

◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

聚偏氟乙烯基准固态钠离子电池研究进展和改性方法

白涵朔¹, 董沫含², 周莉君¹, 郭凯¹, 赵志奇³, 侯跃辉³, 杨振东⁴,
张渤海^{5,7}, 王晓丹⁶, 吴俊锋^{3,7}, 唐宾^{1,7}

1. 郑州大学 化工学院 新能源科学与工程交叉学科研究中心, 河南 郑州 450001;
2. 济南大学 物理科学与技术学院 功能微纳材料与器件实验室, 山东 济南 250022;
3. 河南农业大学 机电工程学院 河南省农业科学激光技术国际联合实验室, 河南 郑州 450001;
4. 中国煤炭科工集团 煤炭共性技术研究院 矿山新能源研究院, 北京 100013;
5. 河南农业大学 烟草学院 河南省香料香精工程技术研究中心, 河南 郑州 450001;
6. 天津力神电池股份有限公司, 天津 300350;
7. 南开大学 可再生能源转换与存储中心 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300350)

[摘要] 聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物因其高介电常数、优异的机械与电化学稳定性及宽电化学窗口, 在准固态钠离子电池聚合物电解质领域展现出重要的应用前景。然而, 其室温离子电导率偏低及电极/电解质界面不稳定问题, 制约了其在高安全性、长寿命储能体系中的实际应用。本文系统梳理了 PVDF 的共聚特性、多晶型结构及分子构象, 重点分析液体环境调控、功能性填料引入及正负极界面改性提升电化学性能的三大策略。在液体环境方面, 分析溶剂优选、残留溶剂比例调控及多功能添加剂协同对稳定固体电解质界面 (SEI) 构建的影响; 在填料方面, 对比活性填料与惰性填料的作用机制及表面改性技术对分散性的提升效果; 在界面改性方面, 阐述 PVDF 在负极侧生成富无机 SEI 及在正极侧作为柔性缓冲层的双重角色。指出通过构建“机械增强-离子传导-界面调控”多功能网络实现全链条优化的技术路径。通过对改性策略的系统比较与性能提升路径的深入探讨, 为高稳定性、高能量密度 PVDF 基准固态钠离子电池的开发提供了系统参考与思路支持。

[关键词] 聚偏氟乙烯; 准固态钠离子电池; 储能; 聚合物电解质; 改性方法

[中图分类号] TQ115; TQ152 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2026) 03-0054-08

Research progress and modification methods of PVDF based quasi-solid-state sodium ion batteries

BAI Hanshuo¹, DONG Mohan², ZHOU Lijun¹, GUO Kai¹, ZHAO Zhiqi³, HOU Yuehui³, YANG Zhendong⁴,
ZHANG Bohai^{5,7}, WANG Xiaodan⁶, WU Junfeng^{3,7}, TANG Bin^{1,7}

1. Interdisciplinary Research Center for Sustainable Energy Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Laboratory of Functional Micro-nano Material and Device, School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, China;
3. Henan International Joint Laboratory of Laser Technology in Agriculture Sciences, College of Mechanical & Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450001, China;
4. Mining New Energy Research Institute (MINRI), Core Research Institutes for Coal, China Coal Technology & Engineering Group, Beijing 100013, China;
5. Flavors and Fragrance Engineering & Technology Research Center of Henan Province, College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450001, China;
6. Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., Ltd., Tianjin 300350, China;
7. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Renewable Energy Conversion and Storage Center (ReCast), Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) and its copolymers have shown important application prospects in the field of polymer electrolytes for quasi-solid-state sodium ion batteries due to their high dielectric constant, excellent mechanical and electrochemical stability and wide electrochemical window. However, its low ionic

收稿日期: 2026-02-20

作者简介: 白涵朔 (2002—), 男, 河南郑州人, 在读硕士研究生, 研究方向为 PVDF 基准固态钠金属电池。

通信作者: 唐宾 (1993—), 男, 山东青岛人, 副研究员, 研究方向为固态锂离子/钠离子电池、多尺度固态电池成像技术及固态电池衰减机制研究; 王晓丹 (1977—), 女, 山东莱州人, 高级工程师, 研究方向为高比能高功率固态锂离子电池电芯开发。

基金项目: 河南省自然科学基金 (No. 252300423746)

conductivity at room temperature and unstable electrodes-electrolyte interface restrict its practical application in high-security and long-life energy storage systems. In this review, the copolymerization characteristics, the polymorphic structures, and molecular conformation of PVDF are systematically reviewed. Three main strategies for improving the electrochemical performance of PVDF, including liquid environment regulation, introduction of functional fillers and interface modification of positive and negative electrodes, are emphatically analyzed. In the aspect of liquid environment, the effects of solvent optimization, residual solvent ratio regulation and multi-functional additive synergy on the construction of stable solid electrolyte interphase (SEI) are analyzed. In terms of fillers, the mechanism of interaction with the PVDF of active fillers and inert fillers and the improvement effect of surface modification technology on dispersion are compared. In terms of interface modification, the dual roles of PVDF in forming inorganic-rich SEI on the negative side and acting as a flexible buffer layer on the positive side are described. The technical path of realizing the whole chain optimization by constructing a multi-functional network of “mechanical enhancement-ion conduction-interface regulation” is pointed out. Through the systematic comparison of modification strategies and the in-depth discussion of performance improvement paths, it provides a system reference and idea support for the development of high stability and high energy density PVDF based quasi-solid-state sodium ion batteries.

Key words: polyvinylidene fluoride (PVDF); quasi-solid-state sodium ion batteries; energy storage; polymer electrolyte; modification methods

0 引言

近些年来,为实现碳中和、碳达峰的目标,太阳能、风能等可再生能源越来越受到人们的关注。大规模使用可再生能源是实现“双碳”目标的重要途径。但是可再生能源是间歇的、不稳定的^[1],所以,储能技术的发展是可再生能源发展的重要环节。目前,锂离子电池由于其较高的理论能量密度和成熟的技术,占据电化学储能和动力电池的主导地位^[2]。然而,锂元素的资源储量较少导致原材料成本较高,电网储能技术仅仅依靠锂离子电池来实现是不现实的^[3]。钠和锂同为第一主族元素,有着相似的化学性质和相同的电化学工作原理^[4]。钠离子电池已被探索作为可替代锂离子电池的储能设备。钠的相对原子质量比锂大,意味着钠离子电池的理论能量密度比锂离子电池的能量密度小^[5]。但是,大规模储能应用主要考虑安全性和成本。钠资源丰富、分布广泛、生产成本较低,非常适合应用在储能领域。在安全性上,液态电池容易出现热失控,根源在于液态电解质中易挥发、易燃烧的有机溶剂,降低电解质中的液体含量是目前解决离子电池安全性的常用手段,同时也可提高离子电池的能量密度^[6]。随着液体含量降低,电解质被分为液态、准固态和固态电解质。固态电解质又分为无机电解质、聚合物和有机无机复合电解质^[7]。固态电解质因其高安全性和更高的理论能量密度受到关注,但有限的室温电导率和不理想的固-固界面接触是固态电解质发展的最大挑战^[8]。另外,固态电解质生产工艺复杂,且与目前液态电解质生产线并不兼

容,难以通过改造液态电解质生产线实现固态电解质量产,因此固态电解质商业化依旧难以实现。相比于固态电解质,准固态电解质拥有接近于液态电解质的室温电导率、稳定的接触界面和简单的制造工艺。准固态电池将替代液态电池成为下一代大规模商业化的电池技术。

1 准固态电解质与PVDF聚合物

准固态电解质根据聚合物基质不同进行分类。准固态电解质常用的聚合物基质包括聚氧化乙烯(PEO)^[9]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[10]、聚丙烯腈(PAN)^[11]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[12]等。PEO具有对锂盐溶解性好、与锂负极界面稳定等优点;但是,PEO电化学窗口较窄、室温离子电导率低限制了其发展应用^[13]。PMMA具有良好的电极兼容性、与溶剂能形成稳定的凝胶,但是无定形结构导致PMMA的机械强度较差,不能有效抑制枝晶的生长^[14]。PAN材料电化学稳定窗口较宽(5 V),但和钠金属负极的稳定性比较差,由于PAN存在较多的不饱和键C≡N,二者接触之后迅速钝化,导致电化学性能较差。PVDF具有高介电常数(有利于钠盐解离)、优异机械与化学稳定性、较宽的电化学窗口(> 4.5 V),是非常有前景的聚合物基体^[12]。

PVDF的化学式为 $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$,具有许多独特的性能,如PVDF是由偏氟乙烯(VDF)聚合生成的合成树脂,由于其分子结构使氢原子和氟原子交替排列,具有良好的加工性,从而导致更好的稳定性和耐物理化学腐蚀。另外其还具有显著的抗氧化性、良好的机械性能,以及显著的压电性等^[15-16],

热稳定性高，柔韧性好。PVDF是一种低熔点的含氟聚合物，熔点约为177 °C，室温下密度为1.77 g/cm³，与其他含氟聚合物相比具有更高的性价比。它的玻璃化转变温度约为-35 °C，是典型的半晶态，结晶度为50%~60%^[17]。

PVDF不仅具有优异的性能，其VDF单体还可以与其他的单体共聚，形成二元甚至是三元聚合物。例如，六氟丙烯（HFP）^[18]、三氟氯乙烯（CTFE）^[19]、三氟乙烯（TrFE）。值得关注的是，PVDF及其共聚物存在 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 5种晶型和3种分子构象（反式构象TGTG、TTTG和全反式构象TTTT），见图1。 α 和 δ 这两种晶型的分子构象是TGTG； γ 和 ϵ 晶型的分子构象是TTTG； β 晶型的分子构象是TTTT^[14]。不同晶型之间存在不同特征， α 晶型是最稳定、最常见的晶型，不具备压电性；由于其分子链采取TGTG的构象，相邻链的偶极子方向相反，整体表现出非极性，通常可直接从熔融态冷却结晶得到。 β 晶型由于其较强的压电性和铁

电性，是最受关注的晶型，其已被广泛证明更有利于离子迁移^[20]。 β 晶型通常通过机械拉伸、电场极化等方式从 α 晶型转化而来，其TTTT构象使所有原子都处于能量最低的交叉位置，形成平面锯齿链。这种排列使得所有C—F键偶极子都垂直于分子链排列，并在一个晶胞内同向叠加，从而产生强大的自发极化，造就了其优异的压电、铁电性能^[19]。得益于VDF单体与多种不同单体的共聚特性，以及PVDF基聚合物本身晶型和分子构象的多样性，我们可以通过多种手段对其物理和化学性质进行调控。这种可设计性使其能够满足不同的应用需求，进而提升PVDF基聚合物电解质在钠离子准固态电池中的电化学性能。本文综述了近几年来PVDF基准固态钠离子电池电化学性能的研究进展，以及从电解质工程、SEI和正极电解质界面（CEI）几方面研究工作中PVDF基准固态电解质工程改性策略，致力于构建下一代高比能、长寿命PVDF基准固态钠离子电池。

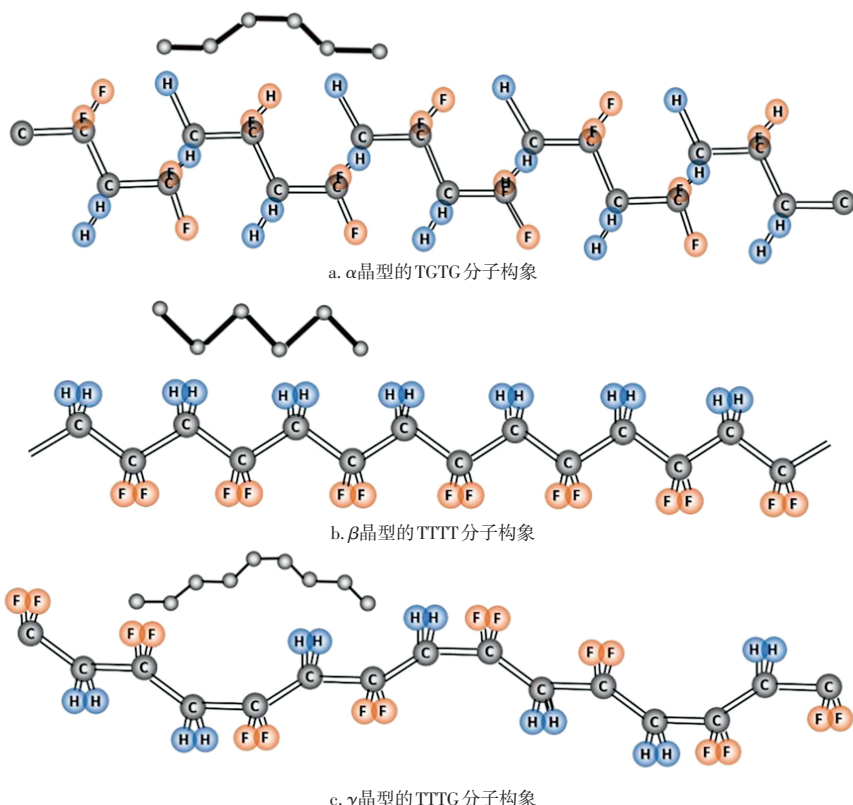


图1 PVDF的 α 晶型、 β 晶型和 γ 晶型的聚合物链构象^[21]

Fig. 1 Polymer chain conformation of α -phase, β -phase, and γ -phase of PVDF

2 PVDF 基准固态钠离子电池性能提升方法

PVDF价格低廉，且拥有较高的介电常数，是一种很有前途的聚合物基底^[22]。但是，其高结晶度限制了钠离子的传递，导致较低的室温离子电导

率，不足以应对钠离子电池的需求^[23]。由于VDF与其他单体共聚的多样性，调整VDF与不同种类的单体共聚，能够实现离子电导率的提高。由于 β 晶型比 α 晶型更有利于离子迁移，通过不同单体聚合

的方式提升聚合物基质中 β 晶型的占比是常见的提高其离子电导率的方法。例如，HFP单体体积太大而无法掺入VDF晶体，因此PVDF-HFP的结晶度比PVDF低，表现出更好的传输离子的能力^[18]。不同的是TrFE单体可以掺入VDF晶体中，并且可以诱导PVDF表现出六方相，其中链的迁移率大大提高。这使得PVDF-TrFE容易表现出较高的结晶度，可以增强机械强度抑制枝晶的生长^[18]。目前来看，在各种聚合单体中，与HFP单体共聚能得到更高的离子迁移速率。PVDF和PVDF-HFP是制备聚合物电解质最广泛使用的聚合物基体^[23]。

调控 β 晶型在聚合物中的占比，不仅能通过共聚实现，还可以从聚合物的加工条件实现，5种不同晶型相取决于加工温度和时间的不同。加工温度高于110℃，形成的晶型主要是 α 型。 β 晶型要使PVDF在极性溶剂中溶解并且在低于70℃的温度下结晶。除了不同加工策略结晶出不同晶型，也可以从 α 晶型中诱导出 β 晶型，如机械拉伸、退火、冷却、压制、添加不同的填料和聚合物以及电极化

等^[24-25]。

电解质组分也能影响PVDF基电解质性能。关于电解质组分如何影响导电性能，乃至是否/如何改变PVDF基电解质中的离子传输机制，目前仍存争议。此外，常用于研究离子传输的分子模拟方法，其理论基础多建立在理想电解质模型之上，难以适配PVDF基电解质中复杂的离子-聚合物配位环境。SHI等^[26]创新性地融合分子动力学模拟与昂萨格传输理论，构建了基于昂萨格传输系数解析与配位环境量化分析的研究框架，实现了PVDF基电解质中离子传输性能与机制的协同解耦。基于该框架，系统模拟了不同锂盐浓度及增塑剂含量下的离子传输行为，如图2所示。所得性能预测结果与实验数据高度吻合，首次从原子尺度揭示了PVDF电解质“结构-机理-性能”的构效关系。研究进一步提出增塑剂临界含量阈值，为聚合物电解质组分优化提供了理论指导。下面将围绕液体环境、填料和界面改性方面讨论优化提升准固态钠离子电池电

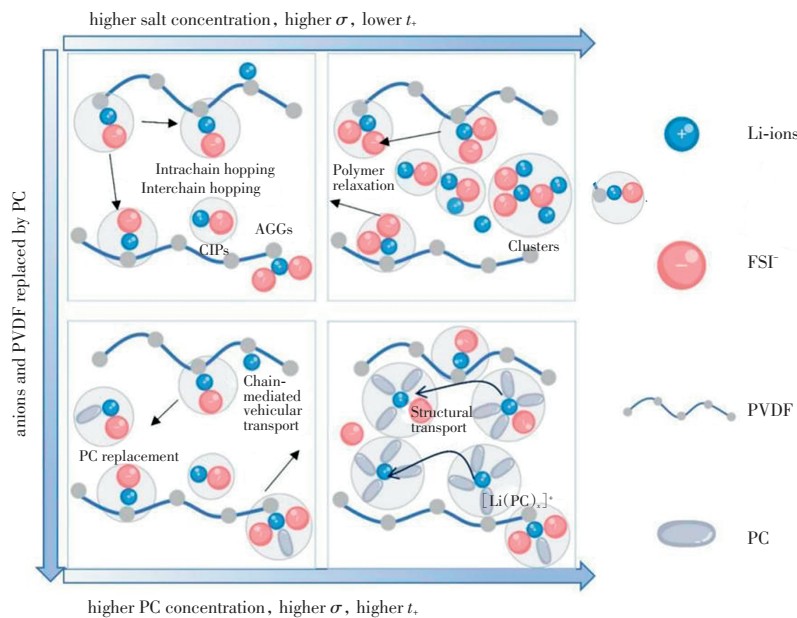


图2 不同LiFSI浓度和PC含量的PVDF基电解质中的离子输运行为

Fig. 2 The ionic transport behavior in PVDF-based electrolyte with the varying LiFSI concentration and PC content

2.1 液体环境调控

用极性溶剂溶解刮涂制备的PVDF-HFP电解质广泛应用于准固态钠离子电池制备。PVDF-HFP中的残余液体环境是电解质性能好坏的关键，主要分为残余溶剂和功能性添加剂两类。PVDF常用的溶剂有N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N,N-二甲基甲

酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、甲乙酮(MEK)、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)等^[15]。PVDF-HFP基固体电解质中常用的溶剂是DMF，但其对碱金属不稳定。DMF和Na金属之间持续的副反应会加速界面恶化，损害电池的循环稳定性^[26]。

YANG等^[27]通过构建PVDF-HFP基底的聚合物电解质制备准固态电解质,制备过程示意如图3所示。用低沸点高兼容性的碳酸二甲酯(DMC)替代对钠金属不稳定的DMF作溶剂,并引入不同功能的添加剂碳酸丙烯酯(PC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、三氟甲磺酸锡($\text{Sn}(\text{OTf})_2$),实现高离子电导率(0.42 mS/cm)和离子迁移数(0.58)。电解质与钠金属形成富含NaF和Sn的致密固体电解质界面(SEI),对称电池在 0.2 mA/cm^2 下可持续循环3 000 h以上,这种电化学性能能拓展到很宽的温度范围。ZHAO等^[28]在PVDF-HFP基聚合物电解质制备中,通过调控FEC与残留DMF的质量比为1:1,二者协同形成富含NaF、 Na_3N 和 Na_2S 的多层

梯度结构的SEI,减轻了 TFSI^- 、残留DMF、PVDF-HFP和钠金属之间的副反应。精确界面调控的创新策略有效地解决了PVDF-HFP基固态钠金属电池中的界面不稳定性问题。这两个工作共同揭示了PVDF-HFP基准固态电解质界面改性的关键:通过溶剂优选或残留溶剂调控,结合功能性添加剂的协同作用,可以主动引导形成具有特定组成与结构的稳定SEI。这种从“被动防护”到“主动调控”的界面设计思路,不仅解决了PVDF-HFP体系与钠金属负极的兼容性问题,也为开发长循环寿命、高安全性的固态钠金属电池提供了新的策略。除了残留溶剂,不少工作通过添加功能性液体构造有益于电化学性能的液体环境。

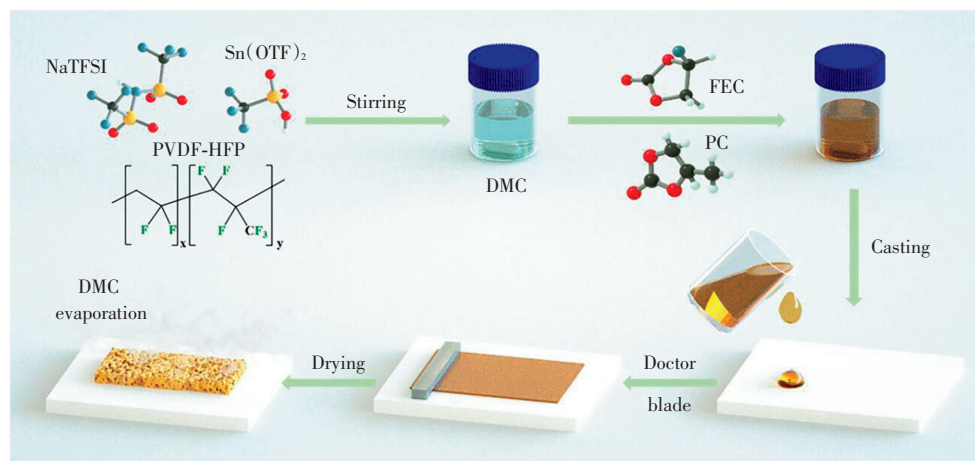


图3 PVDF-HFP准固态电解质制备过程示意^[27]

Fig. 3 The schematic diagram of PVDF-HFP quasi-solid electrolyte preparation process

ZHAO等^[29]通过刮涂法,用丙酮和乙醇作溶剂构建PVDF-HFP与 SnO_2 的可调节三维多孔网络,并引入1-(4-氰基苯基)-胍作为离子传导增强剂,优化了凝胶聚合物电解质中的离子传输路径。亚氨基氮原子与钠离子配位,协同促进 Na^+ 传导;与负极形成稳定界面层,有效抑制钠枝晶生长,对称电池测试400 h无短路。在 NiMoO_4 全电池在200次循环后仍保持 $150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量。LUO等^[30]设计了一种钠离子快速传导的聚合物电解质,利用聚合物-盐、离子液体和富电子添加剂的合作形成了稳定的三角形相互作用。PVDF-HFP与三氟甲烷磺酰亚胺钠(NaTFSI)的组合是容纳所有成分的惰性框架。离子液体EmimFSI通过削弱分子力来软化聚合物链,并为离子传输提供额外的途径。富电子的Nerolin(2-萘甲基醚)可促进 NaTFSI 盐的解离,并通过相互作用有效抑制竞争性大阳离子从离子液体中迁移,从而促进 Na^+ 的快

速传导,使得 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有很高的离子电导率($1.37\times 10^{-3}\text{ S/cm}$)和离子迁移数(0.79)。这些工作通过构建三维多孔网络与功能性配位分子协同,增强离子传导并稳定界面和多组分(聚合物骨架、离子液体、富电子添加剂)的协同相互作用,实现离子传导路径的多元优化与钠离子迁移数的显著提升。为开发高离子电导率、高界面稳定性的固态钠金属电池提供了新的设计思路,表明通过物理结构调控与化学协同作用的有机结合,是突破PVDF-HFP基电解质性能瓶颈的有效途径。

2.2 填料的引入

添加不同种类的填料也是提升准固态电解质电化学性能的常用策略。填料分为惰性填料和活性填料两种,不同的填料有不同的作用机制。惰性填料不传递离子,是通过改变聚合物的结晶度实现更快的离子传递。活性填料如NASICON(钠超离子导体)能够传递离子,不仅能影响聚合物结晶度还能

离子传输提供通道。常见的活性填料有 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP)^[31]、 $\text{Na}_{3.3}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NLZSP)^[32]等。活性填料的占比对复合凝胶电解质至关重要。填料含量过低无法形成连续的离子通路和机械强度,提高填料的含量有助于实现更优异的电化学性能。然而,增加填料含量并不总是有利的。低填料含量(质量分数<20%)往往导致导电性提升不足,而高负载量(质量分数>40%)则会损害机械完整性和界面结合。高填料含量中出现的分散性较差、填料团聚、分层依然是复合凝胶电解质最大的问题。

WANG等^[33]提出了一种分层的框架-电解质设计策略。采用硅烷偶联剂KH550对NZSP填料进行表面改性,增强其与PVDF-HFP基体的相容性,显著提高填料的分散性。随后,使用非溶剂致相分离(NIPS)技术制备了具有高填料含量(质量分数高达50%)的三维、均匀、多孔骨架。最后,对 NaPF_6 电解质进行原位热聚合后,得到的凝胶复合固态电解质在对称电池中表现出较高的倍率性能,在 0.1 mA/cm^2 的电流密度下可稳定循环1500 h。TIAN等^[34]利用静电纺丝技术将NZSP均匀分散在PVDF-HFP纤维上,之后通过紫外光固化乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)前驱体溶液的方式成功将复合电纺膜引入到凝胶电解质中,使其充当离子快速传输通道。研究证实,高效的离子转移路径可以有效促进 Na^+ 迁移,使复合准固态电解质在室温下实现 4.1 mS/cm 的超高离子电导率,并在钠表面形成富 NaF 的SEI,从而有效抑制了钠枝晶生长。

PVDF-HFP基准固态电解质性能提升核心在于填料的界面相容性与分散性。通过化学改性和静电纺丝构建陶瓷纳米纤维网络实现了高填料负载下的均匀分布,为 Na^+ 提供了贯穿电解质的快速传输路径,解决了填料团聚导致的性能衰减问题,实现离子电导率的数量级提升。“均匀分散”与“连续传输”是高性能复合固态电解质的两大核心要素。将化学改性提升界面相容性与结构设计优化离子通道相结合,是突破PVDF-HFP基电解质离子电导率与循环稳定性瓶颈的有效途径。

有研究表明,不同形貌的NASICON也能实现电化学性能的提升。WANG等^[35]通过向PVDF-HFP基体中引入不同形貌的NASICON型纳米纤维,实现了对聚合物基体的多维度调控:陶瓷颗粒通过降低PVDF-HFP的结晶度提高离子传导,但长程无序,陶瓷长纤维和PVDF-HFP构建了三维快速连续离子传输网络;利用NASICON路易斯酸

碱作用促进了钠盐解离并降低了聚合物结晶度,显著提升了PVDF-HFP基复合电解质的离子电导率、界面稳定性和电化学性能。

相比之下,惰性填料自身不能为离子传输提供通道,但惰性填料的添加也能实现电化学性能的提升。LUO等^[36]在PVDF-HFP基准固态电解质中添加适量氧化石墨烯(GO),复合凝胶聚合物电解质的压缩杨氏模量提高10倍,有效抑制树枝状钠晶体的生长,GO表面丰富的带负电荷的含氧官能团能够增强钠离子的传输,阴离子的运动受到含氧官能团的阻碍,离子电导率高达 2.3 mS/cm ,并且离子迁移数高,与钠金属界面的界面阻抗也保持在较低水平,表现出高的界面相容性。ZHOU等^[37]将聚乙二醇二丙烯酸酯在由 $\alpha\text{-LiAlO}_2@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LAO)纳米片和PVDF-HFP构建的多孔膜内原位聚合,通过策略性协调阴离子固定与阳离子溶剂化来调控沉积行为。LAO纳米片的路易斯酸位点固定 PF_6^- 阴离子与PEGDA羰基配位 Na^+ 阳离子的双重相互作用机制,减少了离子对的形成并促进了溶剂化结构疏松,加速去溶剂化动力学,并提高钠成核密度,最终实现无枝晶的均匀钠沉积。LING等^[38]通过在PVDF引入纳米纤维素(NC)填料,在局部形成不对称的PVDF-NC(PDNC)表面位点,PDNC基体能够有效地与TFSI和 Na^+ 进行配位,促进了钠快速传输,从而能够有效地调节钠离子迁移路径和阴离子行为。具体而言,来自 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2^-$ 和 CF_3^- 基团通过裂解和还原过程分解产生的 F^- 和 N^{3-} 物质与 Na^+ 结合形成 NaF 和 Na_3N ,进而形成均匀且坚固的富含 $\text{NaF}/\text{Na}_3\text{N}$ 的CEI/SEI层。通过在PVDF-HFP基体中引入具有特定化学功能域的纳米填料,填料表面的官能团(如GO的含氧基团、LAO的路易斯酸位点、NC的不对称表面位点)能够同时作用于阳离子和阴离子。通过配位或路易斯酸-碱作用促进钠盐解离、加速钠离子传输并锚定阴离子或调控其分解路径,减少离子对形成,诱导生成富含无机物的稳定SEI/CEI。构建集“机械增强-离子传导-界面调控”于一体的多功能网络,是突破固态电解质性能瓶颈、实现高稳定准固态聚合物钠离子电池的有效策略。

2.3 正负极界面改性

HOU等^[39]通过简单、可扩展的刮刀涂布技术在铜集流体上构建了一层PVDF保护层,以实现无枝晶的钠沉积/剥离,实现了在2000 h内平均库仑效率高达99.91%,且过电位很小,其优异性能源

于PVDF与钠金属反应形成富含 Na_2O_2 和 NaF 的SEI,两者协同有效抑制了钠枝晶的生长。LUO等^[40]分别在负极和正极侧滴铸 SbF_3 与PVDF聚合物层,成功构建了“三明治”结构的PVDF-NZSP- SbF_3 电解质。PVDF聚合物层可缓解与NVP正极之间的不良固-固界面接触,并缓冲充放电过程中的体积变化。 Na/SbF_3 -NZSP- SbF_3/Na 的临界电流密度显著提高到 1.9 mA/cm^2 ,并分别在 0.1 mA/cm^2 和 0.2 mA/cm^2 下实现了超过2600 h的稳定沉积/剥离循环。NVP/PVDF-NZSP- SbF_3/Na 固态电池在 2 C 下循环1050次后仍能保持 $86.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量,容量保持率高达88.5%;SUN等^[41]制备了一种PVDF-HFP的界面凝胶缓冲层。将NFM颗粒掺入,导致PVDF的结晶度降低,从而增加了其无定形含量。这增加了凝胶膜的溶胀能力,有利于钠离子在有机链之间的传输。所制备的NGPEs膜在室温下的离子电导率为 2.19 mS/cm ,并将NFM电池的界面阻抗降低了80%。这种保护作用增强了电池在充放电过程中的可逆容量,提高了电池的循环稳定性。通过对正负极界面的差异化设计,以及对有机聚合物(PVDF)与无机转化层($\text{Na}_2\text{Sb}/\text{NaF}$)功能的深度挖掘,可以构建出兼具高离子电导率、高界面稳定性和长循环寿命的全固态电池。PVDF在钠金属电池界面工程中具有双重角色:一方面,它可作为负极界面层,通过与钠金属反应生成富含无机物的SEI($\text{NaF}/\text{Na}_2\text{O}_2$),从化学层面实现稳定的钠沉积/剥离;另一方面,它可作为正极侧的柔性缓冲层,从物理层面缓解刚性电极与电解质之间的接触应力,展示了PVDF作为多功能界面材料的独特价值。通过界面层的差异化设计并结合PVDF的成膜性、柔韧性与电化学稳定性,是构建高稳定性、长循环寿命钠金属电池的有效路径。

3 结论

PVDF基准固态电解质的性能提升依赖于多维度协同改性策略。通过液体环境的精细调控、功能性填料的引入及其表面/界面化学设计,以及正负极界面的差异化工程,可有效突破其室温离子电导率低、界面不稳定的瓶颈。核心在于构建集“机械增强-离子传导-界面调控”于一体的多功能网络,实现从聚合物基体本身(共聚、晶型调控)到复合体系(填料、溶剂、添加剂)再到电极/电解质界面的全链条优化。PVDF不仅作为聚合物基体,更展现出作为多功能界面材料的独特价值——其成膜性、柔韧性、电化学稳定性以及与钠金属的反应活

性,使其在负极界面化学调控与正极物理缓冲中均发挥关键作用。未来研究应进一步深化对PVDF多晶型转变、填料-基体相互作用机制及界面反应动力学的理解,推动PVDF基准固态电解质向高能量密度、长循环寿命及实用化方向迈进。

[参考文献]

- [1] ZHOU C T, BAG S, VENKATARAMAN T. Engineering Materials for Progressive All-Solid-State Na Batteries [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(9): 2181-2198.
- [2] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.
- [3] YABUUCHI N, KUBOT K, DAHBI M, et al. Research Development on Sodium-Ion Batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11636-11682.
- [4] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5884-5901.
- [5] PAN H L, HU Y S, CHEN L Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(8): 2338-2360.
- [6] ZHAO S Z, CHE H Y, CHEN S L, et al. Research Progress on the Solid Electrolyte of Solid-State Sodium-Ion Batteries [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2024, 7(1): 3.
- [7] LI S, ZHANG S Q, SHEN L, et al. Progress and Perspective of Ceramic/Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries [J]. Advanced Science, 2020, 7(5): 1903088.
- [8] TANG S, GUO W, FU Y Z. Advances in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries and Beyond [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 11(2): 2000802.
- [9] XUE Z G, HE D, XIE X L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, A: Materials for Energy and Sustainability, 2015, 3(38): 19218-19253.
- [10] ZHONG P, QUE W X. Highly ordered TiO_2 nano-pore arrays fabricated from a novel polymethylmethacrylate/polydimethylsiloxane soft template [J]. Nano-Micro Letters, 2010, 2(1): 1-5.
- [11] FEUILLADE G, PERCHE P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1975, 5(1): 63-69.
- [12] BRISTI A A, SAMSON A J, SIVAKUMARAN A, et al. Ionic Conductivity, Na Plating-Stripping, and Battery Performance of Solid Polymer Na Ion Electrolyte Based on Poly(vinylidene fluoride) and Poly(vinyl pyrrolidone) [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(1): 8812-8822.
- [13] GUO B, FU Y D, WANG J N, et al. Strategies and characterization methods for achieving high performance PEO-based solid-state lithium-ion batteries [J]. Chemical Communications, 2022, 58(59): 8182-8193.
- [14] THSKUR V K, DING G Q, MA J, et al. Hybrid Materials and

- Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4071–4096.
- [15] MARSHALL J E, ZHENOVA A, ROBERTS S, et al. On the Solubility and Stability of Polyvinylidene Fluoride[J]. *Polymers*, 2021, 13(9): 1354.
- [16] GU J, XU S D, LU X L, et al. Study on the membrane formation mechanism of PVDF/PVDF-CTFE blends[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 142: 104655.
- [17] CONCHA V O C, TIMÓTEO L, DUARTE L A N, et al. Properties, characterization and biomedical applications of polyvinylidene fluoride (PVDF): a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(31): 14185–14204.
- [18] HALDER B, MOHAMED M G, KUO S W, et al. Review on composite polymer electrolyte using PVDF-HFP for solid-state lithium-ion battery [J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 36: 101926.
- [19] HUANG Y F, XU J Z, SOULESTIN T, et al. Can Relaxor Ferroelectric Behavior Be Realized for Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) [P(VDF-CTFE)] Random Copolymers by Inclusion of CTFE Units in PVDF Crystals? [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5460–5472.
- [20] ZENG J P, LIU J F, HUANG H D, et al. A high polarity poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) random copolymer with an all-trans conformation for solid-state $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ / lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(35): 18061–18069.
- [21] COSTA C M, CARDOSO V F, MARTINS P, et al. Smart and Multifunctional Materials Based on Electroactive Poly(vinylidene fluoride): Recent Advances and Opportunities in Sensors, Actuators, Energy, Environmental, and Biomedical Applications [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(19): 11392–11487.
- [22] LIU J X, YIN J Y, HUANG Y F. Recent progress of poly(vinylidene fluoride) based solid-state ionogel electrolytes in improving electrochemical performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 700(3): 138495.
- [23] ATAOLLAHI N, AHMAD A, HAMZAH H, et al. Preparation and Characterization of PVDF-HFP/MG49 Based Polymer Blend Electrolyte [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(8): 6693–6703.
- [24] GREGORIO R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 3272–3279.
- [25] TANG B, JASCHIN P W, LI X, et al. Critical interface between inorganic solid-state electrolyte and sodium metal [J]. *Materials Today*, 2020, 41: 200–218.
- [26] SHI J W, SUN M W, LIU C, et al. Decoupling ionic transport mechanism and properties in PVDF-based electrolytes: insights from molecular dynamics simulations [J]. *Chemical Engineering Science*, 2026, 320(PA): 122353.
- [27] YANG Z D, JIANG H Y, LI X, et al. Fabricating Wide-Temperature-Range Quasi-Solid Sodium Batteries with Fast Ion Transport via Tin Additives [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2407713.
- [28] ZHAO L, XU M X, CHEN N, et al. Precise Interfacial Regulation Achieving High-Rate and Long-Life Polymer Solid-State Sodium Metal Batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 16(2): e03160.
- [29] ZHAO Y, LIU H B, MENG X H, et al. A cross-linked tin oxide/polymer composite gel electrolyte with adjustable porosity for enhanced sodium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431(P2): 133922.
- [30] LUO J, YANG M R, WANG D H, et al. A Fast Na-Ion Conduction Polymer Electrolyte via Triangular Synergy Strategy for Quasi-Solid-State Batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(52): e202315076.
- [31] YANG Z D, CHEN L T, JIANG H Y, et al. SnF_2 -Induced Highly Current-Tolerant Solid Electrolytes for Solid-State Sodium Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(47): 2306558.
- [32] RUAN Y L, SONG S D, LIU J J, et al. Improved structural stability and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte by rare earth metal substitutions [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7810–7815.
- [33] WANG P F, YANG P, WANG S, et al. Hierarchical skeleton-design for high-performance solid-state sodium metal batteries enabled by filler surface modification and in situ polymerization [J]. *Nano Energy*, 2026, 147: 111629.
- [34] TIAN W Y, LI Z P, MIAO L C, et al. Composite Quasi-Solid-State Electrolytes with Organic-Inorganic Interface Engineering for Fast Ion Transport in Dendrite-Free Sodium Metal Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): e2308586.
- [35] WANG Z Y, WU Z W, MA Q, et al. Nanofibers endow NASICON-type $\text{Na}_{3.3}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ electrolyte/ $\text{Na}_4\text{MnCr}(\text{PO}_4)_3$ cathode excellent electrochemical properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156722.
- [36] LUO C Z, SHEN T, JI H Q, et al. Mechanically Robust Gel Polymer Electrolyte for an Ultrastable Sodium Metal Battery [J]. *Small*, 2019, 16(2): e1906208.
- [37] ZHOU X Y, LI K P, XU Y X, et al. Synergistic Anion-Cation Regulation in Composite Quasi-Solid Polymer Electrolytes Enables Stable Sodium Metal Anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e22303.
- [38] LING Q C, CHEN D C, LING X Z, et al. Probing Local Asymmetric Site Anchored Anion Based on Multifunctional Polymer Electrolyte for Sustainable Solid-State Sodium-Metal Battery [J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(3): e14352.
- [39] HOU Z, WANG W H, YU Y K, et al. Poly(vinylidene difluoride) coating on Cu current collector for high-performance Na metal anode [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 588–593.
- [40] LUO X W, MO J J, XU X J, et al. Interface-Targeting Integrated Sandwich-Structured $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Composite Electrolyte for Ultra-Long Cycle Life Sodium Metal Batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2025, 64(39): e202510960.
- [41] SUN C C, XIE L X, WANG B, et al. Improve the cycling performance of solid-state sodium batteries through the design of a cathode interface buffering layer [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 680: 161265.