引用格式：刘乐浩，王宝漪，杨坤达，等.聚合物固态电解质的制备及改性研究进展[J].材料工程，2026，54(5)：68-83.
LIU Lehao，WANG Baoyi，YANG Kunda，et al.Research progress in preparation and modification of solid polymer electrolytes[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(5)：68-83.

聚合物固态电解质的制备及改性研究进展

刘乐浩*，王宝漪，杨坤达，龙丁榕，许茹冰，张蒋平，涂佳忻，李美成*
（华北电力大学 新能源学院 新能源电力系统全国重点实验室，北京 102206）

摘要：目前商业化锂离子电池常用的有机液态电解质存在易燃、易泄露等安全隐患，而基于聚合物固态电解质的固态锂离子电池因具有高安全性和高能量密度而备受关注。本文阐述了聚合物固态电解质的基本结构和离子传导机制，重点介绍了聚合物链段迁移、表面扩散和离子跳跃三种模式。在制备方法方面，详细分析了非原位固化和原位聚合固化两种制备方法的原理、具体过程和优缺点，其中非原位固化方法工艺成熟，但存在界面接触性较差、厚度较大等问题，而原位固化法则能实现优异的界面接触，并能兼容现在的电池制备工艺。针对聚合物电解质室温离子电导率低、电化学稳定性较差等问题，本文总结了常见的几种改性策略，如采用聚合物分子结构设计、塑化剂添加、聚合物分子共混、纳米颗粒填充和多层结构设计等方法，以降低聚合物结晶度、构建快速离子通道、锚定阴离子并优化电解质与电极的界面。最后，指明聚合物固态电解质在规模化制备与固态电池应用方面的现状和发展趋势，为未来研究提供参考。

关键词：锂离子电池；聚合物固态电解质；改性策略；离子电导率
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000296 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000296
中图分类号：TB34 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2026)05-0068-16

Research progress in preparation and modification of solid polymer electrolytes

LIU Lehao*，WANG Baoyi，YANG Kunda，LONG Dingrong，XU Rubing，
ZHANG Jiangping，TU Jiaxin，LI Meicheng*
（State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources，
School of New Energy，North China Electric Power University，Beijing 102206，China）

Abstract：Organic liquid electrolytes commonly used in commercial lithium-ion batteries pose potential safety hazards，such as flammability and electrolyte leakage. In comparison，solid-state lithium-ion batteries based on solid polymer electrolytes have attracted extensive attention，due to their high safety and high energy density. In this article，we introduce the structure and ion conduction mechanism of solid polymer electrolytes，especially three modes of polymer segment migration，surface diffusion，and ion hopping. In terms of preparation methods，the principles，preparation processes，and advantages and disadvantages of *ex-situ* curing and *in-situ* polymerization curing are analyzed in detail. The *ex-situ* curing method has a mature process，but there are a few issues，such as poor interface contact and high thickness. The *in-situ* curing method can achieve excellent interface compatibility and is also compatible with current battery assembly technology. To overcome the problems of low room temperature ionic conductivity and insufficient electrochemical stability of solid polymer electrolytes，various modification strategies，such as polymer molecular structure design，plasticizer addition，polymer blending，nanoparticle filling，and multi-layer design are explored. These strategies aim to reduce polymer crystallinity，construct fast ion channels，anchor anions，and optimize the interface between electrolytes and electrodes. Finally，the review points out the development trend of solid polymer electrolytes in large-scale preparation and application in solid-state batteries，providing references for future research.

Key words：lithium-ion battery；solid polymer electrolyte；modification strategy；ionic conductivity

在“双碳”战略驱动下，电动汽车、智能电网和便携式电子设备对高能量密度储能器件的需求持续攀升[1]，低空经济和人形机器人等新兴场景也需要安全高能的储能电池。当前，以有机液态电解质为核心的锂离子电池(LIB)技术虽主导储能市场，但其理论能量密度已趋近极限，难以满足日益增长的储能需求[2]。此外，基于碳酸酯和醚类的有机液态电解质本身具有挥发性强、易泄漏、易燃等缺陷，尤其在过充、短路或机械滥用等条件下极易引发热失控，导致电池起火甚至爆炸，构成严重的安全隐患[3]，致使电池安全性面临严峻挑战[4-5]。采用固态电解质替代传统有机液态电解质，可从根本上提升电池的安全性，并有望兼容更高电压的正极材料(如高镍三元材料、富锂锰基材料)和更高容量的锂金属负极，从而显著提升电池的能量密度，并进一步延长电池的循环寿命，并简化电池制备工艺[6-7]。

固态电解质主要分为无机陶瓷电解质和聚合物电解质两大类[8]。以硫化物和石榴石型电解质为典型代表的无机固态电解质，虽具备室温高离子电导率和良好机械强度等优势，但其制备与使用条件普遍苛刻，主要面临界面兼容性与环境稳定性挑战：硫化物电解质对水分高度敏感，易与湿空气反应分解；氧化物电解质(如石榴石型)对氧气稳定性较好，但对其他气体敏感，与电极材料(尤其是金属锂负极和高电压正极)的界面兼容性欠佳，部分体系也对水分敏感[9-10]，而且无机固态电解质原有的脆性不利于大规模制备与电池组装。与之相比，聚合物电解质凭借柔韧性高、成本低廉、易于加工、与电极界面接触良好等综合优势而备受关注，但其存在室温离子电导率低、电化学稳定性较差、机械强度不足等问题，严重制约了其商业化应用进程[11-12]。

为突破聚合物电解质性能瓶颈，诸多改性技术应运而生。研究人员通过分子结构设计优化聚合物链段结构与组成，借助塑化剂调控聚合物柔韧性与离子迁移速率，运用聚合物共混实现性能互补，利用纳米颗粒填充引入特殊界面效应，采用多层设计构筑复合结构，以及综合运用多种手段，实现聚合物电解质性能的有效提升。本文系统综述了聚合物电解质的结构特征与离子传导机制；进而详细对比分析非原位固化与原位固化两类制备方法的原理、流程与优缺点，全面梳理当前研究进展，讨论分子结构设计、增塑、共混、纳米颗粒填充、多层设计等多种改性策略对电解质综合性能的提升效果；最后深入剖析现存问题，对未来发展趋势和研究方向进行展望，旨在为高性能聚合物电解质的研发与应用提供系统的理论支撑与可行的技术路径(图1)。

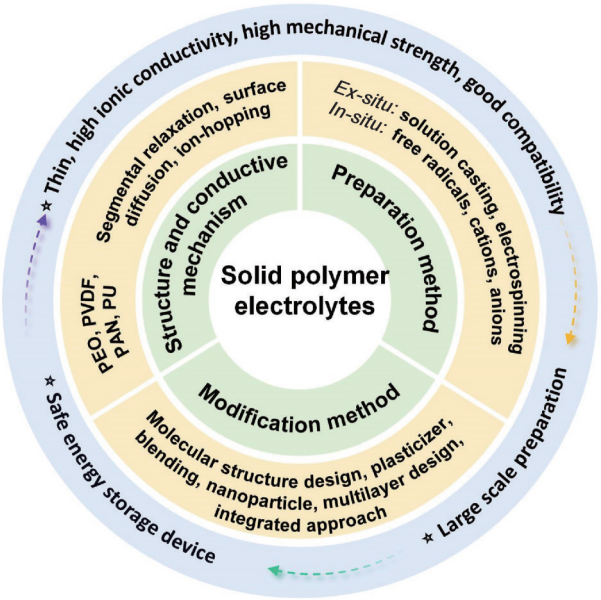


图1　聚合物电解质的制备及改性研究

Fig.1　Preparation and modification research of solid polymer electrolytes

1　聚合物电解质的结构和导电机制

聚合物电解质是指由强极性聚合物和锂盐通过Lewis酸-碱络合反应，不断发生“解离—络合—解离—络合”反应，形成的一类具有离子导电性功能的电解质。聚合物电解质一般由聚合物基体和锂盐两部分组成，常见的聚合物基体有：(1)聚环氧乙烷(PEO)通过醚氧基团(—O—)与锂离子形成配位键传导锂离子，而且PEO具有良好的锂盐溶解能力、良好的柔韧性，但离子电导率低、电化学窗口窄、机械强度低；(2)聚偏氟乙烯(PVDF)具有较高的介电常数($\varepsilon\approx8.4$)，其强极性—CF_2—官能团通过偶极作用促进锂盐的解离、提高载流子的浓度，并且具有高机械强度和热稳定性，但结晶度高，离子迁移困难；(3)聚丙烯腈(PAN)依靠强极性的氰基(—CN)通过偶极作用解离锂盐，化学稳定性和抗氧化性强，但离子电导率较低、韧性差，不利于电池的长期稳定循环[13]。此外，还有聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氨酯(PU)等聚合物基体。

聚合物电解质主要缺陷之一是室温离子电导率不足，深入研究聚合物电解质的离子传输机制对于设计出高性能的聚合物电解质及其固态电池具有重要意义。聚合物电解质中离子迁移主要有3种机制：

(1)聚合物链段迁移机制[14]。锂离子在聚合物的完全非晶相中依靠聚合物链段迁移实现。以PEO基聚合物电解质为例，锂盐中的锂离子与PEO链段上的

醚氧基团存在配位络合作用，在电场驱动下，原有的锂-氧键断裂，锂离子在聚合物链内或链间不断地与各个配位点发生络合/解离，从而实现锂离子的定向传导，因此在这种传导机制中，聚合物链段的分子动力学主要影响锂离子的迁移速率。电解质盐溶解和解离的程度，将影响电解质中迁移的Li^+的数量，进而影响离子电导率。选取晶格能低的盐，在聚合物基体中引入—O—、C═O、—S—和—C≡N等极性基团并通过聚合物Lewis碱特性与锂盐的阳离子配位，以及选取高介电常数的聚合物都有助于增大盐的解离程度[15]。离子电导率(σ)可表示为在电解质内的所有移动的带电粒子的总和[16]，如式(1)所示：

$$\sigma=\sum n_i q_i \mu_i \tag{1}$$

式中：n_i表示可移动载流子的浓度；q_i表示载流子的电荷数；μ_i表示载流子的迁移率。可以看出，含锂盐电解质的离子电导率与n_i和μ_i成正比。因此，促进锂盐的解离和降低聚合物结晶度可以分别提高载流子的浓度和迁移率，从而获得高离子电导率。

(2)表面扩散机制。在聚合物晶相与非晶相的混合区域中，晶相与非晶相交界处会形成界面过渡层，这一区域的官能团在结晶相表面呈现周期性排列，锂离子在官能团间通过“配位—解离—再配位”实现传输。

(3)离子跳跃机制。这种机制不涉及聚合物链段的运动，只能作用于特定的晶相体系中，例如在低相对分子质量的PEO与某些碱金属盐的配合物形成的特定晶相中，锂离子可能通过跳跃机制迁移[17-18]。阿伦尼乌斯方程可用于描述离子跳跃机制，如式(2)所示：

$$\sigma=\frac{A}{T}e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{2}$$

式中：A是指前因子；T是环境温度；E_a是表观活化能。可以看出，温度的升高和活化能的降低都能提高离子电导率，聚合物主链和侧链的运动幅度和频率也会随着温度的升高而增大，而聚合物主链和侧链的运动幅度和频率则随着温度的升高而增大。随着温度的升高，无定形聚合物的链段运动将与离子的运动完全解耦，而且离子从一个位点跳到另一个位点需要的能量更少，过程如图2[17]所示。

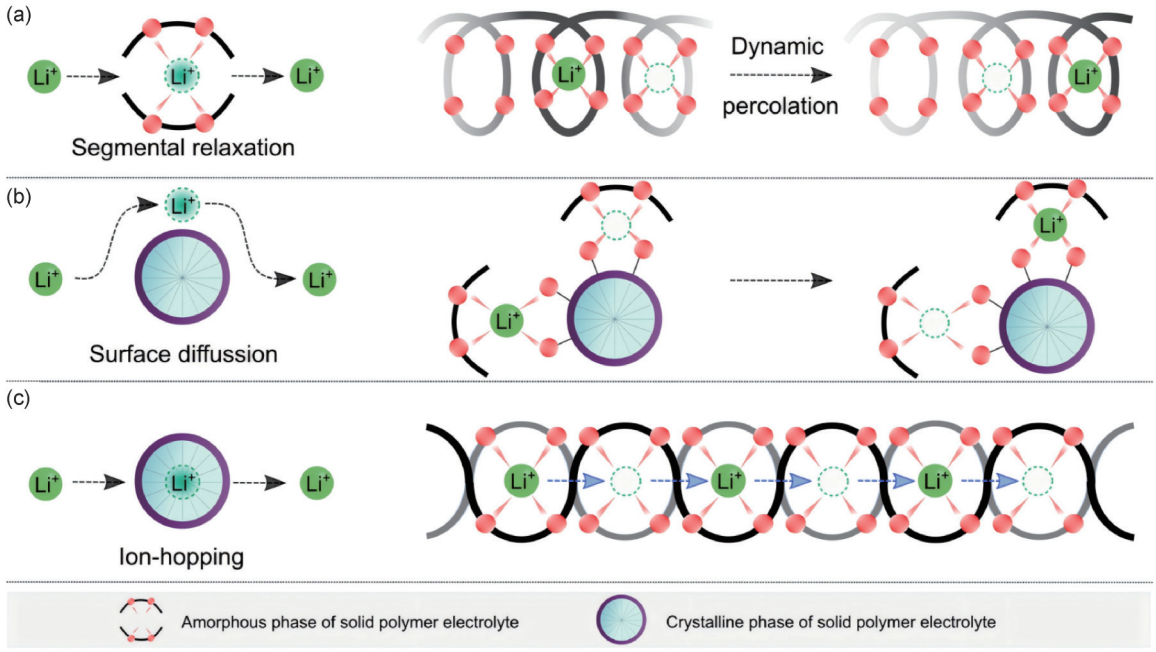


图2 锂离子在聚合物不同耦合晶相中的传输示意图[17]

(a)聚合物链段迁移；(b)表面扩散；(c)离子跳跃

Fig.2 Schematic diagram of lithium ion transport in polymers with different crystalline phases[17]

(a)segmental relaxation; (b)surface diffusion; (c)ion-hopping

2 聚合物电解质的制备方法

2.1 非原位固化法

聚合物电解质的非原位固化制备是指在电池组装前预先通过物理或化学方法合成电解质材料，并将其加工成特定形态(如薄膜、凝胶等)后集成到电化学系统中的技术路径。该方法的核心优势在于可独立调控聚合物电解质的微观结构、力学性能及离子传输特性，从而优化其与电极的界面兼容性。非原位固化方法主要有溶液浇铸法、静电纺丝法、真空抽滤法和

冷冻干燥法。

溶液浇铸法是将聚合物基体与锂盐溶解于共溶剂，经过流延成膜后蒸发溶剂，形成自支撑固态电解质膜。通常在前驱体溶液中加入纳米填料制备复合电解质，以提升电解质的性能。这种方法工艺简单，材料选择灵活，被广泛应用于实验室研究，但制备过程中有机溶剂难以完全挥发，残留溶剂容易与电极发生副反应，造成电池容量与寿命衰减。Cheng 等[19]通过简单的水溶液浇铸法将两性离子纤维素纳米纤维（ZCNF）引入与双（三氟甲磺酰）亚胺锂（LiTFSI）混合的 PEO 基体中，制备了一种复合固态电解质（PL-ZCNF）。其中，ZCNF 独特的两性离子结构赋予其多种功能，包括破坏 PEO 结晶、解离锂盐、加速锂离子迁移和增强机械强度等。因此，PL-ZCNF 电解质在 60 ℃下具有高离子电导率（5.37×10^{-4} S·cm^{-1}）、高锂离子迁移数（0.62）和优异的机械强度（9.2 MPa）。An 等[20]通过溶液浇铸法和热压工艺制备 PEO-LiTFSI 电解质膜，并引入具有强电子吸引能力的 Mg^{2+} 和 Al^{3+}，显著提高了离子电导率（室温下为 0.23 mS·cm^{-1}）和氧化稳定窗口（＞5 V），改善了电解质与电极的界面兼容性，并且实现了电解质膜的工业化制造。

静电纺丝法是利用高压电场将聚合物溶液拉伸成纳米纤维，通过纤维堆叠构建多孔电解质膜。该方法操作简单、纤维尺寸和排列可控、可扩展性好，可以制备出具有固体、空心、多孔、核壳和互连结构的纤维材料。此外，静电纺丝技术可以与其他方法（气固反应、热压、溶液浇铸、溶胶-凝胶法等）相结合，以获得具有不同组分和结构的复合材料[21]。Gao 等[22]通过新型的同轴静电纺丝技术制备了具有核-壳结构的 PVDF-PEO 复合纳米纤维膜，核心层 PVDF 和壳层 PEO 可以提高电解质的机械强度，并为锂离子提供三维有序的传输通道。他们还将具有氧空位的掺钆的 CeO_2 纳米线引入聚合物电解质中，进一步为锂离子提供远程有序的输运通道，使该复合电解质具有高离子电导率（2.3×10^{-4} S·cm^{-1}）、高机械强度（10.8 MPa）和高锂离子迁移数（0.64），以及良好的抑制锂枝晶生长的能力。Kang 等[23]通过静电纺丝法，结合图案设计策略，诱导 PAN 纤维的有序排列和聚集，并使用 PVDF-双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）将其包裹，构筑了兼有超薄（16 μm）和高结构均一性的纤维电解质。该电解质膜的拉伸韧性高达 613%，与 10.58 mg·cm^{-2} 的 $LiFePO_4$ 组装的固态锂金属电池在 1.0 C 下循环 1570 圈的容量保持率高达 92.5%。

真空抽滤法是将聚合物基体、锂盐和功能填料溶解或分散于溶剂中，形成均匀的悬浮液或溶液，然后将混合溶液倾倒在多孔滤膜（如聚四氟乙烯膜、尼龙膜）上，通过真空泵施加负压，迫使溶剂快速通过滤膜孔隙，而溶质（聚合物、锂盐、填料）在滤膜表面沉积，从而形成致密或多孔的固态电解质层。该方法制备的电解质通常具有较小的厚度（＜50 μm）和较高的机械强度[24]。Guo 等[25]通过将黏流态的 PEO/丁二腈（SN）/锂盐抽滤进由四（4-羧基苯基）卟啉铜（CuTCPP）纳米片自堆叠形成的层状框架（LMF）中，制备出厚度仅有 9 μm 的层状固态电解质（LSE-HFC）。实验结果表明，CuTCPP 的不饱和铜配位点与 PEO/SN 之间的相互作用赋予了 LSE-HFC 机械稳定性，并促进了离子的均匀传输，使得 LSE-HFC 在 25 ℃时具有 5.62×10^{-4} S·cm^{-1} 的离子电导率和 0.78 的锂离子迁移数。此外，该电解质还具有较高的抗穿刺杨氏模量（1.38 GPa）和更优异的对电极黏附力，这有利于锂离子在电解质/电极界面处的转移，调控锂离子的沉积/剥离行为。

冷冻干燥法是将含有聚合物基体和锂盐的均质溶液快速冷冻至低温（通常低于－50 ℃），使溶剂形成冰晶并诱导聚合物链有序排列，随后在真空环境下进行升华脱溶剂，冰晶原位去除后形成贯通的多级孔道结构。该方法的优势在于避免高温处理对热敏感材料的破坏，同时通过调控冷冻速率、溶液浓度等参数可精确调控孔径分布，获得高孔隙率（可达 60% 以上）和高机械强度的电解质。Wang 等[26]通过冷冻干燥技术，将层状锂化蒙脱石（Li-MMT）沿一维垂直排列的通道嵌入 PVDF-HFP 中，然后将碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、LiFSI、氟代碳酸乙烯酯（FEC）和聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）组成的 VEC 基电解质注入膜内，经紫外线照射后聚合成复合固态电解质。这种结构不仅在 Li-MMT 层间提供了一维 Li^+ 快速传输通道，同时改变了 VEC 基电解质中的 Li^+ 溶剂化环境（从 VEC 单元转变为聚集离子对），从而加快了 Li^+ 的扩散速率，使复合固态电解质具有超高的离子电导率（1.99 mS·cm^{-1}）和 Li^+ 迁移数（0.73）。

2.2　原位聚合固化法

原位聚合固化法是指将单体、引发剂、锂盐和增塑剂按一定比例配制成均质的前驱体溶液，再将前驱体溶液注入锂电池内部，待其充分浸润正负极活性物质并形成稳定润湿状态后，通过控制温度或者光照等外部条件使其发生聚合反应而固化，从而得到固态锂电池[27]。相较于非原位聚合，原位聚合在界面兼容性上具有以下独特优势：例如形成化学键，单体分子可以直接与电极表面的活性基团发生化学反应，在聚合过程中形成共价键；物理锚定，在表面附近生长的聚

合物链可以缠绕、渗透,具有强的物理锚定作用;消除界面缺陷,单体分子可以轻易地扩散、渗透并完全浸润界面,聚合后使得界面间几乎不存在空隙、气泡等缺陷。由于前驱体溶液能够充分浸润电极,从而使界面接触更充分,有助于降低界面电阻。同时,该方法还能降低电解质膜厚度,进一步降低电池内阻,并提高能量密度。而且,原位聚合方法能够与已有电池工艺相兼容,还避免了聚合物材料的溶解和再干燥固化过程,有利于降低生产成本、减少环境污染[28]。从单体聚合固化的机理区分,一般分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和其他物理聚合等[29-32]。

自由基聚合是指采用偶氮类(AIBN)、过氧类(过氧化苯甲酰)等自由基引发剂,将单体或者低聚物分子中的双键打开,进行多次加成反应,通过链增长形成高分子聚合物[33]。自由基聚合一般需要加热、光照等条件产生自由基,再通过自由基攻击单体而不断生成自由基链,自由基链与其他物质又进一步发生反应,发生链增长过程,最后发生链终止过程(图3(a)[29])。目前,自由基原位聚合成为二次电池聚合物电解质的主流合成策略。如 Wen 等[34]使用光控自由基聚合制备了一种聚(mPEGAA)基电解质膜,该电解质膜在25 ℃下的离子电导率为 1.5×10^{-4} S·cm^{-1},其 Li‖$LiFePO_4$电池在室温下表现出 164.6 mAh·g^{-1}的高放电容量。虽然自由基聚合具有很多优势,但现有工艺普遍需要苛刻活化条件、依赖活性辅助单体、化学引发剂等非必要组分,这些异质组分的引入会显著影响电池体系的化学稳定性。如链式聚合自加速效应易引发局部过热与结构缺陷;残留引发剂(AIBN/BPO)与金属负极发生电化学腐蚀,导致界面失稳与容量衰减;相分离引发的盐析会降低离子传导稳定性等。

阳离子聚合是指通过质子酸(如$HClO_4$)或路易斯酸(如BF_3、$AlCl_3$、$SnCl_4$)作为引发剂的链式聚合反应,其中以阳离子为活性中心实现单体分子的定向增长。常见的单体分为乙烯基(图3(b)[30])、杂环化合物(图3(c)[31])、氰基和醚类。质子酸引发乙烯基单体阳离子聚合是指质子酸(如H^+)亲电攻击富电子乙烯基单体(如烯烃),形成碳阳离子中间体(sp^2杂化),并与反阴离子形成离子对,碳阳离子连续与单体结合,通过链式增长机制延长聚合物链。碳阳离子稳定性受引发剂类型、反阴离子及溶剂极性的影响。因此,使用极性溶剂可稳定离子对并抑制副反应,同时要避免质子性溶剂(如水、醇)及碱性溶剂(如醚、酯),防止链转移或终止。该方法具有高反应活性,但易导致副反应,需控制温度、时间等反应条件。杂环化合物阳离子开环聚合是通过质子酸引发环状单体开环,生成氧离子活性中心,随后活性中心持续与单体结合,形成线性聚合物链。该方法可实现活性聚合(无终止反应),适合合成结构明确的聚合物(如嵌段共聚物)。阳离子聚合法具有反应条件温和、不会引入杂质、链增长可控性强等优点,但存在易发生链转移和链终止等副反应,仅适用于含强给电子基团的单体,而且残留的引发剂会与锂盐发生副反应。Lei 团队[35]利用DOL/DME作为单体、LiDFOB为引发剂,制备了PDOL@nanoTiO_2电解质。该电解质具有高离子电导率、高锂离子迁移数和电池循环性能,同时改善了有机/无机复合电解质易结块问题,解决了聚醚电解质易分解、热稳定性低、安全性差等问题。

阴离子聚合也是离子聚合的一种,其引发剂主要是强亲核试剂,如碱金属及其有机衍生物、氨基钠、金属有机物等电子给体。根据单体结构差异,聚合方式可分为两种路径:阴离子加成聚合(如乙烯基单体)和阴离子开环聚合(如环状单体,图3(d)[32])。在加成聚合体系中,适用的单体通常具有强吸电子特性(如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、2-乙烯基吡啶)或共轭结构(如苯乙烯、丁二烯)。由于该聚合过程在特定条件下可实现链增长活性中心的长期稳定,故常被称为“活性聚合”。活性聚合有利于高分子结构的精准调控,通过分阶段引入不同性质的单体,可定向合成具有明确序列的共聚物。此外,相同的工艺也可用于具有高亲电性的环状单体的开环聚合。例如含有杂原子的环氧烷烃和环硫化物以及含羰基结构的环酯、环碳酸酯、环酰胺等,其开环过程依赖于引发剂对环状结构的亲核攻击[35]。由于阴离子聚合反应中反应介质及活性中间体(包括链引发中心和增长末端)表现出强碱性和亲核性,因此需要严格的实验条件,通常需在严格隔绝水氧的惰性气体环境中操作,并根据具体引发体系和单体特性选择合适的条件。而且,溶剂体系的选择尤为关键,需综合考虑稳定性、极性和相变温度等因素。

3 聚合物电解质的改性方法

3.1 聚合物分子结构设计

PEO基电解质具有离子电导率较高、柔韧性佳、价格低廉等优势,通过分子结构设计还能够调控PEO的最高占据分子轨道(HOMO)能级与分子动力学特性,显著增强其与高压正极材料的界面相容性,并实现电解质离子电导率和力学性能的协同优化。PEO基电解质的分子结构设计策略主要包括对PEO端基

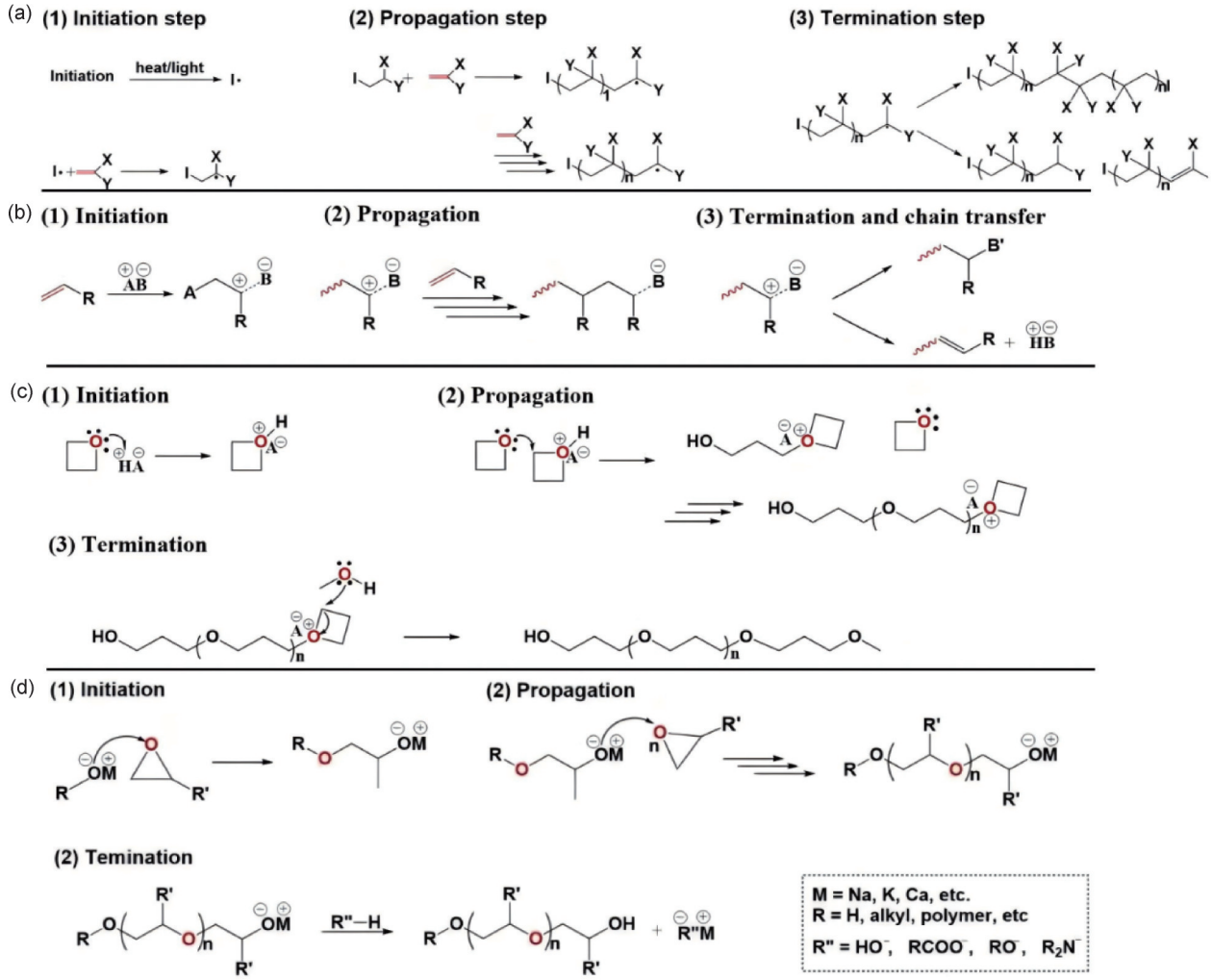


图 3　原位聚合固化法制备聚合物电解质

(a)自由基聚合的机理及所涉及的化学过程[29];(b)乙烯基单体发生阳离子加成聚合的过程[30];(c)杂环化合物发生阳离子开环聚合的过程[31];(d)环氧化合物单体发生阴离子聚合所涉及的化学过程[32]

Fig.3　Preparation of polymer electrolytes *via in-situ* polymerization curing method

(a)mechanism and chemical processes involved in free radical polymerization[29];(b)process of cationic addition polymerization of vinyl monomers[30];(c)process of cationic ring-opening polymerization of heterocyclic compounds[31];(d)chemical processes involved in anionic polymerization of epoxide monomers[32]

或侧基的修饰、嵌段共聚、接枝共聚和分子链交联[36]。此外,PVDF 基电解质具有较高的机械强度、良好的化学稳定性和优异的电化学性能。通过分子结构设计,还能够调控 PVDF 的结晶度与分子链段的运动能力,显著增强界面稳定性,并实现电解质离子传输性能和热稳定性的协同优化。PVDF 基电解质的分子结构设计策略主要包括嵌段共聚和接枝共聚。

PEO 端基修饰是指通过改变 PEO 的端基,引入具有特定功能的基团,从而改善电解质的性能。例如,将 PEO 的羟基端基替换为其他功能性基团,可以调节聚合物的结晶性、与锂盐的相互作用和离子电导率。PEO 侧基的修饰指的是在 PEO 的侧链上引入不同的基团,以降低 PEO 的结晶度,增加无定形区域的比例,从而提高离子电导率。Zhu 团队[37]通过在 PEO 链段上构建半离子态的 C—F 键(SIF),有效调控 Li^+ 溶剂化结构并削弱 Li^+—O 配位作用,显著提升了 Li^+ 传输能力(图 4(a))。改性后的 SIF-PEO 电解质在 40 ℃下展现出高达 7.6×10^{-5} S·cm^{-1} 的离子电导率,是未改性 PEO 电解质的 3.5 倍。其电化学稳定性窗口提升至 4.5 V,远高于纯 PEO 电解质的 4.0 V。在对称电池测试中,SIF30-PEO 电解质能够稳定循环超过 550 h,平均电位仅为 136 mV。此外,与高电压正极材料 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 组装的全电池在 0.5 C 倍率下循环 500 次后,容量保持率高达 79.1%,平均库仑效率达到 99.79%,表现出优异的循环稳定性。Yang 等[38]通过对比聚乙二醇(PEG)和聚乙二醇二甲醚(PEGDME)

两种聚合物电解质的性能差异来探究聚合物主链(—C—O—C—)与端基(—OH)对PEO电化学窗口影响(图4(b))。结果表明,主链醚键的电化学窗口(>4.3 V)显著高于羟基端基(>4.05 V),证实了端基化学修饰对抑制电解质氧化分解的重要作用。进一步将PEO末端的羟基和氢分别替换为—OCH_3和—CH_3,制备了PEGDME电解质。采用该电解质组装的Li‖$LiFePO_4$电池在0.53 mA·cm^{-2}下经210次循环后的容量保持率达97%,且锂金属表面在1000 h锂沉积/剥离过程中仍能维持完整形貌。

共聚可以使聚合物的无定形区域增加,而且共聚物分子拥有O、F等原子,其吸电子能力增强,因而能提高电解质的离子电导率。其中,接枝共聚是通过化学反应将不同的聚合物链段接枝到PEO或PVDF主链上,形成具有特殊结构和性能的共聚物。而嵌段共聚是将不同聚合物链段通过化学键连接在一起,形成嵌段共聚物。如Bouchet等[39]合成了聚苯乙烯-PEO-聚苯乙烯三嵌段共聚物,并将LiTFSI的阴离子基团接枝到苯环上,得到单离子导体聚合物电解质。与中性嵌段共聚物相比,实现了更高的锂盐离解度和超过5 V的稳定电势。Singh等[40]通过调控聚苯乙烯-嵌段-聚环氧乙烷(SEO)嵌段共聚物中PEO链段分子量与体积分数,系统揭示了分子结构对电解质性能的影响。在90 ℃时,随着聚环氧乙烷(PEO)分子量从16 kg·mol^{-1}增加到98 kg·mol^{-1},PS-b-PEO嵌段共聚物电解质的离子电导率从6.2×10^{-5} S·cm^{-1}增加到3.6×10^{-4} S·cm^{-1},低频储能模量(G')从4×10^5 Pa增加到5×10^7 Pa。表明分子量调控可有效协调机械强度与离子传输效率,为PEO基固态电解质结构设计提供新思路。Mi等[41]通过在PVDF上接枝共聚锂苯基磷酸(LPPO)基团,制备了一种具有支化拓扑结构的多功能聚合物固态电解质(PVDF-LPPO)。这种接枝改性后的电解质的电化学性能得到显著提升:离子电导率在25 ℃时高达4.84×10^{-4} S·cm^{-1},比未接枝的PVDF电解质(2.93×10^{-4} S·cm^{-1})高出约65%;锂离子迁移数达到0.47,远高于PVDF电解质(0.23)。此外,PVDF-LPPO电解质还具有更高的电化学窗口(4.8 V)和更好的防火性能。在实际电池测试中,使用PVDF-LPPO电解质的固态Li‖$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$电池在2.8~4.3 V电压范围内循环1550次后容量保持率高达70.9%,即使在4.5 V的高充电电压下也能稳定循环1000次,展现出优异的长循环稳定性和高电压性能。

交联能够使得聚合物分子形成交联状的致密网络,起到提高电解质机械强度的作用,还能够降低聚合物结晶度,提高电解质的离子电导率。Makhlooghiazad等[42]开发了一种由PEO、N-丙基-N-甲基吡咯烷双(氟磺酰)亚胺(C_3mpyrFSI)离子液体(IL)和LiFSI组成的交联聚合物电解质PCIL-SPE(图4(c))。所采用的紫外光交联策略降低了PEO的结晶度,同时提高

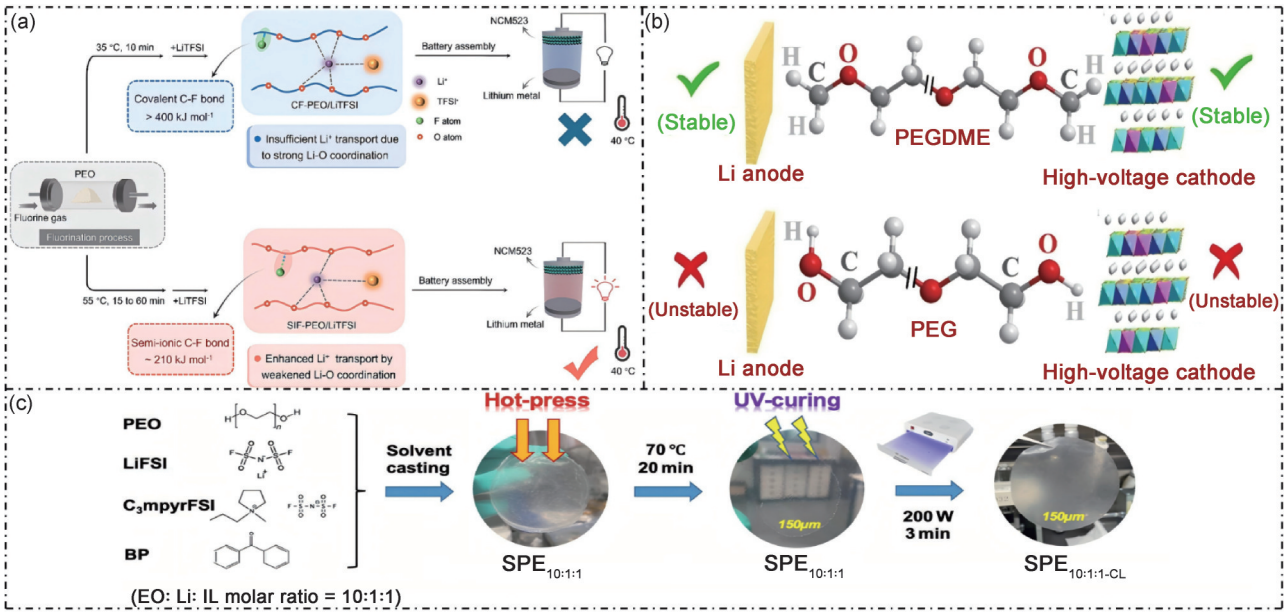


图4 聚合物分子结构设计

(a)氟化PEO基电解质的制备示意图[37];(b)PEGDME和PEG对Li阳极和高压的响应示意图[38];(c)紫外交联制备交联聚合物电解质[42]

Fig.4 Design of polymer molecular structures

(a)schematic illustration of the preparation of fluorinated PEO based electrolytes[37];(b)schematic illustration of PEGDME and PEG coupled with the Li anode and high-voltage[38];(c)UV-cross-linking for the preparation of crosslinked polymer electrolytes[42]

了PEO的氧化稳定性。该电解质的电化学窗口提升至4.9 V，室温下的离子电导率达到4×10^{-4} S·cm^{-1}，Li‖$LiFePO_4$电池在0.1 C下循环100圈后容量保持率超过90%，Li‖$LiMn_2O_4$电池在0.2 C下循环50圈后容量保持率为93%。Homann等[43]以AIBN为引发剂，诱导线性PEO交联形成半互穿网络，将弹性变形保持在0.28 MPa以内，电化学窗口提高至4.6 V。

3.2　塑化剂添加

在PEO基体中加入塑化剂（一般为低分子量有机物），可使得PEO的结晶度下降，并抑制锂盐的聚集，从而促进离子电导率的提升，但往往会导致电解质力学强度的下降[44]。Wang等[45]发现采用丁二腈（SN）作为PEO基电解质的塑化剂，能够降低PEO的结晶度，增强锂盐的解离，从而显著提升自由Li^+浓度，使得复合电解质的室温离子电导率突破10^{-4} S·cm^{-1}。Xie等[46]将四甘醇二甲醚（TEGDME）和SN作为PEO基电解质的塑化剂，不仅大大提高了PEO基电解质的室温电导率，而且显著增强了电解质/电极的界面相容性，其Li|NCM622|DSPE电池在30 ℃和0.1 C下循环300次后的容量保持率为80%。

此外，通过向聚合物电解质中引入离子液体作为增塑剂，也是一种利用增塑效应对电解质结构与性能进行调控的重要策略。Rathika等[47]发现当1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺（EMIMTFSI）的添加量为7%（质量分数，下同）时，PEO基电解质的结晶度显著降低，室温离子电导率达到1.63×10^{-4} S·cm^{-1}。Vogel-Tammann-Fulcher方程拟合证实，增塑剂通过增强聚合物链段运动与自由体积变化促进离子传输。Kim等[48]采用1-丁基-2,3-二甲基咪唑溴化物（BMI-Br）作为有机离子塑料晶体材料，当其含量为10%时，电解质在30 ℃时的离子电导率达到2.34×10^{-3} S·cm^{-1}，其Li‖Li电池在100、300 μA cm^{-2}下能分别稳定循环800、500 h。Wang等[49]合成了一种新型的1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐（[BMIM]BF_4）复合PVDF-HFP基聚合物电解质（ILCPE）。这种电解质在室温下的离子电导率达到5.26×10^{-3} S·cm^{-1}。由于[BMIM]的路易斯酸性，ILCPE具有增强的离子解离能力，锂离子迁移数为0.213。此外，这种电解质还具有较大的电化学窗口（5.6 V），在2 C条件下，基于这种电解质的Li‖$LiFePO_4$电池在循环300圈后容量保持率为95.5%。

3.3　聚合物共混

基于两种或多种聚合物基体的共混改性也是提升电解质性能的有效策略之一。通过不同聚合物组分间的协同互补效应，可整合各组分优势特性以突破单一基体的性能局限。Hu团队[50]合成了一种含氟聚合物-聚（2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯）（PTFEMA），并将该聚合物引入PEO基电解质中，显著提升了电解质的电化学稳定性与Li^+迁移数。Liu等[51]基于聚间苯二甲酰间苯二胺（PMIA）与PEO/$TFSI^-$的氢键相互作用，构建了分子间氢键网络。该网络可有效抑制PEO结晶，促进LiTFSI解离，提升离子电导率的同时赋予体系优异机械强度、热稳定性及锂枝晶抑制能力，实现了聚合物共混体系的多维度性能优化。Xue团队[52]通过WPU与PEO/LiTFSI水相溶液原位复合，利用胶束核壳结构（疏水核-亲水壳）协同多尺度动态相互作用（胶束形变耗能、差异化氢键结合能），显著提升了电解质的机械延展性和离子电导率，为PEO基电解质力学-电化学性能平衡提供了新策略。

3.4　纳米颗粒填充

无机纳米填料对复合聚合物电解质（CPEs）性能的调控作用主要体现在多尺度结构重构与界面协同效应。从宏观聚集态结构来看，纳米填料通过抑制聚合物链的有序排布，显著提升体系无定形区域比例，这种“以填促非晶”效应不仅增加了可移动链段的丰度，更构建了利于离子迁移的动态柔性基质。在微观界面层面，填料与聚合物形成的异质界面相通过路易斯酸碱相互作用重塑离子传输行为：填料表面活性位点（如氧空位、羟基）与锂盐阴离子发生竞争性配位，有效削弱离子缔合并促进锂盐解离。无机填料按照无机分子的组分和作用，可以分为惰性填料和活性填料两种。常见的惰性材料有SiO_2、Al_2O_3、ZnO、BN[53]等，惰性填料通过抑制聚合物结晶、锚定阴离子增强锂离子迁移，并在界面构建快速离子通道，同时提升机械强度，协同优化固态电解质的离子电导率、电化学稳定窗口及抗枝晶能力，但过量的惰性填料容易引起团聚，阻碍锂离子的传输路径[54]。相对于惰性填料，活性填料本身可以提供大量的Li^+，增加固态电解质体系中游离Li^+的浓度，同时促进离子迁移，改变聚合物结构，增加离子传输通道，从而提高离子电导率。常见的活性填料有LLZO、LLTO、LATP、LGPS等。此外，填料的选择和设计也显著影响复合电解质的性能，如填料的尺寸、结构、浓度等。纳米填料还可以根据其拓扑结构分为零维（如纳米颗粒）、一维（纳米线、纳米棒）、二维（纳米片）和三维（多孔结构）纳米填料[55]。这些结构可构筑低能垒离子通道，并通过填料表面功能化修饰定向引导锂离子输运，又可利用空间位阻或静电作用限制阴离子迁移，形成锂离子选择性传输网络。这种从宏观非晶化到微观界面工程的协同调控，能够实现离子电导率与锂离子迁移数的双重提升，同时增强电解质体系的机械强度和电化学稳定

性等性能。

3.4.1 零维纳米填料

零维纳米填料通常包括 LATP[56-58]、LLZO[59]、LAGP[60-61]等锂离子导体材料，以及 SiO_2[62-63]、Al_2O_3[64-65]、TiO_2[66]等无机惰性陶瓷材料[67-68]，而且纳米填料的尺寸对离子传导行为有很大影响。Zhang 等[59]将粒径不同的 LLZTO 颗粒加入 PEO 基体中，发现具有纳米级 LLZTO 填充的电解质膜比微米级 LLZTO 填充的电解质膜的离子电导率大了近两个数量级，这是因为聚合物基体与陶瓷颗粒的界面之间形成了快离子传输通道，而较小的颗粒拥有着更大的比表面积，会使得快离子通道增加（图 5[59]）。与此同时，具有纳米级 LLZTO 填充的电解质膜的氧化稳定电压高达 4.7 V，锂离子迁移数高达 0.46。但是，零维纳米颗粒容易团聚，会阻隔界面离子输运通道。Chen 等[69]通过热压法制备了 LLZTO 颗粒含量为 10%～80% 的 PEO-LiTFSI 电解质，发现随着 LLZTO 含量的上升，电解质的离子电导率呈现先上升后下降的趋势。当 LLZTO 的含量超过 30% 时，离子电导率甚至低于无纳米填料的样品。因此，使得纳米颗粒有序排列、避免纳米颗粒的团聚，是进一步改善聚合物电解质性能的重要手段。Wu 等[70]首先在平均直径为 300 nm 的 SiO_2 纳米颗粒表面进行咪唑基团接枝改性，随后通过浸涂法制备了掺杂 Z-SiO_2 纳米粒子的 PVDF-HFP/PE 基电解质，发现经过咪唑修饰的纳米 SiO_2 在聚合物基体中具有良好的分散性，这是由于咪唑基团可以有效地增强共聚物中共价键的强度。另外，咪唑基团还可以吸收一些杂质（如 H_2O 和 HF），从而阻碍电解质分解等副反应。掺杂 Z-SiO_2 纳米粒子的 PVDF-HFP/PE 基电解质膜具有 1.03×10^{-3} S·cm^{-1} 的高离子电导率和 4.75 V 的宽电化学窗口。

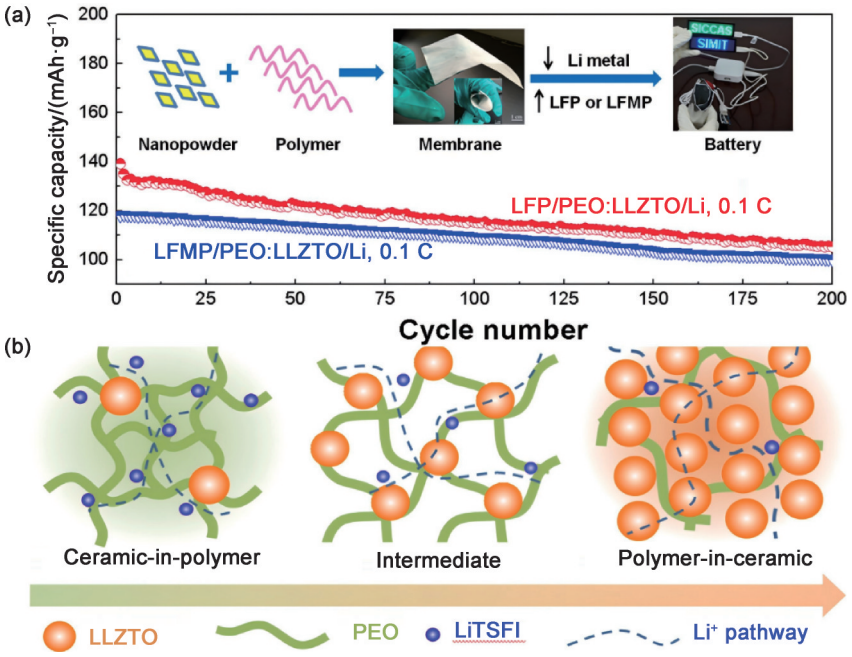


图 5 LLZTO 纳米颗粒填充改性聚合物电解质[59]

(a)Li|PEO:LLZTO|$LiFePO_4$ 电池在 0.1 C 下的循环性能；(b)复合电解质从陶瓷到中间体和聚合物的转移过程的示意图

Fig.5 LLZTO nanoparticle-filled polymer electrolytes[59]

(a)Li|PEO:LLZTO|$LiFePO_4$ battery performance at 0.1 C; (b)schematic diagram of the transition process of the composite electrolyte from ceramic to intermediate phase and polymer

3.4.2 一维纳米填料

一维纳米填料具有高长径比的线状或棒状结构，可沿轴向形成连续 Li^+ 传输通道，并能够增加电解质的机械强度[71]，但随机分布时离子传导优势受限，需通过电场或磁场等手段将其定向排列，以增加电解质的各项性能。Nourisabet 等[72]在 PEO-PVDF 混合电解质中引入 LLTO 纳米线，并通过改变纳米线的直径与含量，实现了电解质微观结构的多尺度调控。结果表明，含有 88 nm 直径纳米线的电解质比含有 161 nm 或 238 nm 直径纳米线的电解质表现出更高的离子电导率，其固态电池经过 100 次循环后的容量仍然高达 168 mAh·g^{-1}、容量保持率高达 99%。除了表面积外，一维纳米填料的排列方式也对离子电导率有很大影响。Liu 等[73]发现与随机取向的纳米线相比，采用与

电极平面垂直方向一致的纳米线可以将电解质的离子电导率提高一个数量级。

3.4.3　二维纳米填料

二维纳米填料(如MXene、h-BN、g-C_3N_4)一般呈现片层状结构,具有高纵横比等特征,这有利于形成更多的聚合物/纳米填料界面,创造低活化能的快速离子传输途径,从而提高聚合物电解质的离子电导率。同时,纳米片的高模量能够显著提升电解质的机械强度和热稳定性。Li团队[74]通过溶液浇铸法制备了BN/PEO-LiTFSI复合固态电解质(图6(a)),发现具有强路易斯酸性质的BN纳米填料可以捕获$TFSI^-$,释放更多的游离Li^+,并降低聚合物的结晶度,促进BN/PEO-LiTFSI快离子界面的生成(图6(b),(c)),从而使得复合电解质的室温离子电导率(图6(d))和Li^+迁移数分别提升至原始电解质的4倍和2倍,其Li‖$LiFePO_4$电池在0.3 C和30 ℃下循环90次后的容量保持率达到84%(图6(e))。此外,一些二维填料能够引导Li^+在锂金属阳极上均匀成核,从而显著抑制锂枝晶的生长。Yang等[75]在PVDF-HFP/PEO聚合物电解质中添加MXene改性,结果表明,MXene上的—O和—F官能团能够使锂金属阳极上的Li^+沉积平滑,同时形成耐久的SEI层,既能抑制锂枝晶的生长又有利于Li^+的良好传输。

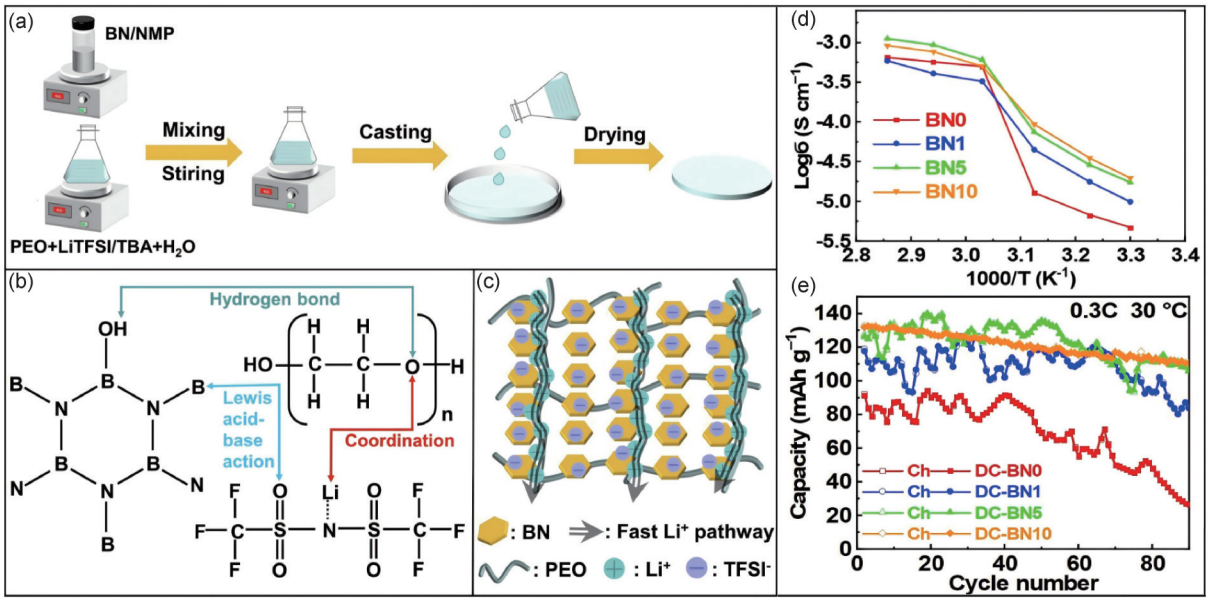


图6　BN纳米片填充改性聚合物电解质[74]

(a)PEO-LiTFSI-BN复合电解质的制备流程图;(b)PEO/LiTFSI与BN纳米片之间的相互作用;(c)复合电解质的离子传输机制;(d)电解质的离子电导率;(e)Li‖$LiFePO_4$固态电池在0.3 C和30 ℃下的循环性能

Fig.6　BN nanosheet-filled polymer electrolyte[74]

(a)schematic diagram of the preparation process of PEO-LiTFSI-BN composite electrolyte;(b)interaction between PEO/LiTFSI and BN nanosheets;(c)ion transport mechanism of the composite electrolyte;(d)ion conductivity of the electrolyte;(e)cycling performance of solid-state Li‖$LiFePO_4$ battery at 0.3 C and 30 ℃

3.4.4　三维纳米填料

将聚合物基体填充至三维纳米填料的网络结构中,可在避免纳米颗粒团聚的同时,构建三维连续离子传导通道[76-77]。目前制备三维多孔纳米填料的常用方法包括静电纺丝法、气凝胶/水凝胶法、3D打印法、模板法等。这些方法一般较为复杂、成本较高,不利于大规模制备。Xia等[78]通过静电纺丝方法制备了由高模量聚酰亚胺(PI)纳米纤维和功能性SN交织组成的三维框架,并将其用于增强PEO基电解质的离子电导率和力学性能,使得PI-PEO-SN复合电解质表现出1.03×10^{-4} S·cm^{-1}的高离子电导率(30 ℃)和4.52 MPa的拉伸强度。除了静电纺丝技术之外,还有其他方法构筑三维骨架。Zhou等[79]在季戊四醇四丙烯酸酯(PETEA)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)中引入三维金属有机框架(MOF)填料,不仅增强了聚合物电解质的机械强度,还能构建长程有序的通道,有助于调节循环过程中Li^+的均匀沉积,促进稳定界面层的形成。基于该电解质的Li‖Li电池在0.2 mA·cm^{-2}电流密度下循环超过800 h,显示出其优异的循环稳定性和枝晶抑制能力。Liu等[80]首先采用冷冻干燥法获得芳纶纳米纤维(ANF)-磷酸钛铝锂(LATP)三维纳米骨架,然后将PEO-LiTFSI电解质填充到三维纳米复合骨架中,制备了具有三维连续ANF-LATP骨架的柔性复合电解质薄膜(图7(a))。三维连续纳米网络的构建可以有

效抑制 PEO 结晶，促进锂盐解离，同时形成连续的 LATP 电解质相中的快速离子输运通道（图 7(b)），从而大大提高了电解质的离子电导率（为原始膜的 3 倍）、电化学窗口（5 V）和抗拉强度（是原始膜的 4～10 倍）。

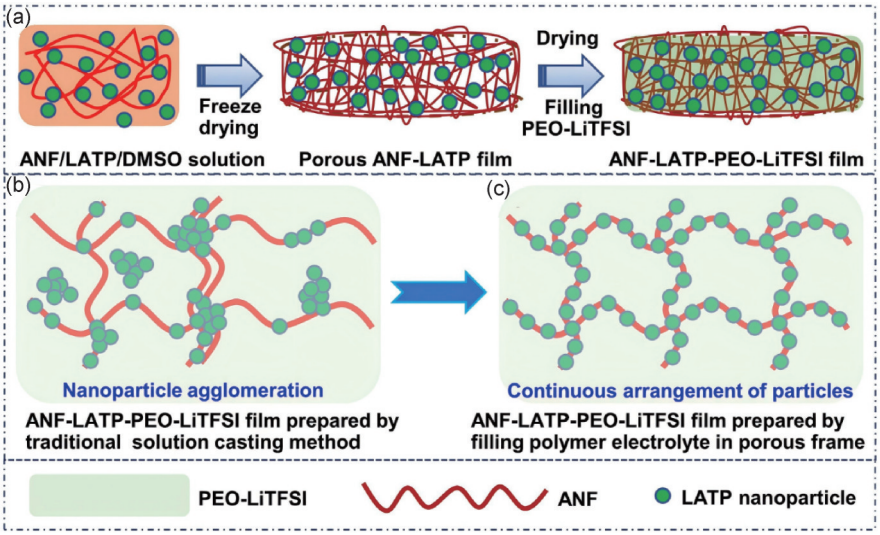


图 7　三维纳米复合物作为骨架的聚合物电解质[80]

（a）ANF-LATP 网络支撑的 PEO-LiTFSI 电解质的制备过程示意图；（b）电解质微观结构

Fig.7　Polymer electrolyte with three-dimensional nanocomposites as the framework[80]

(a) schematic diagram of the preparation process of the PEO-LiTFSI electrolyte supported by the ANF-LATP network; (b) microstructure of electrolyte

3.4.5　对比与总结

不同维度纳米填料在锂离子固态电解质中的应用展现出不同的特点（表 1[31-32,59,72,74-75,78,80]）。零维纳米颗粒如 SiO_2 凭借高比表面积，在聚合物基体中可形成大量快离子传输通道，显著提升离子电导率，但易团聚、阻碍离子传输，对机械强度强化效果有限。一维纳米线如 LLTO 纳米线能构建连续的轴向离子传输通道，定向排列时离子电导率优势突出，但随机分布会限制离子传导，其机械增强效果依赖排列方式。二维纳米片如 BN，其片层结构能够创造更多低活化能的离子传输界面，而高模量显著增强电解质的机械强度和热稳定性，但制备难度较高。三维多孔纳米填料如芳纶纳米纤维框架，能有效抑制聚合物结晶并促进锂盐解离，构建三维连续离子通道，综合提升离子电导率和机械强度，但制备方法复杂、成本高。为突破当前锂离子固态电解质性能瓶颈，未来研究可从以下两个方向发力：一方面要开发多功能纳米填料，使其兼具高离子电导率、优异机械强度及良好电化学稳定性，例如通过表面修饰或复合设计，让填料能与聚合物基体形成强相互作用，优化离子传输通道并抑制锂枝晶生长；另一方面应探索新型制备工艺与设备，实现纳米填料在聚合物基体中的均匀分散、有序排列以及高效固化，推动锂离子固态电解质的规模化、连续化生产。

3.5　多层设计

在高压锂电池中，传统的单一聚合物电解质无法同时在高压正极侧和锂负极侧保持良好的界面稳定性，因此需要设计双层不对称电极在负极侧抑制锂枝晶并在正极侧匹配高压电极。对于聚合物电解质/正极界面，稳定性主要取决于电解质的抗氧化能力。从热力学的角度来看，电解质中的所有成分，包括聚合物、锂盐和添加剂，其 HOMO 能级要低于正极材料的 HOMO 能级。加入无机填料（如 SiO_2、Al_2O_3 和 CeO_2）可以通过调节聚合物的 HOMO 能级来增强电解质的抗氧化能力。对于聚合物电解质/锂负极界面，界面不稳定主要源于锂枝晶的生长，这主要归因于界面处局部电流密度的不均匀分布，以及锂沉积/剥离的不均匀[81]。根据分子轨道理论，可通过提高最低占据分子轨道（LUMO）能级来增强低压界面稳定性[82]。Li 等[83]开发了一种不对称聚合物电解质，在正极侧采用由混合聚合物基体（PEO＋PVDF）组成的复合固体电解质，在负极侧采用 PEO 基固体电解质。同时，在电解质中加入二草酸二氟磷酸锂（LiBODFP）和 $LiNO_3$ 以形成富含 $LiP_xO_yF_z$ 和 $LiNO_3$ 的电解质界面膜，从而稳定电解质/电极界面。因而，基于此电解质组装的 Li‖$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ 电池在 1 C 下循环 1000 次后具有 90.6% 的超高容量保持率。

表 1　聚合物电解质的性能对比

Table 1　Property comparison of polymer electrolytes

Electrolyte type	σ at RT/(S·cm^{-1})	Li^+ transference number	Tensile strength/MPa	Li‖Li cell performance	Li‖$LiFePO_4$ cell performance	Ref.
PDOL@nanoTiO_2	1.74×10^{-3}	0.725		1000 h (0.5 mA·cm^{-2}, 25 ℃)	128 mAh·g^{-1} with 90% retention after 1000 cycles at 1 C and 60 ℃	[31]
PVDF-HFP-LiFSI-TEP-LGLZO	1.83×10^{-3}	0.563	77.78	1000 h (0.5 mA·cm^{-2}, 25 ℃)	90 mAh·g^{-1} with 94% retention after 360 cycles at 0.5 C (NCM523)	[32]
PEO-LLZTO	2.1×10^{-4}	0.46		700 h (3 mA·cm^{-2}, 60 ℃)	345 Wh·kg^{-1} with 90% retention after 200 cycles at 0.1 C and 60 ℃	[59]
PEO-PVDF-$LiClO_4$-LLTO nanowire	6.02×10^{-3}	0.861			168 mAh·g^{-1} with 99% retention after 100 cycles at 25 ℃	[72]
PEO-LiTFSI-BN	9.3×10^{-5}	0.33	2.62	1200 h (0.05 mA·cm^{-2}, 0.05 mAh·cm^{-2}, 30 ℃)	132 mAh·g^{-1} with 84.0% retention after 90 cycles at 0.3 C and 30 ℃	[74]
PVDF-HFP/PEO-LiTFSI-MXene	5.45×10^{-4}	0.4		650 h (0.5 mA·cm^{-2}, 30 ℃)		[75]
PI-PEO-LiTFSI-SN	1.03×10^{-4}	0.38	4.52	1000 h (0.05 mA·cm^{-2}, 0.05 mAh·cm^{-2}, 30 ℃)	138.6 mAh·g^{-1} with 84.0% retention after 150 cycles at 0.2 C and 30 ℃	[78]
PEO-LiTFSI-ANF-LATP	4.9×10^{-6}		1.6	300 h (0.1 mA·cm^{-2}, 0.1 mAh·cm^{-2}, 60 ℃)	133 mAh·g^{-1} after 100 cycles at 0.3 C and 60 ℃	[80]

3.6　综合方法

通过多种策略协同优化，集成化学组分调控、多尺度结构设计与界面工程，可以突破电解质单一改性手段的局限性，实现电解质离子电导率、力学强度和界面稳定性等综合性能的显著提升，为高能量密度、长循环寿命固态电池的开发应用提供系统化解决方案。Xian 等[84]采用 PVDF-HFP、PEGDA 和 BA 进行原位交联，并加入静电纺丝 LLZO 线（LLZO-w）作为纳米填料，磷酸三乙酯（TEP）和 FEC 作为阻燃增塑剂，制备了 PVDF-HPF 基聚合物电解质（AP-GPE/LLZO-w）（图 8(a)，(b)）。相较于 LLZO 颗粒（LLZO-p），LLZO-w 为 Li^+ 提供了线性传输通道，使电解质在室温下的离子电导率达到 4.2×10^{-4} S·cm^{-1}（图 8(c)），FEC 和 TEP 的加入使电解质具有更高的电化学稳定性，因而采用 AP-GPE/LLZO-w 电解质组装的 Li‖$LiFePO_4$ 电池在 1 C 下循环 600 次后的容量保持率达到 87.3%（图 8(d)）。

4　结束语

聚合物电解质作为固态锂电池的核心材料，其发展对推动高安全性、高能量密度储能器件具有重大意义。Bolloré 集团早在 2011 年已经采用挤压工艺和叠片工艺制备了基于聚合物电解质的固态锂金属电池，并将其应用于共享电动汽车领域，但该电池需要加热系统提高电池工作温度而且难以匹配高压正极材料，因而降低了锂电池的能量密度。近年来，研究者通过深入解析其结构与导电机制，逐步建立了微观结构与宏观性能的构效关系，为聚合物电解质的优化设计奠定了理论基础。

在制备工艺领域，非原位固化法凭借工艺成熟性在基础研究中广泛应用，而原位聚合固化法通过改善电极/电解质界面相容性展现出实用化潜力，但两类方法仍需在规模化制备与界面稳定性之间寻求平衡。无论原位聚合固化法或非原位固化法，聚合物电解质还必须满足超薄、离子电导率高、力学强度高、正负极兼容性好、热稳定性高等要求。除了原位聚合固化法，真空抽滤、真空浸渍、静电纺丝等非原位固化法在制备超薄电解质方面具有显著优势，但存在制备工艺复杂、成本较高、环境污染等问题。因而，超薄电解质膜的规模化制备工艺亟待突破，未来还需要优化工艺参数，提高生产效率与材料利用率，降低制备成本和环境污染。针对离子电导率不足、力学强度与电化学稳定性难以协同优化等瓶颈，多维度改性策略（分子结构设计、塑化剂增塑、多相共混合纳米填料复合等）的提出，为聚合物电解质综合性能的提升提供了重要指导。其中，开发多功能的添加剂可同时改善聚合物电解质的电学性能和正负极兼容性，是未来重要研究方向之一。当然，还亟须开发实现纳米填料在聚合物基体中均匀分散和有序排列的方法。另外，需要深入

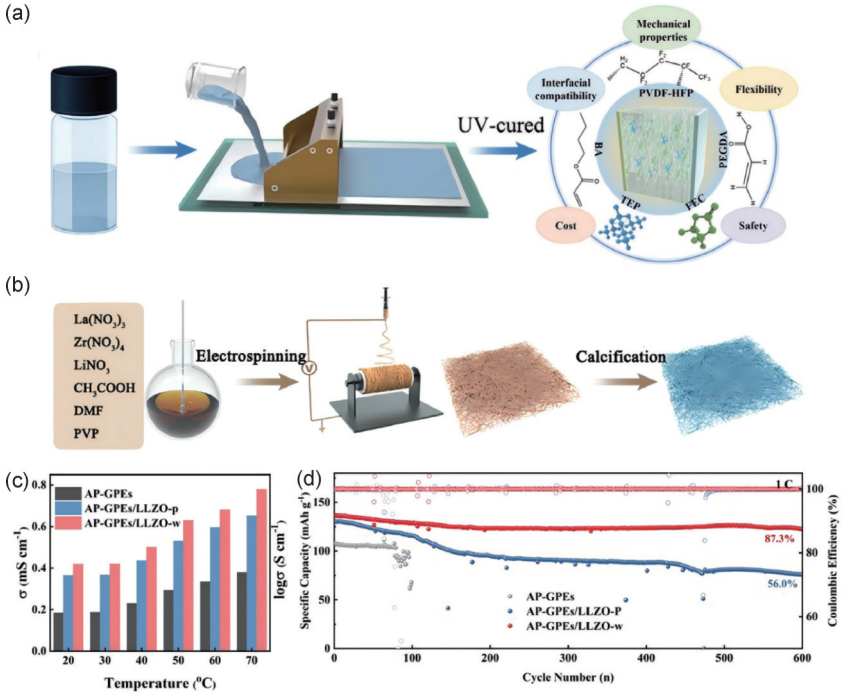


图8 综合方法提升固态电池性能[84]

(a)AP-GPE电解质合成示意图;(b)LLZO-w合成示意图;(c)电解质的离子电导率;(d)Li||$LiFePO_4$电池性能

Fig.8 Improvement of solid-state battery performance by comprehensive methods[84]

(a)schematic synthesis of AP-GPE electrolyte;(b)LLZO-w synthesis diagram;(c)ionic conductivity of electrolyte;(d)Li||$LiFePO_4$ battery performance

研究电、力、热等多物理场下的锂枝晶生长机制,以及抑制锂枝晶生长的有效策略,为安全高能固态锂电池的发展与大规模应用奠定坚实基础。值得注意的是,动态共价化学在电解质中的应用前景广阔,通过引入可逆共价键,如席夫碱键、硼酸酯键等,可赋予电解质自修复能力,增强界面稳定性与力学性能,提升电池循环寿命与安全性,为高性能固态锂电池研发开辟新路径。

在“政策+市场”的双轮驱动下,全球产业界围绕固态锂电池的技术竞赛日趋白热化。我国工业和信息化部已经明确将固态锂电池列为需要加快突破的前瞻技术,并纳入“十五五”产业规划的重点部署。半固态电池已经实现了量产装车,其中2024年全球出货量约为8.1 GWh。全固态电池由于受到技术和经济双重制约,发展相对缓慢,整体处于研发和中试阶段,但目前已经有多家企业开始建设百兆瓦级中试线。业界普遍认为,最近三年全固态电池进入小批量装车验证阶段,有望在2030年前后进入规模化应用阶段。目前固态电池的单体能量密度已经突破380 $Wh\cdot kg^{-1}$,甚至超过500 $Wh\cdot kg^{-1}$,是当前主流磷酸铁锂电池(200 $Wh\cdot kg^{-1}$)和三元锂电池(300 $Wh\cdot kg^{-1}$)的2倍,这能够使新能源汽车的续航里程翻倍;固态电池还具有快充特性,宁德时代、丰田等企业的实验数据显示,固态电池支持10~15 min快充至80%,充电速度比现有快充技术提升3~4倍;更重要的是,固态电池在安全性方面实现了质的飞跃,目前实验数据均证实全固态电池能够顺利通过针刺、裁切和热箱(远超新国标要求的30 min内不起火标准)等测试,有望彻底消除消费者的“安全焦虑”和“里程焦虑”。除了在新能源汽车、高端消费类电子产品、大规模储能等领域,固态电池也将在低空经济、人形机器人、车网互动等新兴场景大展身手,为清洁能源存储与高效利用提供关键支撑。

参考文献

[1] LIANG H M, WANG L, WANG A P, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: a review [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 42.

[2] 关旭泽,李杨,刘兴江.锂金属负极界面及体相稳定化策略研究进展[J].材料工程,2024,52(6):1-14.
GUAN X Z, LI Y, LIU X J. Research progress in stabilization of interface and bulk structure of lithium metal anodes[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(6): 1-14.

[3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6688-6694.

[4] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.

[5] LIU L H, LI M C, CHU L H, et al. Layered ternary metal oxides: performance degradation mechanisms as cathodes, and design strat-

egies for high-performance batteries[J]. Progress in Materials Science, 2020, 111: 100655.

[6] CHEN D J, CHEN W, ZHANG B W, et al. Ultrathin yet robust quasi-solid-state electrolyte with ion-selective channel for superior alkali-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(29): 2503786.

[7] CHEN W, LEI T Y, WU C Y, et al. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(10): 1702348.

[8] ZHANG D C, XU X J, QIN Y L, et al. Recent progress in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(8): 1720-1736.

[9] GAO Z H, SUN H B, FU L, et al. Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(17): 1705702.

[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]. The Chemical Record, 2022, 22(10): e202200116.

[11] AN Y, HAN X, LIU Y Y, et al. Progress in solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries and beyond[J]. Small, 2022, 18(3): 2103617.

[12] FAN L, WEI S Y, LI S Y, et al. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(11): 1702657.

[13] LU Z Q, LI J, AN J Q, et al. Pre-oxidized and composite strategy greatly boosts performance of polyacrylonitrile/LLZO nanofibers for lithium-metal batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 664: 882-892.

[14] ZHANG D M, MENG X L, HOU W Y, et al. Solid polymer electrolytes: ion conduction mechanisms and enhancement strategies[J]. Nano Research Energy, 2023, 2: e9120050.

[15] ZHOU Q, MA J, DONG S M, et al. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1902029.

[16] BANNISTER D J, DAVIES G R, WARD I M, et al. Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers[J]. Polymer, 1984, 25(9): 1291-1296.

[17] SONG Z Y, CHEN F F, MARTINEZ-IBAÑEZ M, et al. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2023, 14: 4884.

[18] 张雅婷,马朔,张亚楠,等.锂离子传导固态聚合物电解质的研究进展[J].化学工业与工程,2025,42(2):55-67.
ZHANG Y T, MA S, ZHANG Y N, et al. Research progress on lithium-ion conductive solid polymer electrolytes[J]. Chemical Industry and Engineering, 2025, 42(2): 55-67.

[19] CHENG Y, CAI Z C, XU J L, et al. Zwitterionic cellulose-based polymer electrolyte enabled by aqueous solution casting for high-performance solid-state batteries[J]. Angewandte Chemie, 2024, 136(30): e202400477.

[20] AN H W, LI M L, LIU Q S, 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.

[21] WANG P, LIU J H, CUI W B, et al. Electrospinning techniques for inorganic-organic composite electrolytes of all-solid-state lithium metal batteries: a brief review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(31): 16539-16558.

[22] GAO L, LI J X, JU J G, et al. Designing of root-soil-like polyethylene oxide-based composite electrolyte for dendrite-free and long-cycling all-solid-state lithium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124478.

[23] KANG Q, ZHUANG Z C, LIU Y J, et al. Engineering the structural uniformity of gel polymer electrolytes *via* pattern-guided alignment for durable, safe solid-state lithium metal batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(38): 2303460.

[24] LIU L H, XU R B, TU J X, et al. Thin polymer electrolytes with 3D nanofiber skeletons enabling high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129(13): 6138-6147.

[25] GUO S Y, SU Y F, YAN K, et al. Robust and adhesive laminar solid electrolyte with homogenous and fast Li-ion conduction for high-performance all-solid-state lithium metal battery[J]. Advanced Science, 2024, 11(30): 2404307.

[26] WANG L, YI S Z, LIU Q Q, et al. Bifunctional lithium-montmorillonite enabling solid electrolyte with superhigh ionic conductivity for high-performanced lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 63: 102961.

[27] ZOU S H, YANG Y, WANG J R, et al. *In situ* polymerization of solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries: a review[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(13): 4426-4460.

[28] 李昕昊,许俊兴,王晨,等.原位技术在聚合物固态电解质中的应用进展[J].材料工程,2024,52(7):94-108.
LI X H, XU J X, WANG C, et al. Application progress of *in—situ* technology in polymer solid electrolytes[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(7): 94-108.

[29] 李卓,郭新.面向高比能固态电池的聚合物基电解质固化技术[J].储能科学与技术,2024,13(1):212-230.
LI Z, GUO X. Solidification of polymer-based electrolytes for energy-density solid-state batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(1): 212-230.

[30] AOSHIMA S, KANAOKA S. A renaissance in living cationic polymerization[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5245-5287.

[31] NUYKEN O, PASK S. Ring-opening polymerization: an introductory review[J]. Polymers, 2013, 5(2): 361-403.

[32] VIJAYAKUMAR V, ANOTHUMAKKOOL B, KURUNGOT S, et al. *In situ* polymerization process: an essential design tool for lithium polymer batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5): 2708-2788.

[33] 苑志祥,张浩,胡思伽,等.离子聚合原位固态化构建高安全锂电池固态聚合物电解质的研究进展[J].化学学报,2023,81(8):1064-1080.
YUAN Z X, ZHANG H, HU S J, et al. Research progress of ion-initiated *in situ* generated solid polymer electrolytes for high-safety lithium batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2023, 81(8):

1064-1080.

[34] WEN P, ZHAO Y C, WANG Z T, et al. Solvent-free synthesis of the polymer electrolyte *via* photo-controlled radical polymerization: toward ultrafast in-built fabrication of solid-state batteries under visible light[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(7): 8426-8434.

[35] MU K X, DONG W L, XU W J, et al. *In situ* hybrid crosslinking polymerization of nanoparticles for composite polymer electrolytes to achieve highly-stable solid lithium-metal batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(45): 2405969.

[36] 张锟, 刘娜, 田君, 等. 嵌段共聚物电解质的制备及其电化学性能[J]. 材料工程, 2024, 52(6): 69-77.
ZHANG K, LIU N, TIAN J, et al. Preparation of block copolymer electrolytes and its electrochemical performance [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(6): 69-77.

[37] SHEN J Q, LIU S H, HAN X J, et al. Regulating the Li-O coordination in polymer electrolytes *via* semi-ionic C-F bonds for high-voltage solid lithium metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 484: 149497.

[38] YANG X F, JIANG M, GAO X J, et al. Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes: main chain or terminal-OH group? [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(5): 1318-1325.

[39] BOUCHET R, MARIA S, MEZIANE R, et al. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries[J]. Nature Materials, 2013, 12(5): 452-457.

[40] SINGH M, ODUSANYA O, WILMES G M, et al. Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes[J]. Macromolecules, 2007, 40(13): 4578-4585.

[41] MI J S, MA J B, CHEN L K, et al. Topology crafting of polyvinylidene difluoride electrolyte creates ultra-long cycling high-voltage lithium metal solid-state batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 48: 375-383.

[42] ZHANG M J, MAKHLOOGHIAZAD F, PAL U, et al. Synergistic combination of cross-linked polymer and concentrated ionic liquid for electrolytes with high stability in solid-state lithium metal batteries [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(23): 14469-14476.

[43] HOMANN G, STOLZ L, NEUHAUS K, et al. Effective optimization of high voltage solid-state lithium batteries by using poly (ethylene oxide) -based polymer electrolyte with semi-interpenetrating network [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(46): 2006289.

[44] ZHANG D M, MENG X L, ZHANG W D, et al. A thin and ultrahigh-ionic-conductivity composite electrolyte with 3D aramid nanofiber networks toward ambient-temperature lithium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(9): 2403565.

[45] FAN L Z, WANG X L, LONG F, et al. Enhanced ionic conductivities in composite polymer electrolytes by using succinonitrile as a plasticizer[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1772-1775.

[46] XIE K C, SHI L X. Ultrathin PEO based electrolyte for high voltage lithium metal batteries enabled by polymer host-plasticizer interactions[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 68: 107640.

[47] RATHIKA R, SUTHANTHIRARAJ S A. Influence of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide plasticization on zinc-ion conducting PEO/PVDF blend gel polymer electrolyte[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(23): 19632-19643.

[48] KIM E, JAMAL H, JEON I, et al. Functionality of 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium bromide (BMI-Br) as a solid plasticizer in PEO-based polymer electrolyte for highly reliable lithium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(47): 2301674.

[49] WANG Z L, SHEN X F, CHEN S J, et al. Large-scale fabrication of stable silicon anode in air for sulfide solid state batteries *via* ionic-electronic dual conductive binder [J]. Advanced Materials, 2024, 36(32): 2405025.

[50] SU Y, RONG X H, GAO A, et al. Rational design of a topological polymeric solid electrolyte for high-performance all-solid-state alkali metal batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4181.

[51] LIU L H, MO J S, LI J R, et al. Comprehensively-modified polymer electrolyte membranes with multifunctional PMIA for highly-stable all-solid-state lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 48: 334-343.

[52] SHI Z, ZHOU H R, FAN Z X, et al. Waterborne polyurethane micelles reinforce PEO-based electrolytes for lithium metal batteries [J]. Small, 2024, 20(52): 2407293.

[53] LI J J, YANG L P, ZHANG H T, et al. Self-healing composite solid electrolytes with enhanced Li^+ transport and mechanical properties for safe lithium metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135418.

[54] LI F G, ZHOU B Y, HE J, et al. Polyethylene oxide-based solid electrolytes with fast Li-ion transport channels constructed from 2D montmorillonite for solid-state lithium-metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150700.

[55] 何雯. 复合固态电解质中填料的研究进展[J]. 石油化工, 2025, 54(2): 288-296.
HE W. Research progress on fillers in composite solid electrolytes [J]. Petrochemical Technology, 2025, 54(2): 288-296.

[56] LIU X Q, PENG S, GAO S Y, et al. Electric-field-directed parallel alignment architecting 3D lithium-ion pathways within solid composite electrolyte [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(18): 15691-15696.

[57] ZHAI H W, XU P Y, NING M Q, et al. A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for lithium batteries [J]. Nano Letters, 2017, 17(5): 3182-3187.

[58] WANG Y J, PAN Y, KIM D. Conductivity studies on ceramic $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(1): 690-701.

[59] ZHANG J X, ZHAO N, ZHANG M, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide [J]. Nano Energy, 2016, 28: 447-454.

[60] ZHAO Y R, HUANG Z, CHEN S J, et al. A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2016, 295:

65-71.

[61] WANG C H, YANG Y F, LIU X J, et al. Suppression of lithium dendrite formation by using LAGP-PEO (LiTFSI) composite solid electrolyte and lithium metal anode modified by PEO (LiTFSI) in all-solid-state lithium batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15): 13694-13702.

[62] NAN C W, FAN L, LIN Y, et al. Enhanced ionic conductivity of polymer electrolytes containing nanocomposite SiO_2 particles [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(26): 266104.

[63] LIN D C, LIU W, LIU Y Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte *via in situ* synthesis of monodispersed SiO_2 nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 459-465.

[64] MASOUD E M, EL-BELLIHI A A, BAYOUMY W A, et al. Organic-inorganic composite polymer electrolyte based on PEO-$LiClO_4$ and nano-Al_2O_3 filler for lithium polymer batteries: dielectric and transport properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575: 223-228.

[65] WANG Q J, SONG W L, FAN L Z, et al. Flexible, high-voltage and free-standing composite polymer electrolyte membrane based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester copolymer for lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 490-496.

[66] PAL P, GHOSH A. Influence of TiO_2 nano-particles on charge carrier transport and cell performance of PMMA-$LiClO_4$ based nano-composite electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 260: 157-167.

[67] VIGNAROOBAN K, DISSANAYAKE M A K L, ALBINSSON I, et al. Effect of TiO_2 nano-filler and EC plasticizer on electrical and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based solid polymer electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2014, 266: 25-28.

[68] HU J, WANG W H, ZHU X J, et al. Composite polymer electrolytes reinforced by hollow silica nanotubes for lithium metal batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118697.

[69] CHEN L, LI Y T, LI S P, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from "ceramic-in-polymer" to "polymer-in-ceramic"[J]. Nano Energy, 2018, 46: 176-184.

[70] WU J H, ZUO X X, CHEN Q Y, et al. Functional composite polymer electrolytes with imidazole modified SiO_2 nanoparticles for high-voltage cathode lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2019, 320: 134567.

[71] LIU W, LIU N, SUN J, et al. Ionic conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers[J]. Nano Letters, 2015, 15(4): 2740-2745.

[72] NOURISABET T, JAMSHIDI AVAL H, SHIDPOUR R, et al. Fabrication of a PEO-PVDF blend based polymer composite electrolyte with extremely high ionic conductivity *via* the addition of LLTO nanowires[J]. Solid State Ionics, 2022, 377: 115885.

[73] LIU W, LEE S W, LIN D C, et al. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires[J]. Nature Energy, 2017, 2(5): 17035.

[74] MENG X L, ZHANG D M, MO J S, et al. Room-temperature solid-state metallic lithium batteries based on high-content boron nitride nanosheet-modified polymer electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2024, 648: 158962.

[75] YANG T S, SHU C Z, ZHENG R X, et al. Excellent electrolyte-electrode interface stability enabled by inhibition of anion mobility in hybrid gel polymer electrolyte based Li-O_2 batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 604: 118051.

[76] LIU L H, LYU J, MO J S, et al. Comprehensively-upgraded polymer electrolytes by multifunctional aramid nanofibers for stable all-solid-state Li-ion batteries[J]. Nano Energy, 2020, 69: 104398.

[77] LIU L H, MO J S, ZHOU R M, et al. Ultrathin solid composite electrolytes for long-life lithium metal batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 114: 115777.

[78] XIA Y, WANG Q Y, LIU Y N, et al. Three-dimensional polyimide nanofiber framework reinforced polymer electrolyte for all-solid-state lithium metal battery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 638: 908-917.

[79] ZHOU J, WANG X, FU J F, et al. A 3D cross-linked metal-organic framework (MOF)-derived polymer electrolyte for dendrite-free solid-state lithium-ion batteries[J]. Small, 2024, 20(18): 2309317.

[80] LIU L H, ZHANG D M, YANG T R, et al. Flexible ion-conducting membranes with 3D continuous nanohybrid networks for high-performance solid-state metallic lithium batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 75: 360-368.

[81] ZHOU M Y, LIAO Y Q, LI L H, et al. Unraveling the heterogeneity of solid electrolyte interphase kinetically affecting lithium electrodeposition on lithium metal anode [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 85: 181-190.

[82] ZHANG W D, ZHANG S Q, FAN L, et al. Tuning the LUMO energy of an organic interphase to stabilize lithium metal batteries [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(3): 644-650.

[83] LI L S, WANG J, ZHANG L T, et al. Rational design of a heterogeneous double-layered composite solid electrolyte *via* synergistic strategies of asymmetric polymer matrices and functional additives to enable 4.5 V all-solid-state lithium batteries with superior performance[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45: 1062-1073.

[84] XIAN C X, ZHANG S Z, LIU P, et al. An advanced gel polymer electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. Small, 2024, 20(15): 2306381.

基金项目：国家自然科学基金(52272200)；河北省自然科学基金(E2022502022)；中央高校基本科研业务费(2025MS040)；新能源电力系统全国重点实验室开放课题(LAPS26007)

收稿日期：2025-05-21；**录用日期**：2025-07-01

通讯作者：刘乐浩(1985—)，男，副教授，博士，主要从事锂电池及储能技术研究，联系地址：北京市昌平区北农路2号华北电力大学新能源学院(102206)，E-mail：lehaoliu@ncepu.edu.cn；李美成(1973—)，男，教授，博士，主要从事新能源与储能研究，联系地址：北京市昌平区北农路2号华北电力大学新能源学院(102206)，E-mail：mcli@ncepu.edu.cn

(本文责编：齐　新)