K G, Vishnugopi B S, et al. Heterogeneous solid electrolyte interphase interactions dictate interface instability in sodium metal electrodes[J]. *Advanced Science*, 2024, 11: 2404887.
- [7] Liu Pei, Miao Licheng, Sun Zhiqin, et al. Sodiophilic substrate induces NaF-rich solid electrolyte interface for dendrite-free sodium metal anode[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2406058.
- [8] Yin Hong, Cao Yingqi, Wang Yaru, et al. Artificial solid electrolyte interphase for sodium metal batteries: mechanistic insights and design strategies[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8: e70077.
- [9] Li Yueqing, Wei Bixia, Yu Jing, et al. Multiple Na^+ transport pathways and interfacial compatibility enable high-capacity, room-temperature quasi-solid sodium batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 666: 447-456.
- [10] Chen Dongjiang, Chen Wei, Zhang Bowen, et al. Ultrathin yet robust quasi-solid-state electrolyte with ion-selective channel for superior alkali-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35: 2503786.
- [11] Nguyen A G, Verma R, Song G C, et al. In situ polymerization on a 3D ceramic framework of composite solid electrolytes for room-temperature solid-state batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10: 2207744.
- [12] Yang J S, Sangabathula O, Park C J. Synergistic design of 3D $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ -based composite solid electrolyte via in-situ polymerization for solid-state sodium batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 698: 137994.
- [13] Ma Jian, Feng Xuyong, Wu Yueyue, et al. Stable sodium anodes for sodium metal batteries (SMBs) enabled by in-situ formed quasi solid-state polymer electrolyte[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 77: 290-299.
- [14] Yang Hua, Jing Maoxiang, Wang Li, et al. PDOL-based solid electrolyte toward practical application: opportunities and challenges[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16: 127.
- [15] Yu J, Hong S, Park M, et al. A multifunctional potent Lewis acid for in situ formation of poly-dioxolane electrolytes toward high-performance quasi-solid state lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2026, 13: e19181.
- [16] Li Ting, Chen Kai, Yang Borui, et al. In situ polymerization of 1, 3-dioxolane and formation of fluorine/boron-rich interfaces enabled by film-forming additives for long-life lithium metal batteries[J]. *Chemical Science*, 2024, 15: 12108-12117.
- [17] An Hanwen, Li Menglu, Liu Qingsong, et al. Strong Lewis-acid coordinated PEO electrolyte achieves 4.8 V-class all-solid-state batteries over 580 Wh kg^{-1} [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 9150.
- [18] Li Shimei, Hong Hu, Yang Xinru, et al. In situ polymerized polyfluorinated crosslinked polyether electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37: 2504333.
- [19] Wu Yuanlong, Luo Piao, Su Kexin, et al. Local charge homogenization strategy enables ultra-high voltage tolerance of polyether electrolytes for 4.7 V lithium metal batteries[J]. *National Science Review*, 2025, 12: nwae436.
- [20] Tian Yuan, Pei Nanbiao, Xue Jiyuan, et al. In situ analysis of gaseous products from PEO-based polymer electrolyte decomposition[J]. *Chemical Science*, 2025, 16: 18126-18134.
- [21] Tang Lingfei, Chen Bowen, Zhang Zhonghan, et al. Polyfluorinated crosslinker-based solid polymer electrolytes for long-cycling 4.5 V lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 2301.
- [22] Liu Lei, Li Yong, Su Tao, et al. Sandwich-model cathode electrolyte interphase facilitating all-climate high-voltage nickel-rich cathode-based lithium metal batteries with LiBF_4 -based electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37: 2508595.
- [23] Zhang Xueyan, Cheng Shichao, Fu Chuanka, et al. Advancements and challenges in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2025, 17: 2.
- [24] Liang Hongmei, Wang Li, Wang Aiping, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: a review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15: 42.
- [25] Yang Xiaochen, Wang Xinyu, Xiang Yue, et al. Asymmetric electrolytes design for aqueous multivalent metal ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16: 51.
- [26] Moorthy M, Moorthy B, Ganesan B K, et al. A series of hybrid multifunctional interfaces as artificial SEI layer for realizing dendrite free, and long-life sodium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2300135.
- [27] Mo Wenwu, Zhu Xiaowei, Li Huanyu, et al. Physical rolling to construct sodium-tin alloy interface to stabilize sodium metal anodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 709: 139879.
- [28] Cao Liang, Guo Jia, Feng Yong, et al. A rooted multifunctional heterogeneous interphase layer enabled by surface-reconstruction for highly durable sodium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34: 2313962.
- [29] Mo Wenwu, Hu Shaojie, Li Huanyu, et al. Designing multifunctional artificial SEI layers for long-term stability of sodium metal anodes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683: 600-609.
- [30] Chen Jiayu, Feng Sheng, Lai Hongjian, et al. Interface ionic/electronic redistribution driven by conversion-alloy reaction for high-performance solid-state sodium batteries[J]. *Small Methods*, 2024, 8: 2301201.
- [31] Lu Tian, Chen Feiwu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.