

固态钠电池有机-无机复合固态电解质的离子输运与界面调控

杨守猛, 唐 仪, 陈 馨, 张 旭, 杨 洋, 芮先宏

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 固态钠电池具有高能量密度、高安全性和低成本等优势, 是未来储能的发展目标。作为全固态钠电池的关键组成部分, 固态电解质的电化学性质决定了固态钠电池的性能。复合固态电解质(CSE)兼具固态聚合物电解质的柔韧性和无机固态电解质的高离子电导率, 展现出强大的应用潜力。本文总结了复合固态电解质中聚合物、聚合物与无机填料之间的界面、以及无机填料区域的离子传输性能, 阐述了无机填料的种类、特征参数和表面改性策略对 CSE 性能的影响。同时, 本文总结了 CSE 与正负极之间的界面问题及相应的改性策略。最后, 对固态钠电池中复合固态电解质的未来发展进行了展望。

关键词: 固态钠电池; 复合固态电解质; 无机填料; 界面改性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0895-15

网络出版时间: 2025-02-18



锂离子电池因其高能量密度、长循环寿命等优势而广泛应用于便携式电子设备、电动汽车和大规模储能等领域^[1-4]。然而, 锂资源的低自然丰度及地域分布不均等问题, 阻碍着我国锂离子电池产业的进一步发展。钠离子电池因钠资源丰富、成本低廉、与现有锂离子电池生产线兼容等优势, 在大规模储能领域表现出巨大的应用前景^[5]。但常规钠离子电池以易挥发、易燃的有机电解液作为离子传输介质, 存在热失控、爆炸等安全隐患。使用具有阻燃特性的固态电解质取代传统电解液可以有效解决上述问题。固态钠电池兼具钠离子电池低成本和全固态电池高安全优势, 有望推动钠电池体系在大规模储能中的快速发展^[6-7]。

目前研究的固态电解质包括 3 类: 固态聚合物电解质(SPE)、无机固态电解质、复合固态电解质(CSE)。无机固态电解质包括硫化物、氧化物、卤化物、硼氢化物和反钙钛矿固态电解质^[8]。固态聚合物电解质包括聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)等^[9]。如图 1 所示, 各种固态电解质各有优缺点。无机固态电解质具有高离子电导

率、高弹性模量和良好的热稳定性等优点, 但存在界面阻抗大和合成工艺复杂等问题^[10]。SPE 则以柔韧性好、界面相容性高、加工简便等优点, 被认为是未来大规模商业应用中最具前途的固态电解质^[11]。然而, 较低的室温离子电导率和较差的电化学稳定性限制了 SPE 的应用^[12]。针对 SPE 和无机固态电解质各自存在的缺陷, 提出了多种解决方案, 例如通过交联、共混、添加增塑剂和离子液体等方法提高 SPE 的离子电导率^[13-14]; 利用掺杂、取代等方法提升无机固态电解质的离子电导率和电压窗口。然而, 这些方案无法解决各类电解质所面临的根本问题^[15]。CSE 由 SPE 和无机填料协同耦合而成, 兼具 SPE 和无机固态电解质的优点^[16-17]。CSE 已部分实现高离子电导率、强机械强度、宽电化学窗口、高钠离子迁移数、低界面阻抗和抑制钠枝晶的目标^[18-19]。

本文总结了固态钠电池的有机-无机复合固态电解质的最新研究进展, 并进一步分析了 CSE 中的离子传输机制。从无机填料出发, 讨论了无机填料(活性填料、惰性填料)在复合聚合物电解质中的离

收稿日期: 2024-11-21。 修订日期: 2024-12-13。

基金项目: 国家自然科学基金(52222210)。

第一作者: 杨守猛(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 杨 洋(1991—), 女, 博士, 讲师;

芮先宏(1985—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-11-21. Revised date: 2024-12-13.

First author: YANG Shoumeng (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1712802510@qq.com

Correspondent author: YANG Yang (1991—), female, Ph.D., Lecturer;

RUI Xianhong (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yangyang727@gdut.edu.cn; xhrui@gdut.edu.cn

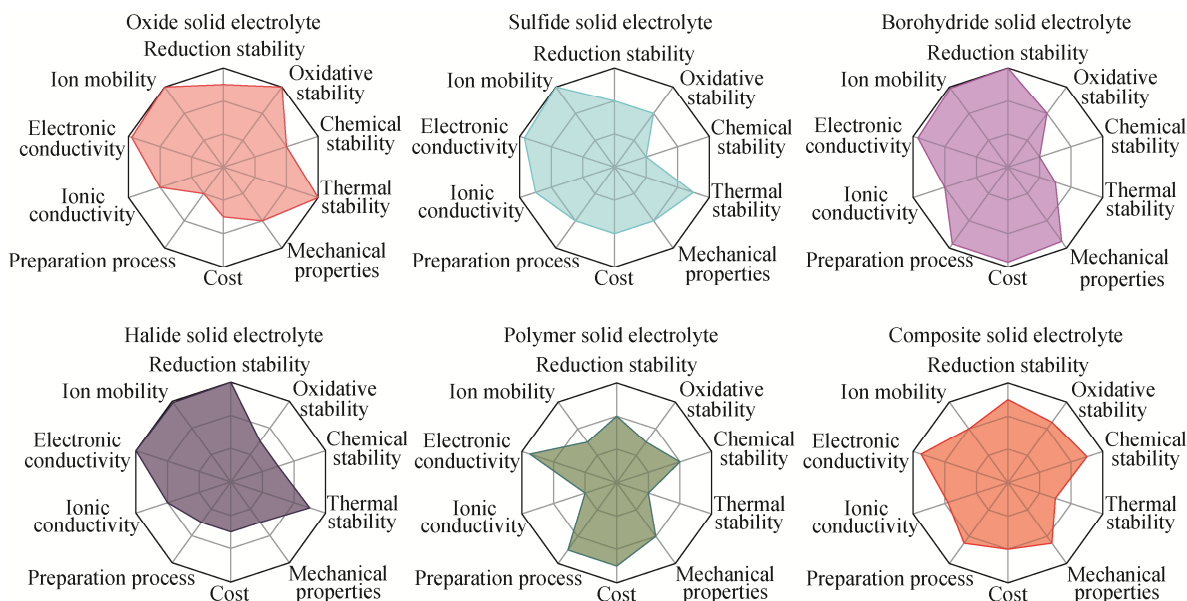


图1 不同固态电解质的性能雷达图

Fig. 1 Performance radar chart of different solid electrolytes

子传输中的重要作用，并总结了无机填料的改性方法。进一步归纳了 CSE 与正负极材料界面存在的问题和解决方案。最后，对 CSE 研究方向进行了总结和展望，为高能量密度、长使用寿命的固态钠电池提供了新的策略。

1 复合固态电解质中的离子传输

如图 2 所示，CSE 主要由有机聚合物基体、无机填料和钠盐按一定比例制备而成。聚合物基体主要包括聚环氧乙烷(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[20]。钠盐主要有高氯酸钠(NaClO_4)、双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)、双(三氟甲磺酰)亚胺钠(NaTFSI)、六氟磷酸钠(NaPF_6)等^[21]。根据无机填料是否参与离子传导过程，可以将其分为惰性填料和活性填料^[22]。在聚合物相中， Na^+ 的传输主要依赖于非晶区聚合物链段的运动。钠盐在聚合物基体中的解离能力以及 Na^+ 与聚合物链段之间的相互作用对 Na^+ 的传输起着决定性作用。向聚合物中添加无机填料是提高 CSE 离子电导率的一种有效方法。无机填料主要有 2 个作用：1) 降低聚合物的结晶度和玻璃化转变温度(T_g)；2) 无机填料的表面基团与聚合物链以及加入的盐相互作用，促进 Na^+ 在聚合物分子、聚合物和无机填料之间的快速传导^[23]。

1.1 离子传输机制

如图 3a 所示^[24]，在 CSE 中，有 3 种传输路径：1) 聚合物；2) 聚合物和无机填料之间的界面区域；

3) 无机填料。

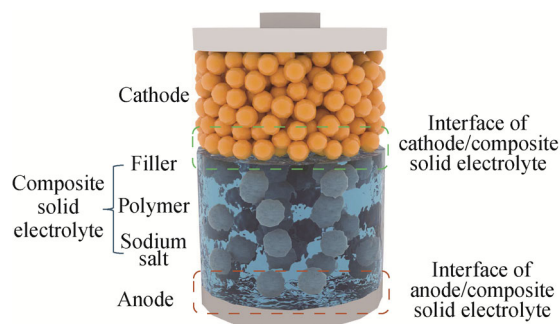


图2 基于复合固态电解质的全固态钠电池结构示意图

Fig. 2 Schematic structure of all solid-state sodium battery based on composite solid electrolyte

1.1.1 聚合物中的离子传输 对于 CSE，聚合物中的极性基团(如 $-\text{S}-$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$)与溶解的钠盐形成基团-离子复合物。在非晶区域，聚合物链中各个链段可以相对自由地旋转、弯曲，带动基团-离子复合物在有限的区域内移动。当链段移动到合适位置，链段上的基团-离子复合物开始分离，其中离子与下一链段的基团结合，形成基团-离子复合物。重复前面的步骤，实现离子的传输^[25]。 Na^+ 依赖于与聚合物链段的相互作用，从一个位点移动到另一个位点，而可移动的 Na^+ 浓度和迁移率则决定了 SPE 的离子电导率^[26]。如图 3b 所示，在电场的作用下，随着链段的运动， Na^+ 通过不断的配位和去配位过程实现定向迁移^[27]。一般认为， Na^+ 传导主要发生在玻璃化转变温度以上的聚合物非晶相区

域中。非晶区的离子电导率遵循 Vogel-Tammann-Fulcher(VTF)模型^[28]:

$$\sigma = \sigma_0 T^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

其中: σ_0 为置前因子; B 为表观活化能(E_a/k); T_0 为平衡玻璃化转变温度($T_0 = T_g - 50$ °C); T 为温度。从式(1)可知, 降低 T_g 可以提高 SPE 的离子电导率。

除无定形区域外, 聚合物中还存在一定的结晶区域。在无机固态电解质中, 离子跃迁是离子传输的主要机制, 离子跃迁主要依赖晶格中的缺陷。结构有序的聚合物晶体中离子传输也是依赖于离子跃迁, 但是对聚合物中离子跃迁机制还缺少研究, 离子跃迁机制尚未确定。一般而言, 相比于无机固态电解质, 阳离子-聚合物相互作用更强, 离子跃迁的平均自由程更大, 离子传输更加困难、缓慢^[29]。在结晶区域的离子传输主要遵循 Arrhenius 方程^[30]:

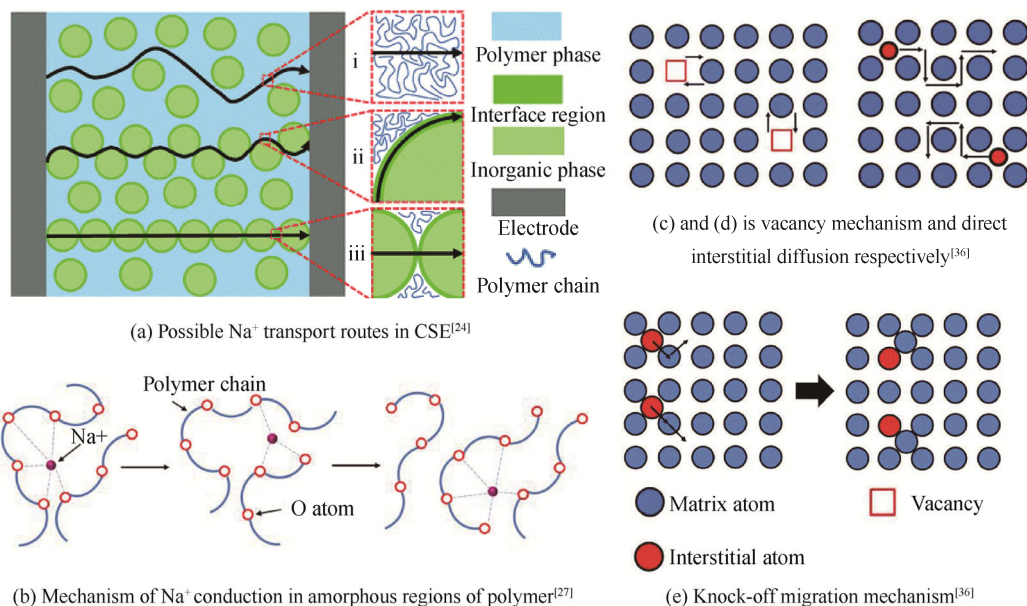
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right) \quad (2)$$

其中: σ_0 为置前因子; E_a 为活化能; T 为温度。一般, 结晶区域的离子传输动力学明显慢于无定形区域, 因此结晶区域对 Na^+ 传输的贡献可以忽略

不计^[31]。

1.1.2 聚合物和无机填料之间的界面区域 一般而言, 无机填料粒径较小且均匀分散在聚合物基体中, 因此 CSE 中存在大量的界面区域。由于聚合物基体和无机填料的物理化学性质差异显著, 界面区性质十分复杂^[32]。无机填料丰富、反应性强的表面缺陷, 易于聚合物基体发生相互作用, 进一步加剧了界面区域的复杂性。对于界面区域的离子传输主要有 2 种解释: 1) 无机填料表面的官能团与聚合物基体、钠盐之间发生相互作用, 削弱了聚合物基体与 Na^+ 之间的相互作用, 从而在填料表面形成高浓度的自由 Na^+ , 形成离子传输通道^[33]; 2) 空间电荷层效应, 由于无机填料和聚合物基体之间的 Na^+ 浓度和电化学势的差异, 富含 Na^+ 的空间电荷区会自发形成并充当 Na^+ 的快速传输通道^[34-35]。

1.1.3 无机填料 大部分复合固态电解质中无机填料的含量较低, 但这些填料遍布整个体系, 因此在离子传输过程中的发挥重要作用。惰性填料本身具有离子绝缘特性, Na^+ 无法通过惰性填料内部进行传输。然而, 具有离子传输能力的无机固态电解质具备高离子电导率, 可以在复合固态电解质中提供离子传输路径。



CSE: Composite solid electrolyte.

图 3 复合固态电解质中离子传输路径
Fig. 3 Ion transport pathways in composite solid electrolytes

氧化物、硫化物等固态电解质被广泛用作活性填料, 其中 Na^+ 传输机制包括空位机制和间隙机制^[8]。空位机制依赖于 Schottky 缺陷产生的空位

来实现。如图 3c 所示, 在 Na^+ 迁移过程中, Na^+ 从原来的平衡位跳跃到相邻的空位, 同时原位形成新空位。间隙机制则依赖于 Frenkel 缺陷, 包括直

接间隙机制和间隙敲除机制(图 3d 和图 3e)^[36]。在直接间隙迁移过程中, 间隙离子直接跳跃到附近的间隙位置。通常, 间隙离子的离子半径小于基质离子, 并结合到间隙位置形成间隙固溶体。至于间隙敲除机制, 间隙离子会推开邻近的基质离子并取代其位置, 而被取代的离子则迁移到另一个间隙位置^[37]。

由于活性填料的离子电导率远高于聚合物基体, 而惰性填料则不传导离子, 因此无机填料的种类和特征参数对离子输运机制具有显著影响。因此, 了解不同填料的种类、形态与分布特性等因素对聚合物基体的影响, 将对提高复合固态电解质的离子传输能力发挥关键作用。

1.2 填料对离子输运性质的影响

1982 年, Weston 等^[38]首次报道了在聚氧化乙烯(PEO)基电解质中引入无机填料 α - Al_2O_3 , 显著提高了 CSE 的机械稳定性。1989 年, Wiczorek 等^[39]首次提出, 通过添加 Al_2O_3 颗粒可以使 PEO 基 SPE 的离子电导率提高至少 1 个数量级。此后, CSE 发展迅速, 基于各种无机填料的 CSE 得到了广泛研究。无机填料可能影响聚合物电解质的多种性能, 包括离子电导率、离子迁移数、电化学稳定性和物理性能。无机填料主要分为 2 类, 即活性填料和惰性填料, 具体取决于它们是否具有离子电导率。如表 1 所示, 各种聚合物和无机填料被相互组合, 性能差异较大, 总结无机填料的添加规律对复合固态

表 1 复合固态电解质的组成和性能
Table 1 Composition and properties of composite solid electrolytes

No.	Polymer	w(Filler)/%	Sodium salt	Ionic conductivity ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Electrochemical window/V	Ref.
1	PVDF-HFP	0.5% TiO_2	NaPF_6	1.300	3.50	[40]
2	PVDF-HFP	5% Al_2O_3	NaPF_6	1.300	4.30	[41]
3	PEO	5% SiO_2	NaTFSI	$<10^{-2}$	4.40	[42]
4	PVDF	8% SiO_2	NaCF_3SO_3	0.060	4.10	[43]
5	PMMA	4% SiO_2	NaClO_4	3.500	3.30	[44]
6	PEO	0.5% ZnFe_2O_4	NaCF_3SO_3	0.060	4.00	[45]
7	PVDF	5.8% Si_3N_4	NaClO_4	4.100	5.40	[46]
8	PEO	5% CaO	NaClO_4	0.049	5.00	[47]
9	PVP	0.5% ZrO_2	NaPO_3	1.020	2.00	[48]
10	PEO	40% $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaFSI	0.022		[49]
11	PEO	40% $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaFSI	0.044	4.37	[49]
12	PVDF-HFP	10% $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaClO_4	2.250	5.00	[50]
13	PEO mixed PAN	40% $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaClO_4	0.136	4.80	[51]
14	PEO	25% $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaClO_4	0.021		[52]
15	PAAM mixed PVDF	50% $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	NaPF_6	2.780	4.90	[53]
16	PEO	4% Na_3PS_4	NaClO_4	0.950	5.00	[54]
17	PVDF-HFP	10% $\text{Na}_3\text{SbS}_3\text{Se}$	NaPF_6	0.131	4.90	[55]

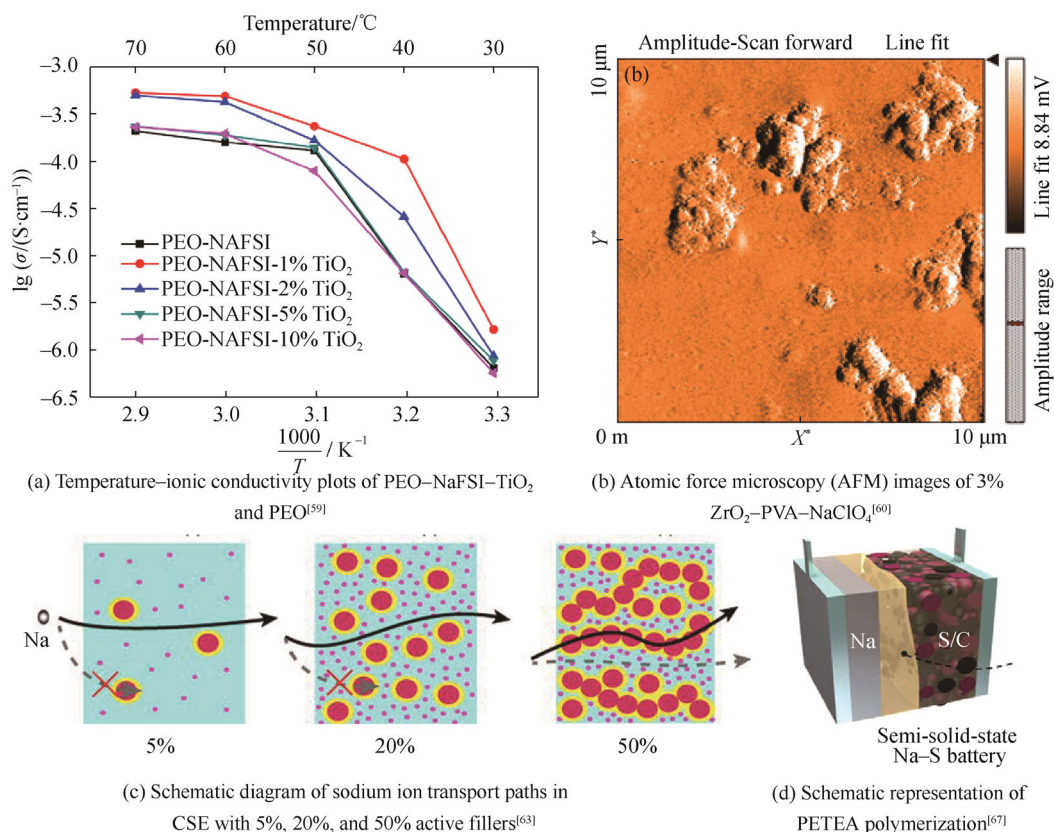
PVDF-HFP is poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); PEO is poly(ethylene oxide); PVDF is polyvinylidene fluoride; PMMA is polymethyl methacrylate; PVP is polyvinylpyrrolidone; PAN is polyacrylonitrile; w is mass fraction.

电解质的发展至关重要。

1.2.1 填料种类 惰性填料不传导离子, 如 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 BaTiO_3 等; 活性填料参与离子传导, 如 NASICON 型、钙钛矿型及硫化物电解质等^[56–57]。

惰性填料在聚合物电解质中充当增塑剂的作用。添加无机惰性填料可以阻碍聚合物链段的规则排列, 使其保持高度无定形状态, 有效抑制聚合物的结晶, 降低玻璃化转变温度, 提高聚合物链段的流动性, 从而提高离子电导率^[58]。Zhu 等^[59]探讨了不同 TiO_2 掺杂量对 PEO-NaFSI 体系的影响。他们的研究表明, TiO_2 掺杂比例增加会降低 PEO 的结晶度。然而, 这并不意味着 TiO_2 比例越高越好, 其中

存在一个最佳比例。如图 4a 所示, PEO-NaFSI-1% (质量分数) TiO_2 的离子电导率仅为 $2.4\times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。相比之下, PEO-NaFSI-1% TiO_2 则表现出更高的离子电导率, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 达到 $4.89\times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。这一差距可能是纳米 TiO_2 颗粒的团聚阻碍了 PEO 内部 Na^+ 的传输。同样, 将 ZrO_2 颗粒掺杂到聚合物基体中, 可以增强 CSE 的机械强度和电化学特性。然而, 如图 4b 所示, 掺杂过多的 ZrO_2 颗粒会在电解质膜中形成明显的团聚颗粒^[60]。除了氧化物类的惰性填料^[61], 其他一些材料也被用作无机填料。例如, Hamisu 等^[62]将六方氮化硼(h-BN)填料掺入由丙烯腈、乙二醇甲基丙烯酸酯共聚物和 NaClO_4 组成的 CSE 中。h-BN 纳米粒子的添加不仅提高了聚合物的



PVA is polyvinyl alcohol; PETEA is pentaerythritol triacrylate.

图 4 填料对复合固态电解质离子电导率、显微结构和离子传输规律的影响

Fig. 4 Effects of fillers on ionic conductivity, microstructure and ion transport in composite solid electrolytes

热稳定性, 还进一步为 NaClO₄ 的解离提供了更多活性位点。得到的 CSE 在 100 °C 时的离子电导率约为 3.6×10^{-4} S/cm。主要原因是 BN 分子结构中含有倾向于与钠盐中阴离子基团形成配位键的非键合电子, 这促进了钠盐的解离。

活性填料不仅具有惰性填料的特性, 还可以提供额外的离子传输路径。活性填料提高了 CSE 内部游离的 Na⁺ 浓度、表面的离子传导能力以及对阴离子的吸引力, 从而增强电解质的离子电导率^[58]。如图 4c 所示^[63], 随着活性填料浓度的增加, 可以在 CSE 中形成互相连通的离子传输通路。然而, 当添加过量的填料时, 可能会阻碍聚合物链段的运动, 并削弱聚合物区域的离子传输, 造成离子电导率下降。此外, 根据路易斯酸碱理论^[64], 在 CSE 系统中, 聚合物基体和阴离子通常充当路易斯碱中心, 而无机填料则是共存的路易斯酸、碱中心, Na⁺ 被视为一种硬酸。这些 CSE 中会发生各种酸碱相互作用, 各种路易斯酸碱反应之间的平衡导致电导率显著提升。Yu 等^[51]将 NASICON 型陶瓷基固体电解质粉末 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NZSP) 掺入聚环氧乙烷 (PEO) 基体中, 纳米级 NZSP 颗粒的引入降低了 PEO 的结晶度

并增加了聚合物链段的运动, 促进了 Na⁺ 的传输。所制备的 PEO-Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ 固态电解质在 30 °C 时的离子电导率为 2.1×10^{-5} S/cm, 而 PEO-NaClO₄ 电解质的离子电导率仅约为 10^{-6} S/cm。Hiraoka 等^[65]将无机 NZSP 和聚醚基聚合物复合, 制备的 CSE 的离子电导率随着 NZSP 含量的增加而呈现出先增加后减小的趋势 (当质量分数 < 50% 时)。含有 30% (质量分数) NZSP 的 CSE 在室温显示出 1.03×10^{-5} S/cm 的最高离子电导率, 较 0% NZSP (即聚合物电解质) 的 CSE 高 1.5 倍。聚醚基聚合物和 NZSP 的复合电解质材料具有比聚合物电解质更高的 Na⁺ 浓度, 同时, Na⁺ 主要在 NZSP 颗粒中进行传导。

除了氧化物固态电解质, 具有高离子电导率的硫化物固态电解质 (例如 Na₃PS₄ 或 Na₃SbS₄) 也被用作活性填料。例如, Xu 等^[54]将混合的 Na₂S、P₂S₅、PEO 和 NaClO₄ 在 260 °C 反应, 合成了 Na₃PS₄-PEO 复合固态电解质。CSE 膜的厚度仅为 5~10 nm, 离子电导率达到 9.5×10^{-4} S/cm, 比 Na₃PS₄ 电解质高出约 1 个数量级^[66]。添加硫化物固态电解质不仅显著提高了离子电导率, Na₃SbS₄ 中的 SbS₄³⁻ 单元还可以发挥路易斯碱的作用, 引发季戊四醇四丙烯酸酯

(PETEA)的交联,在 120~150 °C 范围内形成原位聚合电解质(图 4d)^[67]。同样,Guo 等^[55]通过在 PVDF-HFP 聚合物电解质中分散 $\text{Na}_3\text{SbS}_3\text{Se}$ 硫化物固态电解质(NSSE)颗粒,制备了超薄(约 20 μm)柔性 CSE。NSSE 颗粒的存在降低了聚合物电解质的结晶度,并提供了额外的离子传输通道,致使 CSE 在室温展现出 $1.31 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率(比聚合物电解质的离子电导率高 12 倍)和 0.31 eV 的活化能。

除了惰性填料和活性填料,还有一类功能性填料,例如铁电陶瓷材料等^[68–69]。Yuan 等^[68]将 LiTaO_3 铁电陶瓷材料添加到 PVDF 制备复合固态电解质。 LiTaO_3 铁电陶瓷在外加电场下自发极化,削弱了聚合物和填料之间的空间电荷层,从而提高离子传输能力。功能性填料在固态钠电池方面的应用较少,后续可以进行深入研究。

1.2.2 填料特征参数 无机填料的添加量、颗粒大小、分散性与形态等因素对 CSE 的离子电导率具有显著影响。在设计复合固态电解质时,选择合适形态与分布特性的无机填料对于提升电解质的整体性能至关重要。根据填料的形状和维度,无机填料可以分为以下几类:

1) 零维(0D)无机填料: 通常指具有良好的机械

性能和化学稳定性的纳米颗粒,有利于保持材料的整体结构完整性,主要有二氧化硅、氧化铝、氧化钛等惰性填料及活性填料等^[18, 70–71]。适当粒径的 0D 材料减少了聚合物链间的相互作用力,有效促进了离子的快速迁移。Ma 等^[72]将直径在 2~3 nm 范围内的碳量子点(CQD)引入 PEO 基体中,形成了一种新型纳米复合固态电解质。丙酮在 NaOH 的碱性条件下发生自缩合反应,生成不饱和酮。在后续过程中,不饱和酮的聚合反应产生具有延伸碳链的低聚物产物,聚合物链通过热运动诱导的卷曲和交织产生 CQD,如图 5a 所示。CQD 表面具有丰富的路易斯酸位点且分散良好,可有效促进钠盐的解离、阴离子的吸附以及 PEO 基体的无定形性,从而提高纳米复合固态电解质的离子电导率。与 PEO 基 SPE 的离子电导率相比,由于 CQD 在 PEO 基体中的均匀分散,当 CQD 质量分数为 3%时,PEO/CQD-Na 复合固态电解质的离子电导率最佳($7.17 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$)。Zhang 等^[73]通过 3D 打印技术成功制造了厚度为 20 μm 的氧化铈量子点(CQD)填料的 CSE。经过计算得出的 SPE 和 CQD-CSE 的离子电导率分别为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。这是由于 CQD 填料可以降低 PEO 聚合物的结晶度, CQD 填料上的氧空位作为路易斯酸位点,与 TFSI⁻阴离子形成强

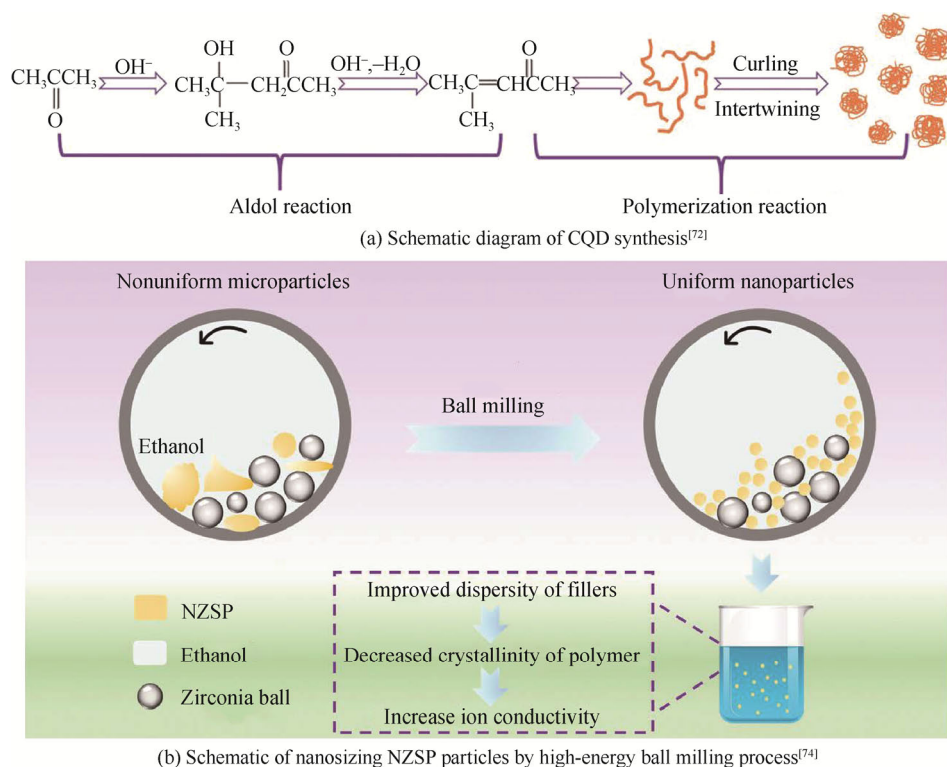


图 5 CQD 和 NZSP 颗粒等填料的制备

Fig. 5 Synthesis of carbon quantum dots (CQD) and $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) particles and preparation of composite solid electrolytes

相互作用, 最终提升 CSE 的离子迁移率。

2) 一维(1D)无机填料: 纳米线、纳米纤维、纳米管、纳米棒等, 纤维状或针状的填料能够在三维空间内形成桥连, 从而在聚合物基体中构建贯穿整个材料的长程传导网络。这种独特的结构特点能够显著提高材料的离子电导率。Wang 等^[74]提出了一种异质层状的 CSE, 由经过球磨的 NZSP 纳米填料和纳米纤维素支架组成。该材料可以形成厚度为 25 μm 、超轻(1.65 mg/cm^2)的 CSE, 并能够同时与高电压正极(4.2 V)和钠金属负极保持优异的界面稳定性。如图 5b 所示, 通过高能球磨工艺将煅烧后的 NZSP 粉碎至纳米级别, 随后将纳米填料分散在聚合物基体中。这不仅提供了额外的 Na^+ 扩散途径, 还增加了 PEO 链的节段运动。与原始 SPE 相比, 添加的纳米纤维素显著调高了机械强度(13.84 MPa)。在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, NZSP(30%, 质量分数)-PEO 的离子电导率达到最大值 $2.34 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, 而添加 30% NZSP 的 PAN 复合固态电解质的离子电导率也达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, 提高了 1 个量级。

3) 二维(2D)无机填料通常指纳米片, 与 1D 填料相比, 它们具有更大的连续接触表面积和超薄层状结构。2D 无机填料主要有石墨烯及其衍生物、MXenes、金属有机骨架(MOF)和共价有机骨架(COF)等^[75-80]。这些纳米片与聚合物之间的粘附力更强, 聚合物倾向于在与其平面平行的方向上排列。这种定向排列有助于形成二维的离子传导路径。特别是在垂直于片层方向时, 离子沿片层边缘的迁移会变得更加容易, 从而增加离子迁移速率, 提高整体的离子电导率。

4) 三维(3D)无机填料: 3D 互联网状、框架结构的填料具有较高的机械强度和热稳定性, 可以与聚合物基体形成连续传导离子的界面, 并抑制填料的团聚, 提高有机-无机电解质的离子电导率^[81-82]。其制备方法复杂, 一般采用溶胶-凝胶法、模板法和静电纺丝等技术从低维纳米材料中合成。Chen 等^[83]以三氟甲烷磺酸钠(NaTf)为钠盐, 四乙二醇二甲醚(TEGDME)为增塑剂, 如图 6a 所示, 通过在机械支撑基质中原位聚合乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)和含硼三元交联剂(B-HEMA), 制备出 3D 复合固态电解质(B-CSE)。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时 B-CSE 的离子电导率达到 $9.98 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 $2.57 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, 这几乎比 PEO- NaTf 的离子电导率高出 2 个数量级(25 $^{\circ}\text{C}$ 时为 $8.78 \times 10^{-7} \text{ S}/\text{cm}$, 40 $^{\circ}\text{C}$ 时为 $3.36 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$)。

这种优异的性能归因于机械支撑的 PVDF-HFP 基体和 B-CSE 集成的分层 3D 架构。B-CSE 中可能的特征结构如图 6b 所示。聚合物主链侧链上的众多极性 $\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ 基团可以有效解离钠盐。此外, 由于 B 原子的路易斯酸效应, B-CSE 中的 $[\text{B}-\text{O}-]$ 交联部分可以选择性地捕获阴离子。一方面, 这 2 种聚合物具有集成的分层 3D 结构及致密的聚合物相, 可以为 Na^+ 传输提供充足且连续的路径, 从而增强其离子电导率; 另一方面, TEGDME 的塑化效应抑制了 PEGMA 链段的结晶, 促进了离子电导率的提升。Cui 等^[84]通过静电纺丝法合成了一种具有 3D 网络纳米结构的新型 $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ /聚丙烯腈(PAN)复合固态电解质(NAP)。PAN 聚合物与活性 $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合产生双离子通道, 能够通过协同效应促进 NAP 中的钠离子传输。该电解质的离子电导率为 $7.22 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, 钠离子迁移数为 0.73, 电化学稳定窗口高达 4.92 V。与纯 PAN 聚合物电解质相比, NAP 具有增强的机械强度、优异的电化学性能和界面稳定性。

此外, 无机填料的添加量显著影响 CSE 中的离子输运。随着无机填料添加量的增加, CSE 的离子电导率通常呈现先增加后减小的趋势。在大多数复合固态电解质体系中, 活性填料的最佳含量通常保持在较低的填充量。这是因为过多的无机填料阻碍了聚合物基体中的 Na^+ 传输。如果无机填料为活性填料, 聚合物基体存在活性填料之间, 使得其间的 Na^+ 传输也受到阻碍。因此, 明确无机填料填充量与离子电导率之间的关系, 对于调控复合固态电解质中离子传输具有重要意义^[34]。

1.2.3 表面改性 通过改变填料表面的化学性质, 不仅可以增进填料与聚合物基体之间的相容性和界面结合力, 还能调控电解质内部的离子传输途径, 进而显著影响整体的电化学表现。通过在填料表面引入特定的官能团^[85], 如羟基($-\text{OH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、羧基($-\text{COOH}$)等, 可以增强填料与有机聚合物基体之间的亲和力, 减少二者间的界面张力, 从而形成更为稳定的界面层。同时, 某些表面改性剂可以在填料表面生成活性中心, 这些活性中心充当离子跳跃的中间站点, 降低离子跃迁所需的激活能, 并促进离子的快速扩散。此外, 改性后的填料表面能够与聚合物基体发生化学键合^[86], 例如氢键、共价键及配位键, 形成牢固的界面连接。Peng 等^[87]采用聚多巴胺(PDA)对 NASICON 型氧化物电解质 NZSP 表面构建了两亲性的相容层。如图 6c 所

示, 这种方法有效地减轻了 NZSP 在聚合物基体内的聚集, 从而制造了光滑均匀的 PDA 改性复合固态电解质膜(PCSE), 其具有低的阻抗界面。在 30 °C 时, PCSE 的离子电导率为 6.62×10^{-3} mS/cm, 并随温度升高, 在 60 °C 时达到 0.508 mS/cm, 在 75 °C

时达到 1.313 mS/cm, 远超未修饰的 CSE 的离子电导率值(30 °C 时为 1.56×10^{-4} mS/cm, 60 °C 时为 0.160 mS/cm, 75 °C 时为 0.366 mS/cm)。无机填料改性有助于钠盐解离并抑制聚合物结晶, 从而进一步增强复合固态电解质的离子传输性质。

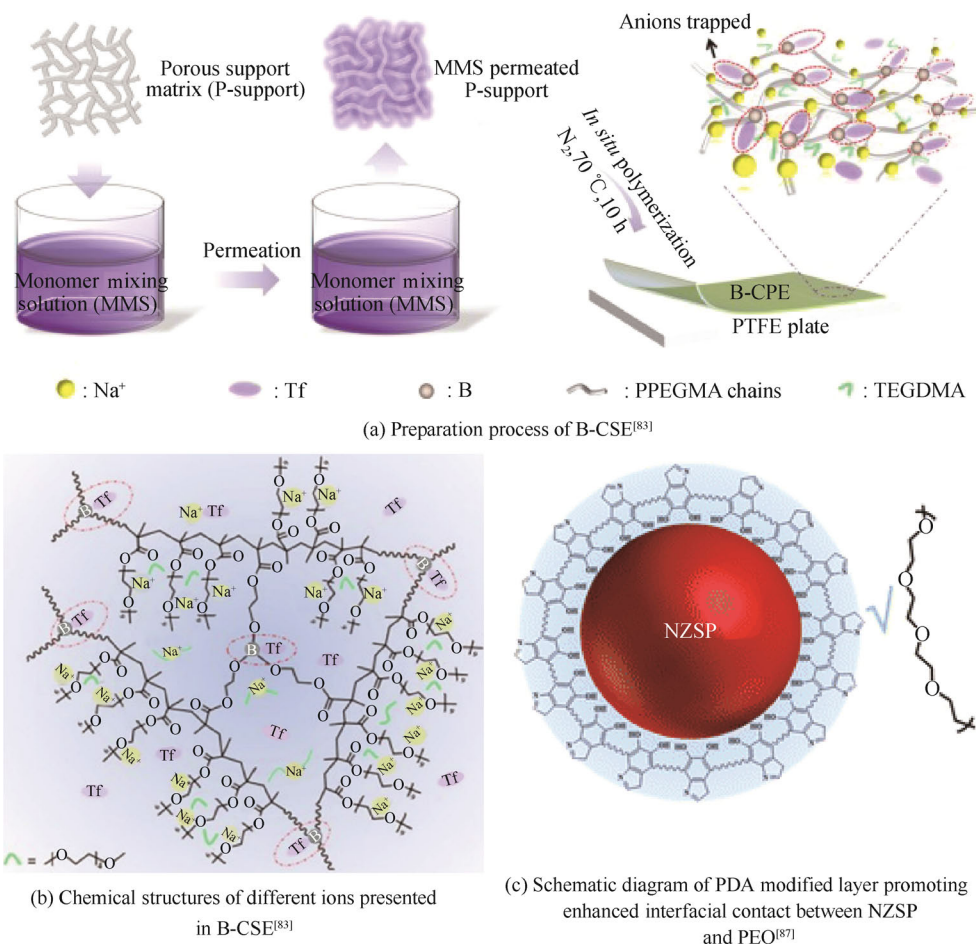


图 6 复合固态电解质的制备及填料与聚合物之间的作用机理

Fig. 6 Preparation of composite solid electrolyte and the interaction mechanism between filler and polymer

接枝共聚物作为界面调节剂, 能够同时与聚合物和填料相互作用, 显著增强界面结合力并提升离子导电性。这种方法有效改善了因无机填料与聚合物基体之间表面能差异所导致的填料聚集问题。同时, 不同单体的组合有助于改善界面相容性, 共聚物的不同成分可以使聚合物基体与填料形成更好的相互作用, 从而增强界面结合能^[88]。DAS 等^[89]在 PVDF-co-HFP 聚合物基础上采用非溶剂诱导相转化技术, 原位生成二氧化硅(SiO_2)作为填料, 合成了热稳定的 CSE。聚合物基体和填料之间通过路易斯酸碱相互作用形成强界面。这种原位生成的 SiO_2 相比直接添加的 SiO_2 , 分布更加均匀。此外, 功能化无机填料通过化学反应引入特定的功能基团(如硅

烷)可以进一步增强填料与聚合物之间的化学相互作用, 从而提高界面结合强度。通过功能硅烷对无机填料进行化学键连改性或原位合成, 可以显著改善无机填料与聚合物的分散性及界面相容性问题^[90]。Duan 等^[91]在活性填料表面引入了 3-(甲基丙烯酰胺)丙基三甲氧基硅烷(MEMO)中间层, 有效改善了无机填料在聚合物基体中的团聚现象。此外, 在无机填料制备过程中添加表面活性剂能够降低界面张力, 进一步提高填料的分散性和聚合物的相容性^[92]。通过化学合成或聚合物后处理, 引入如极性基团(氨基、羟基、羧基等)可以增强聚合物链与无机填料之间的氢键或静电相互作用, 进一步提高界面结合强度。Wu 等^[93]通过原位紫外光固化方法构

建了软硬耦合纳米纤维复合电解质(NFMCE)。在 PVDF-HFP 中引入 2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰乙酸乙酯(AAEM)和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 通过酰基氨基($\text{O}=\text{C}-\text{NH}$)和羰基($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOR}$)与阳离子配位协同作用, 有效改善了 Na^+ 的传输性能。同时, 在无机填料表面涂覆一层聚合物或功能性材料, 可以提高填料与聚合物的相容性, 从而形成更强的界面结合^[42]。

综上所述, 填料的表面改性是一项综合性强的技术措施。通过多种途径提升了有机-无机复合固态电解质的离子电导率。无论是通过改善填料与基体的界面兼容性, 还是调控材料内部的离子传输动力学、增强整体的物理化学稳定性, 这些措施都在向研制更高效、更持久的固态电池体系迈进。

2 复合固态电解质/电极界面改性

为了使全固态电池发挥最佳性能, 除了需要具有高离子电导率的固态电解质外, 还必须具备良好的电极-电解质界面。目前, 大量研究工作致力于提高复合固态电解质的离子电导率, 但界面问题仍然是全固态复合电解质电池的瓶颈^[94]。界面类型包括 CSE 与负极、CSE 与正极之间的界面。为了提高复合固态电解质在实际应用中的性能, 优化界面接触至关重要。通过对 CSE 进行表面改性和结构调控, 以增强界面的机械性能和结构稳定性。

2.1 复合固态电解质/正极界面

复合固态电解质与正极界面优化是全固态钠电池实际应用中的一个重要研究课题。CSE 与正极侧的界面问题十分复杂, 具有很大的挑战性。正极颗粒与固态电解质之间的直接接触存在很大的界面电阻, 导致全固态电池在长循环过程中非常不稳定。与 CSE 不同, 正极是离子-电子导电连续体。因此, 在正极中构建混合导电网络对实现全固态钠电池的高电化学性能十分重要, 尤其是在高压正极材料负载下。

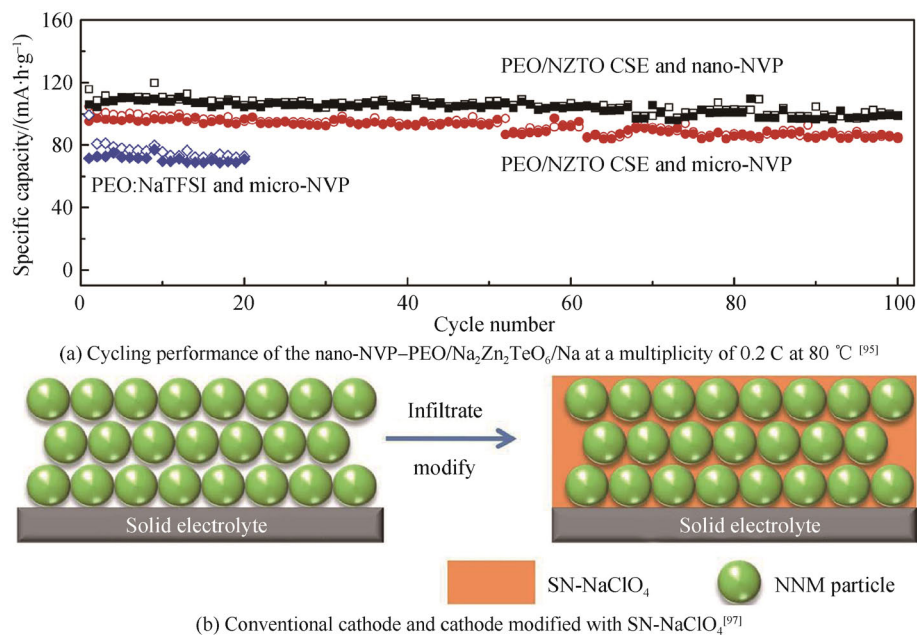
对正极材料的结构进行特殊设计能够有效降低正极与 CSE 之间的界面阻抗。Wu 等^[95]为了提高全固态电池的性能, 制备并使用了纳米结构的 $\text{Na}_2\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ (NVP)正极。NVP 纳米晶体均匀分散在碳基质中, 纳米结构 NVP 中钠离子的扩散距离更短, 可以实现快速稳定的 Na^+ 嵌入/脱出。采用 PEO/ $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ 复合固态电解质膜与纳米结构 $\text{Na}_2\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ 正极组装全固态钠电池。在 80 °C、0.2 C 倍率下, 首圈容量达到 106 mA·h/g, 经过 100 次循

环后, 该电池容量仍有 99 mA·h/g, 容量保持率为 93.39%(图 7a)。由此说明具有短距离离子/电子扩散距离纳米结构的正极材料, 可以改善正极与 CSE 之间缓慢的离子传输动力学, 最终使全固态电池获得较高的电化学性能。在正极和界面构建离子-电子导电网络, 对于减少极化、提升电池的实际容量具有重要意义。Wei 等通过简单的分散将塑性材料丁二腈(SN)引入正极(图 7b)^[96]。由于高极性的腈基对 Na^+ 的吸引力不强, 能够促进钠盐的电荷分离, 从而增强 Na^+ 的传输^[97]。SN- NaClO_4 的引入增加了正极和正极/电解质界面中钠离子的传输通道。结合使用 $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (NNM)作为正极材料, 组装的复合固态电解质电池 $\text{NNM}||90(\text{PEO}_8-\text{NaClO}_4)-10\text{NZSP}||\text{Na}$ 和 $\text{NNM}||(10\text{PEO}_8-85\text{NZSP}-5\text{PEG})-40\text{NaClO}_4)-10\text{NZSP}||\text{Na}$, 均表现出优异的电化学稳定性。Ran 等^[98]将抗氧化 PAN 和抗还原 PEO 浸入 NASICON 框架中, 通过原位固相反应形成具有致密中间层和多孔外层的三明治状结构, 显著提升了离子电导率和界面稳定性。

2.2 复合固态电解质/负极界面

全固态钠电池的负极材料主要为 Na 金属或 Na 合金。然而, 高活性的金属负极可能与固态电解质发生副反应, 对电池性能产生不良影响。此外, 钠负极与固态电解质接触不良导致界面电阻增大和钠离子不均匀沉积, 容易形成钠枝晶。因此, 改善负极与 CSE 之间的界面, 以减少界面副反应和抑制钠枝晶的生长, 对于提高全固态电池整体性能至关重要^[99]。对 CSE 进行结构化设计和物理化学性质调控, 有助于增强其离子传导性能。有效隔绝无机材料与负极的直接接触, 可以避免副反应的发生, 抑制钠枝晶的生长, 同时提升电解质的机械强度^[100]。

开发对钠金属负极具有优异界面稳定性的 CSE 具有重要意义。Lin 等^[101]开发一种含有 80% (质量分数) $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ 的柔性复合固态电解质。将离子液体集成到 NASICON 中, 成功获得了高离子电导率的 NZP-PEO@IL 固态电解质(图 8a)。该电解质具有良好的成膜性和优异的柔韧性, 利用 NZP-PEO@IL 固态电解质组装的 Na 对称电池在 25 °C 以 0.1 mA/cm² 的电流密度稳定沉积/剥离超过 3600 min, 表明 NZP-PEO@IL CSE 对钠金属负极具有优异的界面稳定性。Wang 等^[102]采用一种可行且环保的方法, 以 NaCl 为牺牲模板, 将 3D 互连的 NZSP 框架与不对称 PVDF-HFP/PEO 双层(3D-PNZSPP)相结合, 开发了一种由三维互连多孔 NZSP 框架与



NVP: Na₂V₃(PO₄)₃; NNM: Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂.

图7 使用纳米正极的全电池性能和丁二腈改性正极的过程

Fig. 7 Full battery performance using nano cathode and the process of succinonitrile to modify the cathode

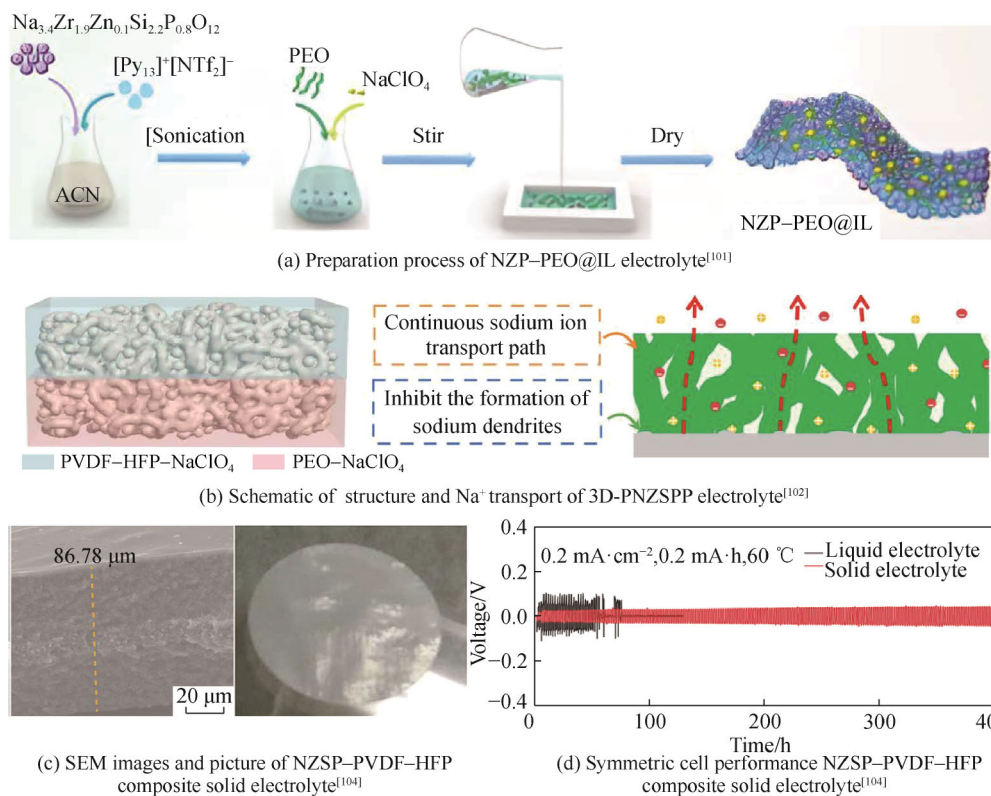


图8 复合固态电解质的制备过程和离子传输机理示意图及对称电池性能

Fig. 8 Schematic diagram of the preparation process of composite solid electrolyte, ion transport mechanism, and symmetric cell performance

不对称聚合物电解质层集成制备的新型 CSE (3D-15PNZSPP) (图 8b)。这种新型 CSE 不仅提供了连续的钠离子传输途径, 还增强了界面兼容性, 在室

温表现出 7.6×10^{-4} S/cm 的高离子导电率和 0.82 的离子迁移数。更重要的是, 组装的 Na||3D-15PNZSPP||Na 对称电池在室温以 0.1 mA/cm^2 电流密度稳定沉积/

剥离达 700 h。

此外,特殊的 CSE 结构对于抑制钠枝晶生长具有重要作用。Yu 等^[51]制备了由 PAN-NZSP-NaClO₄ 复合材料和 PEO-SN-NaClO₄ 层组成的非对称双层 CSE。利用 CSE 组装的 Na||Na 对称电池在 1 mA/cm² 的电流密度下,经过 1000 h 的充放电表现出稳定的电压曲线,极化电压保持在±100 mV 左右,表明 CSE 与钠金属之间的界面在长时间的测试中保持稳定。除了上述提及的非对称双层 CSE 的特殊结构外,Wang 等^[103]设计了一种夹层复合固态电解质(PVDF-HFP/Na_{2.5}Zr_{1.95}Ce_{0.05}Si_{2.2}P_{0.8}O_{11.3}F_{0.7}/PVDF-HFP)。受益于 Ce⁴⁺/F 共掺杂和 PVDF-HFP 的引入,制备的 CSE 在电化学窗口和临界电流密度方面表现出色。具有 3 层的 CSE 的 Na||Na 电池在 25 °C 以 100 mA/cm² 的大电流密度下稳定沉积/剥离超过 750 h,表明 CSE 与 Na 金属之间的界面十分稳定,并且对钠金属具有优异的化学稳定性。同样,Wei 等^[104]在 NZSP/PVDF-HFP 多孔骨架中,通过紫外光固化聚醚-丙烯酸酯互穿网络(ipn-PEA)制备了具有多层结构的柔性复合固态电解质(图 8c)。并组装了 Na||Na 对称电池,在 60 °C、电流密度为 0.2 mA/cm² 的条件下,400 h 后电池的极化电压稳定保持在±50 mV。对反应后的 Na 金属表面利用扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察,钠的表面依然光滑,表明多层复合固态电解质能够明显抑制嵌钠/脱钠过程中枝晶生长和死钠的形成(图 8d)。Wang 等^[105]将无机固态电解质 Na_{2.7}Zr₂Si₂PO_{11.7}F_{0.3} 与 PVDF-HFP 复合,制备了一种在室温离子电导率高达 2.17×10⁻⁴ S/cm 的复合固态电解质。除了优异的离子电导率,还具有较宽的电化学窗口(~5.18 V)和更好的机械强度。组装的对称电池(Na₁₅Sn/Na_{2.7}Zr₂Si₂PO_{11.7}F_{0.3}-PVDF-HFP/Na₁₅Sn₄)在 50 μA/cm² 的电流密度下,稳定沉积剥离了 1500 h。

3 总结和展望

本文讨论了复合固态电解质离子输运机制,分别从聚合物相区域、聚合物基质与无机填料之间的界面区域和无机填料区域进行分析,指出不同区域的离子输运机制各异。离子传输途径取决于无机填料的种类及含量。当填料含量较低时,离子传导主要发生在聚合物基体中;当活性无机填料含量增加到阈值时,高导离子界面区域构成了有效传输网络,Na⁺主要通过界面进行传输;当填料含量超过阈值时,大量填料颗粒会发生团聚,界面传输网络逐渐

受阻,Na⁺主要通过具有高离子电导率的活性填料进行传输。通过对填料的种类筛选、特征参数调控以及表面改性等策略,可以改善填料与基体之间的界面兼容性,从而调控材料内部的离子传输动力学,增强整体电解质的物理化学稳定性。同时,总结了 CSE 和正/负极之间的界面问题和相应的解决策略。

尽管由聚合物基体与无机填料组成的复合固态电解质综合了 SPE 和无机固态电解质的优点,在实际应用中具有更好的前景。但 CSE 的开发和应用仍处于起步阶段,其性能与应用需求存在较大的差距。为此,我们提出了以下几个未来的研究方向:

1) 开发新材料或新结构。合成新型功能化的纳米填料,丰富复合固态电解质的离子传导路径,优化填料与基体之间的界面相互作用,减少界面阻抗。设计具有特定形态和微观结构的复合材料,进一步提高离子迁移通道的连通性,从而实现高效的离子传输。合成新型具有高分子链流动性和优良热稳定性的聚合物电解质,为实现高性能复合聚合物电解质奠定坚实基础。

2) 优化复合固体电解质中的无机组分。无机填料的性质、尺寸和含量对 CSE 中的离子传输行为有重要影响。一方面,无机填料可以降低聚合物的结晶度,有利于聚合物链段运动,实现钠离子的快速迁移;另一方面,无机填料与聚合物基体之间形成的富钠区是 Na⁺的快速传输通道。通过控制无机填料的比列、尺寸、分散性等因素,可以构建高效的界面导电网络,大大提高离子的导电性。

3) 开发和利用先进的原位/非原位表征技术和数值模拟揭示 Na⁺传输机理。大部分离子传导理论是基于不完善的计算方法和表征技术建立的,这些理论难以适应电池中复杂的离子-电子传输体系,特别是对于有机-无机复合固态电解质中复杂的界面区域。巧妙地利用模拟计算和表征技术,阐明 CSE 中的离子传输机制,对开发性能优异的复合固态电解质具有重要意义。

4) 制备优质、低成本、节能环保的复合固体电解质。为了降低固态钠电池的成本,复合固态电解质的制造工艺既要简单、省时、省材料,又要结合当前电池生产线,推动其实用化。

参考文献:

- [1] WEN J P, ZHAO D, ZHANG C W. An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency[J]. *Renew Energy*, 2020, 162: 1629-1648.
- [2] YANG C Y, JIANG Z, CHEN X Y, et al. Lithium metal based battery

- systems with ultra-high energy density beyond 500 W·h·kg⁻¹[J]. Chem Commun, 2024, 60(75): 10245–10264.
- [3] LIU R Y. Recent progress of anode and cathode materials for lithium ion battery[J]. Mater Sci Forum, 2021, 1027: 69–75.
- [4] NIU H Z, ZHANG N, LU Y, et al. Strategies toward the development of high-energy-density lithium batteries[J]. J Energy Storage, 2024, 88: 111666.
- [5] CHAYAMBUKA K, MULDER G, DANILOV D L, et al. From Li-ion batteries toward Na-ion chemistries: Challenges and opportunities[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(38): 2001310.
- [6] PIRAYESH P, JIN E Z, WANG Y J, et al. Na metal anodes for liquid and solid-state Na batteries[J]. Energy Environ Sci, 2024, 17(2): 442–496.
- [7] 欧慧婷, 郑佳宜, 彭钊雄, 等. 固态电解质的国内外研究进展[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(9): 1–5.
OU Huiting, ZHENG Jiayi, PENG Yixiong, et al. Chem Eng Des Commun, 2024, 50(9): 1–5.
- [8] YANG Y X, YANG S M, XUE X, et al. Inorganic all-solid-state sodium batteries: Electrolyte designing and interface engineering[J]. Adv Mater, 2024, 36(1): e2308332.
- [9] XI G, XIAO M, WANG S J, et al. Polymer-based solid electrolytes: Material selection, design, and application[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(9): 2007598.
- [10] LIU Q Y, JIANG L, ZHENG P L, et al. Recent advances in stability issues of inorganic solid electrolytes and composite solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. Chem Rec, 2022, 22(10): e202200116.
- [11] WU F, ZHANG K, LIU Y R, et al. Polymer electrolytes and interfaces toward solid-state batteries: Recent advances and prospects[J]. Energy Storage Mater, 2020, 33: 26–54.
- [12] LI Z, FU J L, ZHOU X Y, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes[J]. Adv Sci, 2023, 10(10): e2201718.
- [13] YE Y S, RICK J, HWANG B J. Ionic liquid polymer electrolytes[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(8): 2719–2743.
- [14] CHOI J, ZABIHI O, VARLEY R J, et al. Enhancement of ionic conduction and mechanical properties for all-solid-state polymer electrolyte systems through ionic and physical bonding[J]. Mater Today Chem, 2022, 23: 100663.
- [15] ZHANG B K, TAN R, YANG L Y, et al. Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes[J]. Energy Storage Mater, 2018, 10: 139–159.
- [16] HUANG J W, WU K, XU G, et al. Recent progress and strategic perspectives of inorganic solid electrolytes: Fundamentals, modifications, and applications in sodium metal batteries[J]. Chem Soc Rev, 2023, 52(15): 4933–4995.
- [17] 秦路平, 张亲亲. 有机/无机复合固态电解质的研究进展[J]. 辽宁化工, 2024, 53(9): 1447–1450.
QIN Luping, ZHANG Qinqin. Liaoning Chem Ind, 2024, 53(9): 1447–1450.
- [18] HOU J Y, ZHU T K, WANG G, et al. Composite electrolytes and interface designs for progressive solid-state sodium batteries[J]. Carbon Energy, 2024, 6(10): e628.
- [19] 邢学奇, 倪雨, 王泽楷, 等. 有机–无机复合固态电解质在锂电池中的应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 240–254.
XING Xueqi, NI Yu, WANG Zekai, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 240–254.
- [20] SASHMITHA K, RANI M U. A comprehensive review of polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. Polym Bull, 2023, 80(1): 89–135.
- [21] PAN Q G, GONG D C, TANG Y B. Recent progress and perspective on electrolytes for sodium/potassium-based devices[J]. Energy Storage Mater, 2020, 31: 328–343.
- [22] 孙硕, 倪明珠, 咎峰, 等. 非晶无机固态电解质的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1357–1366.
SUN Shuo, NI Mingzhu, ZAN Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1357–1366.
- [23] THAKUR A K, HASHMI S A. Polymer matrix–filler interaction mechanism for modified ion transport and glass transition temperature in the polymer electrolyte composites[J]. Solid State Ion, 2010, 181(27–28): 1270–1278.
- [24] FU J L, LI Z, ZHOU X Y, et al. Ion transport in composite polymer electrolytes[J]. Mater Adv, 2022, 3(9): 3809–3819.
- [25] YOUNG W S, KUAN W F, THOMAS H EPPS I III. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2014, 52(1): 1–16.
- [26] ELACQUA E, BUČAR D K, HENRY R F, et al. Supramolecular complexes of sulfadiazine and pyridines: Reconfigurable exteriors and chameleon-like behavior of tautomers at the co-crystal–salt boundary[J]. Cryst Growth Des, 2013, 13(1): 393–403.
- [27] LI Z Y, LI Z, FU J L, et al. Sodium-ion conducting polymer electrolytes[J]. Rare Met, 2023, 42(1): 1–16.
- [28] DIEDERICHSEN K M, BUSS H G, MCCLOSKEY B D. The compensation effect in the vogel–tammann–fulcher (VTF) equation for polymer-based electrolytes[J]. Macromolecules, 2017, 50(10): 3831–3840.
- [29] YANG H, WU N Q. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review[J]. Energy Sci Eng, 2022, 10(5): 1643–1671.
- [30] XU W S, DOUGLAS J F, SUN Z Y. Polymer glass formation: Role of activation free energy, configurational entropy, and collective motion[J]. Macromolecules, 2021, 54(7): 3001–3033.
- [31] CHENG S, SMITH D M, LI C Y. How does nanoscale crystalline structure affect ion transport in solid polymer electrolytes?[J]. Macromolecules, 2014, 47(12): 3978–3986.
- [32] HOU W R, GUO X W, SHEN X Y, et al. Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: Progress and perspective[J]. Nano Energy, 2018, 52: 279–291.
- [33] ŠUPOVÁ M, MARTYNKOVÁ G S, BARABASZOVÁ K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review[J]. Sci Adv Mat, 2011, 3(1): 1–25.
- [34] PAN Z B, YAO L M, ZHAI J W, et al. Interfacial coupling effect in organic/inorganic nanocomposites with high energy density[J]. Adv Mater, 2018, 30(17): e1705662.
- [35] LIU Y, XU B Q, ZHANG W Y, et al. Composition modulation and structure design of inorganic-in-polymer composite solid electrolytes for advanced lithium batteries[J]. Small, 2020, 16(15): 1902813.
- [36] ZHENG Y, YAO Y Z, OU J H, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: Fundamentals, key materials and advanced structures[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(23): 8790–8839.
- [37] WANG P F, YAO H R, LIU X Y, et al. Na⁺/vacancy disordering promises high-rate Na-ion batteries[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaar6018.
- [38] WESTON J E, STEELE B C H. Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes[J]. Solid State Ion, 1982, 7(1): 75–79.
- [39] WIECZOREK W, SUCH K, WYCIŚLIK H, et al. Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives[J]. Solid State Ion, 1989, 36(3–4): 255–257.
- [40] VERMA H, MISHRA K, RAI D K. Sodium ion conducting nanocomposite polymer electrolyte membrane for sodium ion

- batteries[J]. *J Solid State Electrochem*, 2020, 24(3): 521–532.
- [41] XIE D H, ZHANG M, WU Y, et al. A flexible dual-ion battery based on sodium-ion quasi-solid-state electrolyte with long cycling life[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(5): 1906770.
- [42] VILLALUENGA I, BOGLE X, GREENBAUM S, et al. Cation only conduction in new polymer-SiO₂ nanohybrids: Na⁺ electrolytes[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(29): 8348–8352.
- [43] BAG S, ZHOU C T, REID S, et al. Electrochemical studies on symmetric solid-state Na-ion full cell using Na₃V₂(PO₄)₃ electrodes and polymer composite electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2020, 454: 227954.
- [44] KUMAR D, GOHEL K, KANCHAN D K, et al. Dielectrics and battery studies on flexible nanocomposite gel polymer electrolyte membranes for sodium batteries[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2020, 31(16): 13249–13260.
- [45] DIMRI M C, KUMAR D, AZIZ S B, et al. ZnFe₂O₄ nanoparticles assisted ion transport behavior in a sodium ion conducting polymer electrolyte[J]. *Ionics*, 2021, 27(3): 1143–1157.
- [46] MA X H, QIAO F, QIAN M F, et al. Facile fabrication of flexible electrodes with poly(vinylidene fluoride)/Si₃N₄ composite separator prepared by electrospinning for sodium - ion batteries[J]. *Scr Mater*, 2021, 190: 153–157.
- [47] XU L Q, LI J Y, DENG W T, et al. Boosting the ionic conductivity of PEO electrolytes by waste eggshell-derived fillers for high-performance solid lithium/sodium batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2021, 5(3): 1315–1323.
- [48] RAO M C, KOUTAVARAPU R, KUMAR K V. Structural and electrochemical properties of ZrO₂ doped PVP-Na⁺ based nanocomposite polymer films[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2019, 89: 41–50.
- [49] ZHANG Z Z, ZHANG Q Q, REN C, et al. A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(41): 15823–15828.
- [50] CHENG M, QU T, ZI J, et al. A hybrid solid electrolyte for solid-state sodium ion batteries with good cycle performance[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(42): 425401.
- [51] YU X W, XUE L G, GOODENOUGH J B, et al. Ambient-temperature all-solid-state sodium batteries with a laminated composite electrolyte[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(2): 2002144.
- [52] YU X W, XUE L G, GOODENOUGH J B, et al. A high-performance all-solid-state sodium battery with a poly(ethylene oxide)-Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ composite electrolyte[J]. *ACS Mater Lett*, 2019, 1(1): 132–138.
- [53] YI Q, ZHANG W Q, LI S Q, et al. Durable sodium battery with a flexible Na₃Zr₂Si₂PO₁₂-PVDF-HFP composite electrolyte and sodium/carbon cloth anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(41): 35039–35046.
- [54] XU X Y, LI Y Y, CHENG J, et al. Composite solid electrolyte of Na₃PS₄-PEO for all-solid-state SnS₂/Na batteries with excellent interfacial compatibility between electrolyte and Na metal[J]. *J Energy Chem*, 2020, 41: 73–78.
- [55] GUO X L, LI Y, WANG H. Ultrathin sulfide/PVDF-HFP composite electrolyte for solid-state sodium metal batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7(3): 1008–1014.
- [56] GAO H C, GUO B K, SONG J, et al. A composite gel-polymer/glass-fiber electrolyte for sodium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(9): 1402235.
- [57] WANG X X, LIU Z H, TANG Y H, et al. PVDF-HFP/PMMA/TPU-based gel polymer electrolytes composed of conductive Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ filler for application in sodium ions batteries[J]. *Solid State Ion*, 2021, 359: 115532.
- [58] 许卓, 郑莉莉, 陈兵, 等. 固态电池复合电解质研究综述[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 2117–2126.
- XU Zhuo, ZHENG Lili, CHEN Bing, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2021, 10(6): 2117–2126.
- [59] ZHU T C, DONG X L, LIU Y, et al. An all-solid-state sodium-sulfur battery using a sulfur/carbonized polyacrylonitrile composite cathode[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(7): 5263–5271.
- [60] NAIK J, BHAJANTRI R F, HEBBAR V, et al. Influence of ZrO₂ filler on physico-chemical properties of PVA/NaClO₄ polymer composite electrolytes[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2018, 1(3): 518–529.
- [61] PETA G, BUBLIL S, ALON-YEHEZKEL H, et al. Toward high performance all solid-state Na batteries: Investigation of electrolytes comprising NaPF₆, poly(ethylene oxide) and TiO₂[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(11): 110553.
- [62] HAMISU A, ÇELİK S Ü. Poly(AN-co-PEGMA)/hBN/NaClO₄ composite electrolytes for sodium ion battery[J]. *e-Polymers*, 17(6): 507–515.
- [63] ZHENG J, HU Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(4): 4113–4120.
- [64] YURASH B, CAO D X, BRUS V V, et al. Towards understanding the doping mechanism of organic semiconductors by Lewis acids[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(12): 1327–1334.
- [65] HIRAOKA K, KATO M, KOBAYASHI T, et al. Polyether/Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ composite solid electrolytes for all-solid-state sodium batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(40): 21948–21956.
- [66] REN Y X, HORTANCE N, MCBRIDE J, et al. Sodium-sulfur batteries enabled by a protected inorganic/organic hybrid solid electrolyte[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(2): 345–353.
- [67] HAYASHI A, NOI K, TANIBATA N, et al. High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na₃PS₄[J]. *J Power Sources*, 2014, 258: 420–423.
- [68] YUAN Y, CHEN L K, LI Y H, et al. Functional LiTaO₃ filler with tandem conductivity and ferroelectricity for PVDF-based composite solid-state electrolyte[J]. *Energy Mater Devices*, 2023, 1(1): 9370004.
- [69] WANG L L, XIE R C, CHEN B B, et al. *In-situ* visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 5889.
- [70] LIN Y Y, LI X Y, ZHENG W L, et al. Effect of SiO₂ microstructure on ionic transport behavior of self-healing composite electrolytes for sodium metal batteries[J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121442.
- [71] 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]. *J Power Sources*, 2015, 278: 375–381.
- [72] MA C, DAI K, HOU H S, et al. High ion-conducting solid-state composite electrolytes with carbon quantum dot nanofillers[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(5): 1700996.
- [73] ZHANG Y, ZHENG H R, DING H G, et al. Ceria quantum dot filler-modified polymer electrolytes for three-dimensional-printed sodium solid-state batteries[J]. *Polymers*, 2024, 16(12): 1707.
- [74] WANG T Y, ZHANG M, ZHOU K F, et al. A hetero-layered, mechanically reinforced, ultra-lightweight composite polymer electrolyte for wide-temperature-range, solid-state sodium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(22): 2215117.
- [75] KODURU H K, BRUNO L, MARINOV Y G, et al. Mechanical and sodium ion conductivity properties of graphene oxide-incorporated nanocomposite polymer electrolyte membranes[J]. *J Solid State Electrochem*, 2019, 23(9): 2707–2722.

- [76] WANG X T, WANG X X, CHEN J J, et al. Durable sodium battery composed of conductive $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene modified gel polymer electrolyte[J]. *Solid State Ion*, 2021, 365: 115655.
- [77] NARAYANASAMY M, ZAMAN S, KOO C M. 2D MXenes for all-solid-state batteries: A comprehensive review[J]. *Mater Today Energy*, 2023, 37: 101405.
- [78] ZHANG G, SHU J, XU L, et al. Pancake-like MOF solid-state electrolytes with fast ion migration for high-performance sodium battery[J]. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 105.
- [79] KIM J K, LIM Y J, KIM H, et al. A hybrid solid electrolyte for flexible solid-state sodium batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(12): 3589–3596.
- [80] ZHAO G F, XU L F, JIANG J W, et al. COFs-based electrolyte accelerates the Na^+ diffusion and restrains dendrite growth in quasi-solid-state organic batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106756.
- [81] SONG S F, HU N, LU L. Solid electrolytes for solid-state Li/Na-metal batteries: Inorganic, composite and polymeric materials[J]. *Chem Commun*, 2022, 58(86): 12035–12045.
- [82] WANG Y M, WANG Z T, ZHENG F, et al. Ferroelectric engineered electrode-composite polymer electrolyte interfaces for all-solid-state sodium metal battery[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(13): e2105849.
- [83] CHEN S L, FENG F, CHE H Y, et al. High performance solid-state sodium batteries enabled by boron contained 3D composite polymer electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126736.
- [84] CUI Y L, ZHANG P Y, TIAN Y, et al. A robust 3D nanostructured composite polymer electrolyte with novel dual-ion channels toward solid-state sodium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 498: 155375.
- [85] PENG C Y, HUANG S Z, SHEN X Y, et al. An amphiphilic interface for constructing a uniform composite solid-state electrolyte towards long-life all-solid-state sodium metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(35): 23485–23494.
- [86] YAN F Y, JIANG Y X, SUN X D, et al. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: A review[J]. *Mikrochim Acta*, 2018, 185(9): 424.
- [87] RONG M Z, ZHANG M Q, RUAN W H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: A review[J]. *Mater Sci Technol*, 2006, 22(7): 787–796.
- [88] YUAN D, LI Z B, THITSARTARN W, et al. β phase PVDF-hfp induced by mesoporous SiO_2 nanorods: Synthesis and formation mechanism[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3(15): 3708–3713.
- [89] DAS A, MELEPURAKKAL A, SREERAM P, et al. Exceptional cyclability of thermally stable PVdF-co-HFP/ SiO_2 nanocomposite polymer electrolytes for sodium ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 73: 109026.
- [90] 唐子龙, 肖凡凡, 尹玉华, 等. 功能硅烷在有机-无机复合固态电解质中的应用研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(10): 5002–5015.
TANG Zilong, XIAO Fanfan, YIN Yuhua, et al. *CIESC J*, 2021, 72(10): 5002–5015.
- [91] DUAN T, CHENG H W, LIU Y B, et al. A multifunctional Janus layer for LLZTO/PEO composite electrolyte with enhanced interfacial stability in solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103091.
- [92] DONG P Y, DENG Q, ZHANG Q M, et al. Enabling high rate capability and stability all-solid-state batteries via cationic surfactant modification of composite electrolyte[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652(Pt A): 567–576.
- [93] WU S L, YU Z F, NIE X L, et al. Fast ion conduction nanofiber matrix composite electrolyte for dendrite-free solid-state sodium-ion batteries with wide temperature operation[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(48): 2202930.
- [94] 许晓伟, 王书豪, 赵英鹤, 等. 固态锂电池中的界面优化[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1466–1484.
XU Xiaowei, WANG Shuhao, ZHAO Yinghe, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1466–1484.
- [95] WU J F, YU Z Y, WANG Q, et al. High performance all-solid-state sodium batteries actualized by polyethylene oxide/ $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ composite solid electrolytes[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 467–471.
- [96] NIU W, CHEN L, LIU Y C, et al. All-solid-state sodium batteries enabled by flexible composite electrolytes and plastic-crystal interphase[J]. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123233.
- [97] MACFARLANE D R, HUANG J H, FORSYTH M. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries[J]. *Nature*, 1999, 402: 792–794.
- [98] RAN L B, LI M, COOPER E, et al. Enhanced safety and performance of high-voltage solid-state sodium battery through trilayer, multifunctional electrolyte design[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 8–13.
- [99] 卢微, 王子豪, 赵安顺, 等. 弹性聚合物固态电解质界面膜保护金属锂负极[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(7): 2187–2196.
LU Wei, WANG Zihao, ZHAO Anshun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(7): 2187–2196.
- [100] VASUDEVAN S, DWIVEDI S, BALAYA P. Overview and perspectives of solid electrolytes for sodium batteries[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2023, 20(2): 563–584.
- [101] SHEN L, DENG S G, JIANG R R, et al. Flexible composite solid electrolyte with 80 wt% $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{12}$ for solid-state sodium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 175–181.
- [102] WANG W T, DING M H, CHEN S Y, et al. A novel composite solid electrolyte with ultrahigh ion transference number and stability for solid-state sodium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 491: 151989.
- [103] WANG W T, YUAN W Y, ZHAO Z J, et al. Sandwiched composite electrolyte with excellent interfacial contact for high-performance solid-state sodium-ion batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652(Pt A): 132–141.
- [104] LING W, FU N, YUE J P, et al. A flexible solid electrolyte with multilayer structure for sodium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(9): 1903966.
- [105] WANG Z L, MAO Y Z, SHENG L H, et al. Robust solid-state Na-CO_2 battery with $\text{Na}_{2.7}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{11.7}\text{F}_{0.3}$ -PVDF-HFP composite solid electrolyte and $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4/\text{Na}$ anode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(10): 12706–12716.

Ionic Transport and Interface Regulation of Organic–Inorganic Composite Electrolytes for Solid-State Sodium Batteries

YANG Shoumeng, TANG Yi, CHEN Xin, ZHANG Xu, YANG Yang, RUI Xianhong

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Extended Abstract

Lithium-ion batteries are extensively utilized in portable electronic devices, electric vehicles, and large-scale energy storage due to their high energy density, long cycle life, and various other advantages. However, the limited natural abundance of lithium resources and their uneven geographical distribution impeded the further development of the lithium-ion battery industry. Sodium-ion batteries have an application potential in large-scale energy storage due to their advantages such as abundant sodium resources, low cost, and compatibility with existing lithium-ion battery production lines. Replacing the conventional electrolyte with a solid electrolyte possessing flame retardant properties can effectively address the issues of thermal runaway and explosion associated with sodium-ion batteries. All solid-state sodium batteries (ASSB) offer benefits, including high energy density, enhanced safety, and low cost, aligning with the development goals of energy storage. As a critical component of ASSBs, the electrochemical properties of solid electrolytes play a pivotal role in determining their performance. Composite solid electrolytes (CSE), characterized by a good flexibility, high interfacial compatibility, and ease of processing, are considered as the most promising solid electrolytes for future large-scale commercial applications.

This review summarizes recent research progress on organic-inorganic composite solid electrolytes (CSE) for ASSB and further analyzes the ion transport mechanisms within CSE. CSE are primarily composed of an organic polymer matrix, inorganic fillers, and sodium salts in specific ratios. The polar groups (*i.e.*, $-\text{S}-$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$) present in the polymer form group-ion complexes with the dissolved sodium salt. Within the amorphous regions, individual segments of the polymer chains exhibit relative freedom to rotate and bend, facilitating the movement of group-ion complexes within a limited spatial domain. As the chain segments reposition themselves appropriately, the group-ion complexes on these segments begin to segregate, allowing ions to interact with the functional groups of adjacent chain segments, thereby forming new group-ion complexes. This process is reiterated to facilitate ion transport. It is widely accepted that Na^+ conduction predominantly occurs in the amorphous phase regions of the polymers above the glass transition temperature. In addition to these amorphous regions, certain crystalline domains exist within the polymers. In inorganic solid electrolytes, ionic hopping migration serves as the primary ion transport mechanism, which are largely affected by defects within the crystal lattice. The complexity of the interfacial region is further compounded in the presence of inorganic fillers that possess highly reactive surface defects, which readily interact with the polymer matrix. Two main explanations for ion transport in the interfacial region are proposed, *i.e.*, 1) the interaction between the functional groups on the surfaces of the inorganic fillers and the polymer matrix, as well as the sodium salt, which weakens the interaction between the polymer matrix and Na^+ , resulting in a higher concentration of free Na^+ on the filler surfaces and the formation of ion-transport channels, and 2) the space charge layer effect arises from the disparity in Na^+ concentration between the inorganic filler and the polymer matrix, as well as the electrochemical potential difference. This results in the spontaneous formation of a Na^+ -rich space charge region, which serves as an efficient channel for Na^+ transport. Solid electrolytes, including oxides and sulfides, are commonly utilized as active fillers, wherein the Na^+ transport mechanisms encompass both vacancy and interstitial mechanisms.

Based on their ionic conductivity, fillers are classified into inert fillers and active fillers. Inert fillers include Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO , and BaTiO_3 , while active fillers encompass NASICON-type, calcite-type, and sulfide solid electrolytes. Fillers are further categorized by their shape and dimension into zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), two-dimensional (2D), and three-dimensional (3D) structures. Modifying the chemical properties of the filler surface enhances compatibility and interfacial bonding between the filler and the polymer matrix and allows for the modulation of ionic transport pathways within the electrolyte, significantly impacting overall electrochemical performance. Graft copolymers serve as interfacial modifiers, interacting with both the polymer and the filler to markedly improve interfacial bonding and enhance ionic conductivity. This strategy also mitigates the aggregation of fillers, which arises from the disparity in surface energy between the inorganic filler and the polymer matrix. Furthermore, the quantity of inorganic filler added plays a crucial role in ionic transport within CSE, making it essential to clarify the relationship between the amount of inorganic filler and ionic conductivity to effectively regulate ionic transport.

Summary and prospects Composite solid electrolytes (CSE), which consist of a polymer matrix combined with inorganic fillers, leverage the advantages of both solid polymer electrolytes (SPE) and inorganic solid electrolytes, offering promising prospects for practical applications. However, the development and implementation of CSE are still in their early stages, revealing a significant gap between their existing performance and application requirements, necessitating further enhancements. To address this, CSE with specific morphologies and microstructures must be designed to improve the connectivity of ion migration channels, facilitating efficient ion transport. An effective interfacial conductive network can be established *via* carefully controlling the ratio, size, dispersion, and other characteristics of the inorganic fillers, significantly enhancing ionic conductivity. The strategic application of simulation and characterization techniques to elucidate the ion transport mechanisms within CSE is crucial for advancing the performance of these materials. Lastly, to lower the costs associated with ASSB, the fabrication process of CSE should be streamlined to be simple, time-efficient, and material-saving, while also being compatible with the existing battery production lines to enhance the practicality.

Keyword all solid-state sodium batteries; composite solid electrolyte; inorganic fillers; interfacial modification