

YANG Caizhen, LI Zongyou, ZHANG Jianguo, YU Qiyao. A Wide Temperature Range Sodium Solid-state Battery Resistant to Extreme Environments for Deep Space Exploration (in Chinese). *Chinese Journal of Space Science*, 2026, 46(3): 785–794. CSTR:32142.14.cjss.2025–0075. DOI:10.11728/cjss2026.03.2025–0075

面向深空探测耐极端环境的新型 宽温域钠固态电池*

杨偲赓 李宗佑 张建国 于琪瑶

(北京理工大学机电学院 北京 100081)

摘要 为满足深空探测、极地观测等极端环境下对能源系统宽温域适应性与高安全性的迫切需求,设计并制备了一种新型有机-无机复合钠固态电解质,用于构建宽温域高性能钠固态电池。研究采用具有钙钛矿结构的甲胺氯化铅 (MAPbCl₃) 作为无机离子导体,与海藻酸钠 (SA) 及多官能团单体 ETPTA 复合,并通过原位紫外光引发聚合,形成稳定致密的聚合物网络骨架,实现无机填料的均匀分散与界面紧密结合。电化学测试结果表明,该复合电解质在室温下表现出较高的离子电导率 ($5.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 Na^+ 迁移数 (0.65),显著优于非原位分散体系。在 $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ 温域内,组装的 NVP|MSE-s|Na 全固态电池在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 500 圈后,容量保持率达 71.5%,且仍能保持稳定循环与良好的倍率性能。进一步分析表明,原位构建的复合结构显著改善了电解质/电极界面的相容性,提高了热稳定性与机械强度,有效抑制枝晶生长。研究表明,该复合电解质可实现宽温域稳定运行与长期循环,为极端环境下钠固态电池的发展提供了一种具有前景的材料体系。

关键词 有机-无机复合电解质, 钠固态电池, 低温性能, 原位聚合

中图分类号 V524

A Wide Temperature Range Sodium Solid-state Battery Resistant to Extreme Environments for Deep Space Exploration

YANG Caizhen LI Zongyou ZHANG Jianguo YU Qiyao

(School of Mechatronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract To address the urgent demand for energy storage systems with wide-temperature-range adaptability and high safety under extreme environments such as deep space exploration and polar observation, a novel organic-inorganic composite sodium solid electrolyte has been developed for constructing high-performance sodium solid-state batteries. The electrolyte was synthesized by combining methylammonium lead chloride (MAPbCl₃) with a perovskite structure as the inorganic ion conductor, Sodium

* 第十届中国科协青年人才托举工程项目资助

2025-05-12 收到原稿, 2025-09-11 收到修定稿

um Alginate (SA) as the flexible polymer backbone, and Ethoxylated Trimethylolpropane Triacrylate (ETPTA) as a multifunctional crosslinker. Through *in-situ* Ultraviolet (UV)-initiated polymerization, a dense and robust composite polymer network was formed, ensuring homogeneous dispersion of inorganic fillers and intimate interfacial contact. Electrochemical characterization revealed that the as-prepared composite electrolyte exhibited a high ionic conductivity of $5.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and a sodium-ion transference number of 0.65 at room temperature, which are significantly higher than those of conventional *ex-situ* mixed systems. The assembled NVP|MSE-s|Na all-solid-state battery delivered excellent cycling stability, retaining 71.5% of its initial capacity after 500 cycles at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ and maintaining good electrochemical performance across a wide temperature range from -40°C to 80°C . Even at subzero temperatures, the cell showed stable charge/discharge behavior and suppressed dendritic growth. Further analyses confirmed that the *in-situ* formed composite structure effectively enhanced interfacial compatibility, thermal stability, and mechanical integrity, leading to reduced interfacial impedance and improved long-term cycling durability. These synergistic effects enabled the electrolyte to withstand harsh thermal and mechanical conditions while maintaining fast Na^+ transport. This work demonstrates that integrating perovskite-type inorganic conductors within a UV-cured polymer matrix *via in-situ* polymerization is an effective strategy for constructing wide-temperature solid electrolytes. The proposed composite electrolyte system holds great promise as a safe and reliable energy storage solution for sodium solid-state batteries in extreme environments, particularly for applications such as deep space exploration, polar expeditions, and aerospace electronics.

Key words Organic-inorganic composite electrolyte, Sodium solid-state battery, Low-temperature performance, *In-situ* polymerization

0 引言

随着深空探测任务的拓展与卫星技术的飞速发展, 高效、可靠的空间能源系统已成为保障航天器长期稳定运行的核心要素. 储能电池以高能量密度、低自放电率、充放电控制方便、循环寿命长等优点, 在航空航天领域中发挥了至关重要的作用. 传统卫星能源主要依赖太阳能电池阵与锂离子电池的组合系统, 然而, 在极端空间环境 (例如深空低温、高强度辐射、长期真空暴露) 及复杂任务需求 (如月球极区探测、木星辐射带穿越) 下, 现有能源体系面临严峻挑战: 传统锂离子电池的液态电解质易挥发、低温性能骤降, 且钴、镍等关键材料的资源限制与成本压力日益凸显^[1-3]; 放射性同位素热电发电机 (RTG) 虽具备全环境适应性, 但高昂造价与核安全风险限制了其大规模应用^[4]. 因此, 亟待开发兼具高安全性、宽温域适应性与资源可持续性的新型空间储能技术.

与传统锂离子电池的液态电解质在极端低温环境下的固有缺陷 (例如液态电解液凝固、电极极化加剧、电解质传导性骤降) 不同, 此类缺陷严重制约了深空探测任务的可靠性与续航能力^[5,6]. 固态电池凭借

固态电解质对极端温度的优异耐受性 (无相变结构、宽电化学窗口), 在极端温度条件下展现出更强的环境适应性, 是突破低温性能瓶颈的理想选择^[7,8]. 其中钠固态电池 (Solid-State Sodium Batteries, SSSBs) 因钠资源丰度 (地壳含量 2.6%, 远超锂的 0.006%) 与低成本特性, 尤为适合大规模航天应用^[1]. 除成本优势外, 钠固态电池在低温适应性方面展现出独特优势. 一方面, Na^+ 离子具有更大的半径, 其在 NASICON 或钙钛矿等开放晶体结构中展现出更低的扩散势垒和更高的低温迁移率^[9]; 另一方面, 钠金属在固态电解质界面沉积行为更均匀、结构更稳定, 能够显著提升低温循环寿命^[10]. 除此之外, 部分钠基电极材料在低温下结构更稳定, 且与固态电解质在热膨胀系数上的匹配优于锂系统, 有利于缓解低温下的界面开裂问题^[11].

然而, 当前主流固态电解质体系在空间极端条件下仍面临诸多瓶颈. 硫化物类电解质在低温下电导率迅速衰减且对湿度高度敏感, 氧化物类电解质界面刚性大, 易在热循环中发生接触失效, 而有机聚合物基电解质 (如 PEO) 在低温下玻璃化转变温度上升, 离子迁移率下降明显, 且界面电化学稳定性不足^[12,13].

部分聚合物材料在高电压下不稳定, 限制了其在高能量密度系统中的应用。

为应对上述问题, 构建无机-有机复合固态电解质 (Composite Solid-State Electrolytes, CSSEs) 成为当前研究热点, 其结合无机相的高离子导电率与聚合物相的柔性、成膜性, 成为提升钠固态电池低温性能的关键路径。通过将高离子导电率、热稳定性的无机组分 (例如 NASICON 或钙钛矿) 引入到柔性有机聚合物基体中 (例如 PVDF-HFP, PMMA), 形成“软-硬协同”界面, 可兼顾低温导电性与界面接触性能, 显著提升固态电池的低温适应性^[11,14]。

聚焦于钠固态电池在卫星能源系统中的适用性研究, 以经典有机-无机杂化钙钛矿 MAPbCl₃ 为离子导电骨架, 结合海藻酸钠 (Sodium Alginate) 与 ETPTA 原位聚合作为柔性聚合物基底, 设计并原位合成高性能均一相复合固态电解质。通过多相协同结构优化、界面稳定性调控及低温电化学测试, 旨在构建一类具备宽温域稳定性、高离子导电率 (约 $5.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、高离子迁移数 (0.65) 与优良界面兼容性的复合电解质体系, 推动钠固态电池在环境下的实际应用。

1 实验部分

1.1 材料

海藻酸钠 (SA)、氯化铅 (PbCl₂, 99%) 由赞城 (天津) 科技有限公司提供; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%)、甲醇 (MeOH, 99.9%) 由阿拉丁试剂有限公司提供; 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA)、2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (HMPP)、甲胺盐酸盐 (MAcl, 99%) 由上海迈瑞尔生化科技有限公司提供; 磷酸钒钠 (NVP, Na₃V₂(PO₄)₃) 和钠金属由阿法埃莎 (中国) 化学有限公司提供; 液态电解质 (1 M NaClO₄ 的 PC 溶液, DEC: EC=1:1 体积比, 并含有 5% 的 FEC, NC-013) 由多多化学有限公司提供。

1.2 钙钛矿电解质的制备

在文献 [15] 合成方法的基础上, 结合本实验需求对其进行了优化。将摩尔比为 1:1 的 MAcl 和 PbCl₂ 溶解在 DMF/DMSO 体积比为 1:1 的混合溶剂中, 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 常温搅拌溶液至清澈透明。后将其

在 80℃ 下搅拌 4 h, 使用 22 μm 孔径聚四氟乙烯滤网过滤, 洗涤后烘干获得 MAPbCl₃ (MPCl) 晶体粉末, 并存放于干燥环境中。

1.3 复合电解质膜的制备

分别将 1 mmol (278.1 mg) PbCl₂, 200 mg ETPTA 和 100 mg SA, 67.52 mg MPCl, 200 mg ETPTA 溶于 3 mL DMF 中, 将其在 70℃ 加热条件下过夜搅拌得到溶液 a 和 b。将清澈的溶液 a 与 b 混合, 并加入 10 mg HMPP 光引发剂, 在室温下持续搅拌 1 h, 形成均匀溶液, 随后将共混聚合物溶液浇铸到平整聚四氟乙烯模具上, 用刮刀刮涂至一定厚度, 再用 365 nm 紫外光固化 1 h。然后在 100℃ 下干燥过夜以去除溶剂。使用前将膜置于手套箱中, 浸泡于液体电解质 (NC-013) 中 12 h, 制得原位 MPCl-SA-ETPTA 电解质膜 (MSE-s)。最后将该膜切割成直径 16 mm 的圆片。本实验在氩气氛围下进行, 以避免水和空气对电解质的影响。

相对应地, 物理分散电解质膜通过将 MPCl 晶体粉末分散于乙醇溶液, 混合 SA 与 ETPTA 并加入 HMPP 光引发剂后, 再经过紫外光固化制备, 在相同电解液与制备环境下, 得到非原位 MPCl-SA-ETPTA 电解质膜 (MSE-n)。

1.4 材料表征

MAPCl-SA-ETPTA 聚合物薄膜的微观结构与表面形貌在 5 kV 的加速电压下, 用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800 F, Japan) 进行表征。MAPCl-SA-ETPTA 聚合物薄膜的合成通过红外线傅里叶变换光谱仪 (FTIR, Nicolet 6700 光谱仪) 在 600~4000 cm⁻¹ 的波数范围内进行确认。差分扫描 Calorimetry-Thermogravimetric 测试 (DSC-TG, Mettler Toledo) 在 N₂ 气流下进行, 加热速率为 10℃·min⁻¹, 测试范围为 25~500℃。

1.5 电化学测试

电解质吸收率的计算公式为

$$U = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中, M_1 和 M_2 分别为样品吸附电解质前后的质量。

将制备的 MPCl-SA-ETPTA 膜组装成 SS | MSE | SS 电池 (SS 代表不锈钢), 其离子电导率计算公式为

$$\sigma = \frac{l}{RS}. \quad (2)$$

其中, σ 为离子电导率, l 为 MSE 膜厚度, R 为 MSE 的本体电阻, S 为 MSE 的接触面积.

阿伦尼乌斯方程为

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (3)$$

其中, σ_0 为指前因子, E_a 为活化能, T 为热力学温度. 通过阿伦尼乌斯方程可得活化能 E_a 的表达式, 即

$$E_a = R \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1}. \quad (4)$$

组装对称 Na | MSE | Na 电池, MSE 的钠离子迁移数 (t_{Na^+}) 为

$$t_{Na^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)}. \quad (5)$$

其中, I_0 和 I_s 分别为初始电流和稳态电流, ΔV 为阶跃电势差 (10 mV), R_0 和 R_s 分别为初始界面电阻和稳态界面电阻.

线性扫描伏安法 (LSV) 测试采用 CHI600 E 电化学工作站, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电势范围 $0 \sim 6 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na), 以金属钠为对电极, 不锈钢为工作电极, 二者通过 MSE 膜分隔. 循环伏安法 (CV) 测试同样采用 CHI600 E 电化学工作站, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电势范围 $-0.5 \sim 4.5 \text{ V}$ (vs. Na^+/Na), 电极配置与 LSV 一致.

针对设计的固态电解质 MSE 与钠金属的界面稳定性及极化行为开展研究, 主要通过两方面分析: 一是 Na|MSE|Na 电池阻抗值随储存时间的变化规律; 二是 Na|MSE|Na 电池的钠沉积/剥离循环性能. 实验所用钠箔表面积为 1.54 cm^2 , MSE 电极直径为 16 mm.

所有电化学测试均在组装于 Ar 气氛手套箱中的 CR2032 型扣式电池 (电极片直径 16 mm) 中进行. 电极片与 MSE 膜依次堆叠后, 在不锈钢垫片和弹簧垫圈之间施加压紧力装配, 最终封装后在恒温箱中进行测试. 正极材料采用磷酸钒钠 (NVP) 作为活性物质, 导电炭黑为导电添加剂, 聚偏二氟乙烯 (PVDF) 为聚合物黏结剂, 质量比为 7:2:1, NVP 负载量为 $0.89 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 负极采用金属钠. 所有电池通过 LAND 电池测试系统进行测试, 循环伏安法 (CV) 测试扫描速率为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

按照图 1(a) 所示步骤, 合成了 MPCl-SA-ETP-TA 电解制膜 (见图 1b), 呈现淡黄色, 其扫描电子显微镜图像 (见图 1c) 显示, 聚合物膜在浸泡电解液后呈现一定韧性, 并在聚合物网络中成功原位生成微纳晶体状物质, 被稳定地锁定在聚合物网络中.

傅里叶变换红外光谱 (见图 1d) 中 ETPTA 单体的 C=C 键 ($1610 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动峰在紫外光 (UV) 照射后消失, 表明 ETPTA 单体的 C=C 键在紫外光照射后断裂. 这也证明了聚合物从溶液到固体的转变是由 ETPTA 的自由基聚合引起的. 在 MSE 中可以清晰地观察到 MPCl 的特征峰, 表明 MPCl 在制备过程中未发生变化.

通过紫外光引发的 ETPTA 单体在 DMF 中的原位聚合, 一方面能为 MPCl 提供更多的结晶位点, 使其分散更为均匀, 另一方面能为无机的电解质盐进行承载, 以得到具有一定柔性的电解质膜. 聚合物膜在电解液中浸泡过夜后, 原位合成的聚合物膜与物理分散的聚合物膜吸液率分别为 43% 与 42%. 差示扫描量热-热重分析 (DSC-TG) (见图 1e) 表明, MSE 在电解液挥发后的初始分解温度约 180°C , 在 500°C 质量残余约 34%.

宽电化学窗口是电解质实际应用的首要条件. 线性扫描伏安 (LSV) 测试表明 (图 2a), MSE-s 的电化学窗口优于 MSE-n, 在 $0 \sim 4.5 \text{ V}$ 电压范围内保持稳定, 显示出优异的抗氧化能力. 该电位窗口理论上可匹配大多数工作电压 $\leq 4.5 \text{ V}$ 的钠离子电池正极材料. 两种电解质中, 物理分散法合成的 MSE-n 的氧化电位偏低, 这归因于其物理分散的 MPCl 与 ETP-TA 原位结合不充分, 形成的聚合物结构并不均匀, 从而更易发生氧化反应, 如图 2(b) 所示.

采用稳态极化曲线法测定 Na^+ 迁移数 (见图 2c, d, 插图为极化前后的交流阻抗谱), MSE-s 的 Na^+ 迁移数达到 0.65, 离子电导率约为 $5.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而 MSE-o 的 Na^+ 迁移数仅达到 0.47, 离子电导率约为 $5.13 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

通过密度泛函理论计算 MSE-s 的活化能为 0.335 eV (见图 2e). 值得注意的是, 更均匀的聚合物基底可以降低活化能, 因其纳米颗粒增加了聚合物无序度, 扩大链段运动空间, 并吸引更多的阴离子, 从而

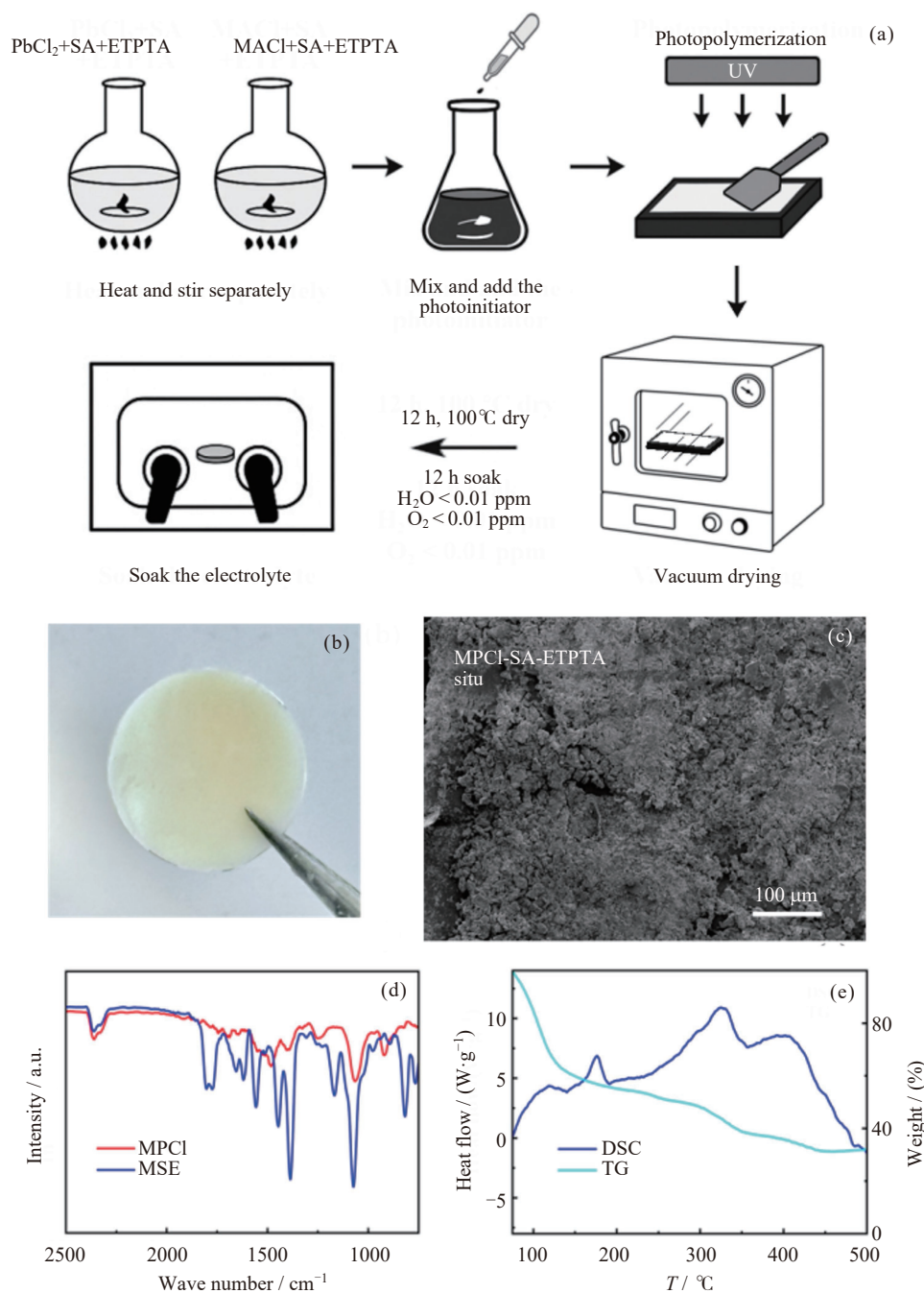


图 1 (a) MSE 的合成路线, (b) 数码照片, (c) 扫描电子显微镜照片, (d) MPCl 与 MSE 的红外变换光谱, (e) DSC-TG 曲线

Fig. 1 (a) Synthetic route map of MSE, (b) digital photos, (c) SEM, (d) FT-IR of MPCl and MSE, (e) DSC-TG curves

促进 Na^+ 传输 (见图 2f). MSE-s 具备高离子电导率的原因主要有两方面: 一是 ETPTA 单体含 9 个含氧基团, 加速了 Na^+ 结合/解离; 二是原位生成的 MPCl 填充增强聚合物链段运动能力, 扩大离子传导自由体积. 而 MSE-n 中非原位的 MPCl 由于分布不均, 导致

聚合物网络缺陷, 降低了离子电导率.

通过 $\text{Na}|\text{MSE}|\text{Na}$ 对称电池, 在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下循环 100 h, $\text{Na}|\text{MSE}|\text{Na}$ 极化电压稳定在 400 mV 且无短路 (见图 3a), 这得益于 MSE 优异的机械性能与光滑表面, 能有效抑制枝晶生长. 通过对

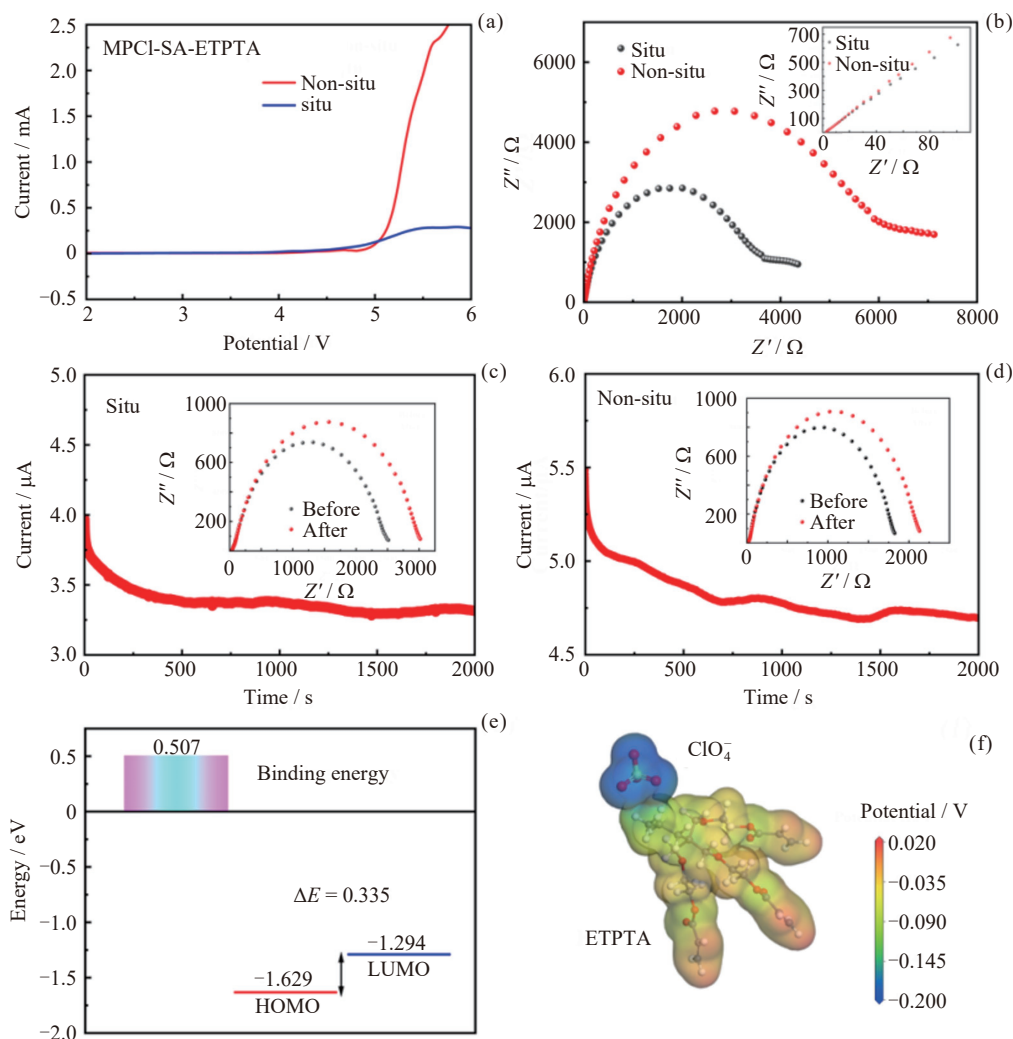


图2 (a) MSE 的 LSV 曲线, (b) 离子电导率曲线, (c) 极化前电流-时间曲线, (d) 极化后电流-时间曲线, (e) ETPTA 与 ClO_4^- 的结合能、轨道能级密度泛函, (f) ETPTA 与 ClO_4^- 的静电势的密度泛函

Fig. 2 (a) LSV curves of MSE, (b) ion conductivity curves, (c) current-time curves of MSE before polarization, (d) current-time curves of MSE after polarization, (e) binding energy and orbital energy levels DFT calculations of ETPTA and ClO_4^- , (f) electrostatic potential DFT calculations of ETPTA and ClO_4^-

比发现, 非原位合成的 MSE-n 存在极化电压不对称的情况, 这归因于物理分散的钙钛矿微晶的沉积速率与 ETPTA 的紫外光聚合速率不匹配, 导致部分钙钛矿在聚合过程中沉底, 从而产生 MSE-n 的两侧表面 MPCl 微晶分散浓度不一致, 从而引发正负极化电压不一致的情况。

通过循环伏安 (CV) 研究 $\text{Na}|\text{MSE}|\text{Na}$ 电池的沉积/剥离稳定性 (图 4a), 在 $-2.5 \sim 4$ V 电压范围内, 除钠沉积/剥离的氧化还原峰外, 未观察到其他明显氧化还原峰, 证实复合电解质在 4.5 V 内保持稳定 (与 LSV 结果一致)。CV 初始峰电流与后续循环高度重

合, 表明 Na^+ 沉积/剥离过程具有高度可逆性。

以 NVP 为正极组装的全固态钠离子电池测试显示 (图 4b 和图 4c), MSE-s 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 500 次后比容量保持 $79 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率 71.5%), 显著优于 MSE-n (51.0%)。这是因为 MSE-n 中的无机钙钛矿掺杂物相比 MSE-s 的原位合成, 分散不均匀, 在全电池循环中生成的 SEI 膜与 CEI 膜也不均匀平整, 界面电阻更大, 循环性能也相对较差 (图 4d)。

倍率性能测试中 (见图 5a, b), NVP|MSE|Na 在 $0.5 \sim 10 \sim 0.5 \text{ C}$ 的电流密度变化下, MSE-s 的容量恢复率达到 88.5%, 这归因于钙钛矿微晶构建的稳定

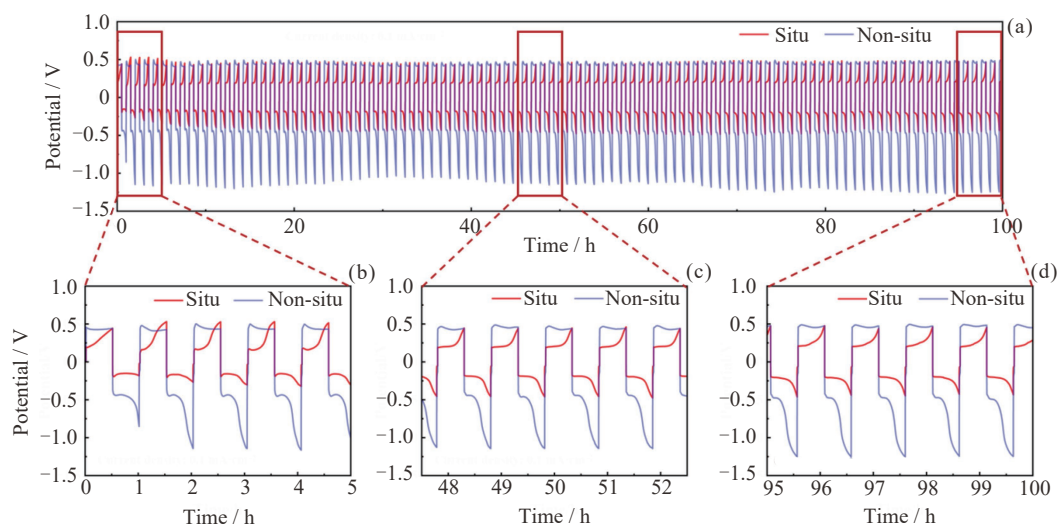


图 3 (a) 在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下用 MSE 组装的钠对称电池的电压曲线. (b)~(d) 为局部放大
Fig. 3 (a) Potential profiles of Na-symmetric cells assembled with MSE at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. (b)~(d) are magnified views

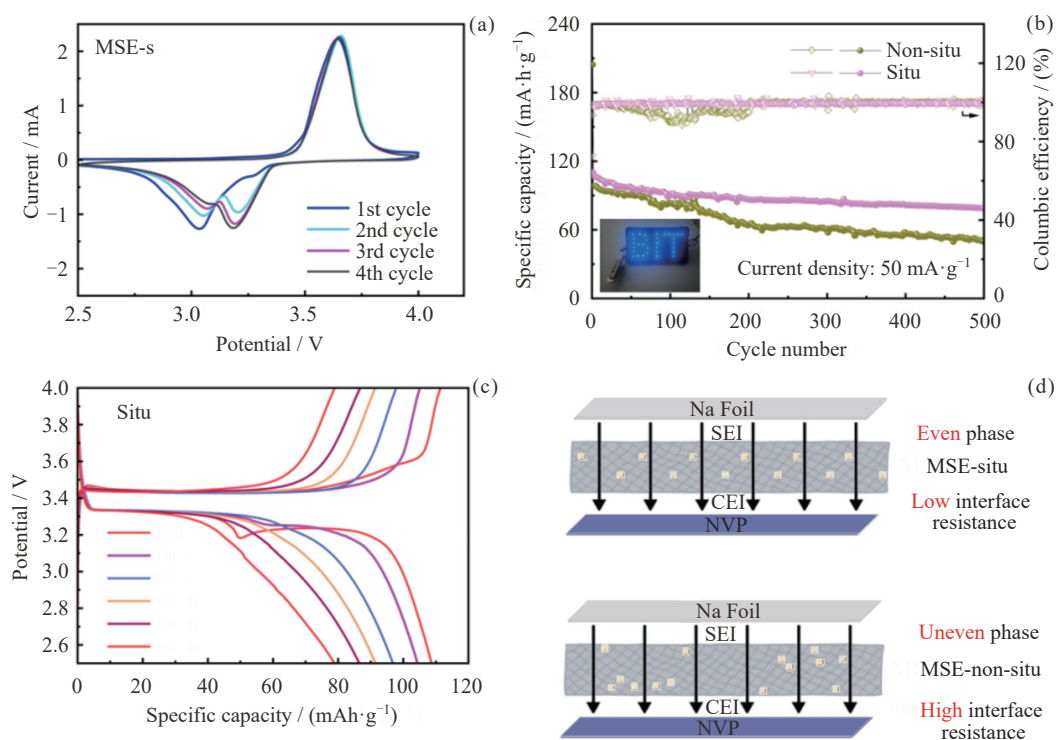


图 4 (a) NVP|MSE|Na 在 50 mA 的 CV 曲线, (b) $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的长循环曲线, (c) 充放电曲线, (d) MSE-s 与 MSE-n 形成的 SEI, CEI

Fig. 4 (a) CV curves of NVP|MSE|Na at 50 mA, (b) long cycle curves at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ current density, (c) charge-discharge curves, (d) schematic diagram of SEI and CEI formed by MSE-s and MSE-n

离子传输通道。

为模拟深空探测中的极端环境, 在 -20°C 低温环境下对 NVP|MSE-s|Na 电池使用 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流

密度进行了 100 次充放电的长循环测试 (见图 5c, d), 在循环 50 次后比容量保持在 $84 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与第一次循环比容量持平。这是因为在低温时前 10 次充放电

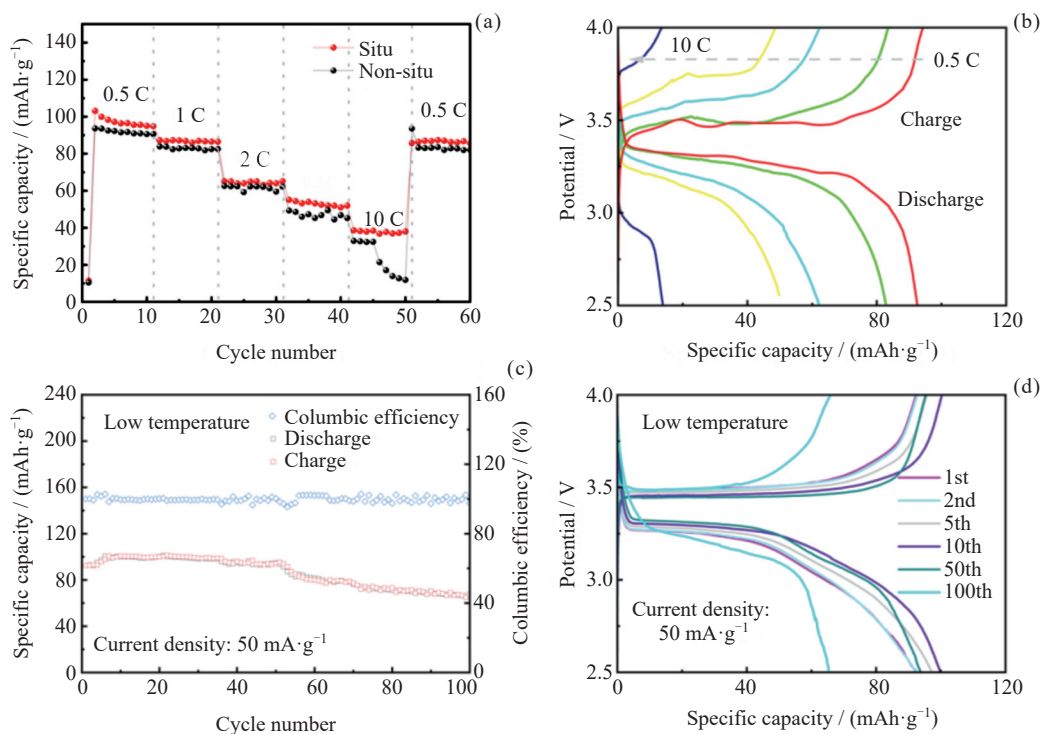


图5 (a) 0.5~10 C 电流密度下 NVP|MSE|Na 的充放电曲线, (b) 0.5~10 C 电流密度下 NVP|MSE|Na 的倍率性能, (c) -20℃ 低温环境下 NVP|MSE-s|Na 的长循环曲线, (d) -20℃ 低温环境下 NVP|MSE-s|Na 的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves (a) and rate performance (b) of NVP|MSE|Na at a current density of 0.5~10 C, long cycle curve (c) and charge-discharge curve (d) of NVP|MSE-s|Na in the low-temperature environment of -20℃

循环比容量逐渐上升, 存在容量激活阶段. 在循环 100 次后, 比容量保持在 $64 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率 69.6%.

为进一步验证复合电解质在极端温度下的实用性, 对 NVP|MSE-s|Na 电池在 -40℃ 和 80℃ 条件下进行了长循环性能测试, 如图 6 所示. 由图 6(a) 可以看到, 在 -40℃ 环境下, 电池以 0.5 C 电流密度循环 100 圈后, 比容量仍保持在约 $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达 93%. 尽管在低温下放电平台出现一定波动, 这主要归因于低温条件下钠离子迁移速率降低、电极反应动力学受限, 但整体容量未出现明显衰减, 显示出优异的低温循环稳定性. 图 6(b) 进一步展示了不同循环阶段的充放电曲线, 放电平台虽略有下降, 但可逆性仍较好. 由图 6(c) 可以看出, 在 80℃ 条件下, 电池在初始阶段仍可维持约 $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 100 圈后, 比容量保持稳定, 库仑效率亦维持在近 100%. 由图 6(d) 可以看出, 电池在高温环境下具有良好的电压平台重现性, 这表明聚合物电解质在高温下仍具有优良的结构稳定性与界面兼容性.

结果表明, 本文设计的 MSE-s 复合固态电解质在 -40~80℃ 的宽温度范围内均能维持良好的循环性能和电化学稳定性, 在深空探测等极端环境中具备工程应用潜力.

3 结论

面向深空探测的宽温域固态钠电池设计了无机-有机复合聚合物电解质, 在这种复合结构中, 无机钙钛矿 MACl 微晶通过 ETPTA 单体的原位紫外光固化后, 锚定在含有海藻酸钠的有机柔性框架中. 原位聚合过程不仅促进了 MPCl 微纳晶体的均匀分散与锁定, 还通过 ETPTA 的三维网络为电解质盐提供了稳定载体, 赋予膜材料良好的柔性与界面兼容性. 离子电导率 (约为 $5.65 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和离子迁移数 (0.65) 均得到了提高. MSE-s 组装的固态钠电池, 在常温下、 $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下 500 次循环后, 仍能保持 71.5% 的容量 ($79 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$); 在 -40℃ 低温下, 0.5 C 电流密度下 100 次循环后, 仍能维持 93% 的容

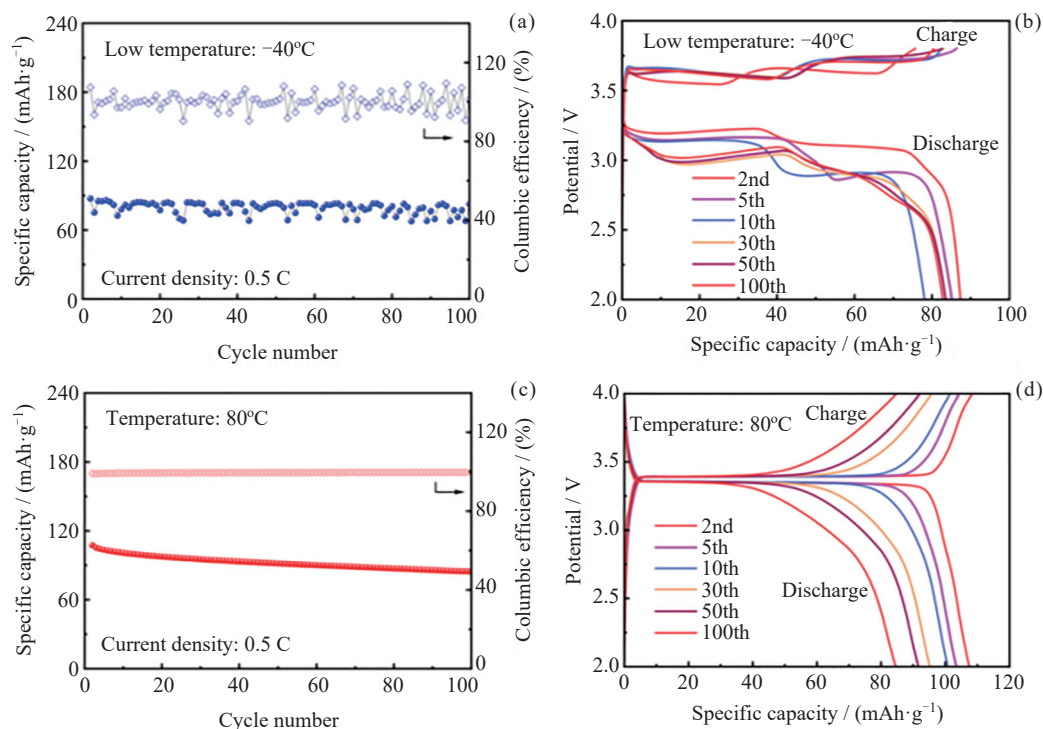


图6 在0.5 C电流密度下, NVP|MSE-s|Na电池的极端温度性能测试. (a) -40°C 条件下的长循环性能, (b) 对应的充放电曲线, (c) 80°C 条件下的长循环性能, (d) 对应的充放电曲线

Fig. 6 Extreme temperature performance tests of the NVP|MSE-s|Na cell at a current density of 0.5 C. Long-term cycling performance at -40°C (a) and the corresponding charge-discharge curves (b), long-term cycling performance at 80°C (c) and the corresponding charge-discharge curves (d)

量保持率 ($80\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$); 且在 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度区间内, 表现出良好的电化学稳定性与循环一致性. 这一性能突破得益于SA与钙钛矿微晶构建的稳定离子传输网络, 以及ETPTA聚合物的低温适应性. 该策略构建的有机-无机复合电解质在 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的宽温域范围内展现出良好的界面兼容性与长循环稳定性, 具有高热稳定性和固态本征安全优势, 展现出在极端热环境与温度变化条件下应用于深空探测等高可靠任务的工程应用潜力.

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突.

参考文献

- [1] GAO Y J, YU Q Y, YANG H Z, *et al.* The enormous potential of sodium/potassium-ion batteries as the mainstream energy storage technology for large-scale commercial applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(39): 2405989
- [2] HUANG H J, WU X W, Gao Y J, *et al.* Polyanionic cathode materials: a comparison between Na-ion and K-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(14): 2304251
- [3] WANG T Q, YU Q Y, LI Z Y, *et al.* The potential of solid-state potassium-ion batteries with polymer-based electrolytes[J]. *Carbon Energy*, 2025, **7**(3): e670
- [4] DUSTIN J S, BORRELLI R A. Modeling of Am-241 as an alternative fuel source in a radioisotope thermoelectric generator[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2021, **385**: 111495
- [5] HUANG H J, LI Z Y, GAO Y J, *et al.* High electrochemical performance of sodium-ion gel polymer electrolytes achieved through a sandwich design strategy combining soft polymers with a rigid MOF[J]. *Energies*, 2025, **18**(5): 1160
- [6] LI Z Y, GAO Y J, WANG W, *et al.* In-situ bridging soft polymer and robust metal-organic frameworks as electrolyte for long-cycling solid-state potassium-organic batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, **72**: 103732
- [7] ZHOU J, WANG Y Y, WANG J W, *et al.* Low-temperature and high-rate sodium metal batteries enabled by electrolyte chemistry[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, **50**: 47-54
- [8] WANG Y G, WANG Q F, LIU Z P, *et al.* Structural manipulation approaches towards enhanced sodium ionic con-

- ductivity in Na-rich antiperovskites[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **293**: 735-740
- [9] SONG S F, DUONG H M, KORSUNSKY A M, *et al.* A Na^+ superionic conductor for room-temperature sodium batteries[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**(1): 32330
- [10] HU C J, QI J Z, ZHANG Y X, *et al.* Room-temperature all-solid-state sodium battery based on bulk interfacial superionic conductor[J]. *Nano Letters*, 2021, **21**(24): 10354-10360
- [11] BI X L, MU W N, MENG J J, *et al.* Toward high performance all-solid-state lithium or sodium metal batteries: potential application on Li/Na-rich antiperovskites (LiRAPs/NaRAPs) electrolyte for energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, **73**: 103807
- [12] AN T, JIA H H, PENG L F, *et al.* Material and interfacial modification toward a stable room-temperature solid-state Na-S battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(18): 20563-20569
- [13] CHEN S L, CHE H Y, FENG F, *et al.* Poly (vinylene carbonate)-based composite polymer electrolyte with enhanced interfacial stability to realize high-performance room-temperature solid-state sodium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(46): 43056-43065
- [14] HOU J Y, ZHU T K, WANG G, *et al.* Composite electro-

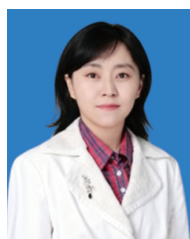
lytes and interface designs for progressive solid-state sodium batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, **6**(10): e628

- [15] HU J K, LEE Y J, WU C C, *et al.* Dual crystal-liquid thermal transport behavior in MAPbCl_3 [J]. *Small*, 2025, **21**(4): 2408773

作者简介



杨偲贻 男, 北京理工大学机电学院 2024 级硕士研究生, 研究方向为钠离子电池、准固态/固态电解质。
E-mail: czyang1122@icloud.com



于琪瑶 (通信作者) 女, 2020 年 12 月至今为北京理工大学机电学院副教授、博士生导师, 主要研究方向为储能电池、新能源材料、军用特种能源、多功能材料可控制备等。
E-mail: qiyaoyu@bit.edu.cn