

聚合物基固态电解质材料研究进展

符军俊¹, 郝锦锦¹, 谢晓新², 周伟东¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院前沿弹性体研究院, 广州 510640)

摘 要: 与无机固态电解质相比, 固态聚合物电解质(SPEs)具有柔韧性高、界面接触性好、成本低等特点, 被认为是最先应用的固态电解质。根据 SPEs 电压稳定性的区别, 本文综述了低电压稳定的聚醚基和高电压稳定的聚酯基 2 类典型 SPEs 体系的研究进展: 1) 聚醚基电解质, 与锂金属的兼容性较好, 但抗氧化性差, 室温离子电导率偏低, 主要概述了聚环氧乙烷(PEO)、聚—聚乙二醇甲基丙烯酸酯(pPEGMEA)、聚二氧环戊烷(PDOL)和聚甲醛(POM)等 4 类聚醚基 SPEs 面临的问题和解决策略; 2) 聚酯基电解质与高电压正极材料匹配较好, 但其容易被锂金属还原, 主要概述了聚己内酯(PCL)、聚碳酸三甲酯(PTMC)、聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚草酸酯(POE)等 4 类聚酯的挑战和解决策略; 3) 原位聚合解决了固态电池产线与现行电池产线兼容性的问题, 同时改善了 SPEs 与电极界面的接触性, 概述了几类典型原位聚合 SPEs 的研究进展, 包括: 聚乙烯基碳酸酯(PVCA)、聚碳酸乙烯亚乙酯(poly(PVEC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。最后, 简要阐述了未来 SPEs 的发展方向 and 策略, 为实现高能量密度和长寿命固态锂电池提供解决思路。

关键词: 聚醚基电解质; 聚酯基电解质; 原位聚合; 固态锂电池

中图分类号: TM 911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1520-41

网络出版时间: 2025-05-18



锂离子电池(LIBs)因其高的能量密度和长的循环寿命迅速替代传统铅酸电池和镍氢电池成为主流的储能技术^[1]。随着电动汽车的快速发展, 续航里程和安全性成为最受关注的 2 个问题, 这对 LIBs 的能量密度、安全性和循环寿命提出了更高的要求。在传统电池中, 由于使用了低沸点的易燃碳酸酯, 导致了其存在本征的安全隐患, 同时, 小分子碳酸酯与高容量的锂合金有较为严重的界面反应, 因此, 液体电解质体系成为了制约电池安全性和能量密度提升的最关键因素。使用固态电解质替换传统的液态电解质, 不仅可以减少小分子碳酸酯的用量, 改善电池的安全性, 还可以抑制与锂合金负极的界面副反应, 兼容锂合金负极, 提高电池的能量密度。

在固态锂电池(SSLBs)中, 固态电解质是最核心的部分^[2]。理想的固态电解质应同时具备以下特性: 1) 高离子电导率: 在室温下离子电导率应

达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 以确保快速的离子传输; 2) 宽电化学窗口(EW): 能够在高电压下稳定运行, 匹配高能量密度正极材料; 3) 化学和电化学稳定性: 与正负极具有良好的化学相容性, 能够形成稳定的界面; 4) 良好的界面接触: 确保电解质和电极间快速的反应动力学; 5) 可加工性和成本可控性: 能够实现规模化制备和应用。

固态电解质包含无机固态电解质 (ISEs)、固态聚合物电解质 (SPEs) 和有机-无机复合电解质 (CSEs)。无机电解质又可以分为氧化物电解质、硫化物电解质和卤化物电解质。氧化物电解质如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)和 $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO)等, 具有极高的热稳定性和较宽的电化学窗口, 但其界面接触差, 界面阻抗较高, 制备过程复杂^[3]。硫化物电解质如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)和 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等, 在导离子率方面展现了巨大的优势, 其离子电导率接近液态

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-02-14。

基金项目: 国家重点研究计划((2022YFA1204501, 2022YFE0202400); 国家自然科学基金(22261160570, 22179004, 52403267); 中国博士后科学基金(2024M750944)。

第一作者: 符军俊(2000), 男, 硕士研究生。
郝锦锦(1999), 女, 硕士研究生。

通信作者: 谢晓新(1994), 女, 博士。

周伟东(1981), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-02-14.

First author: FU Junjun (2000-), male, Master.

HAO Jinjin (1999-), female, Master.

E-mail: 2022210111@buct.edu.cn; 2022210112@buct.edu.cn

Correspondent author: XIE Xiaoxin (1994-), female, Ph.D.

ZHOU Weidong (1981-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xie Xiaoxin1225@163.com; zhouwd@mail.buct.edu.cn

电解液($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。然而, 硫化物易与空气中水分反应生成 H_2S 气体, 同时制备成本高, 并且电池需要在持续的压力下才可运行^[4]。卤化物电解质如 Li_3InCl_6 和 Li_3YCl_6 , 表现出较好的离子导电性能和化学稳定性, 但其与锂合金负极稳定性差, 且颗粒间电阻大, 需要在持续的压力下才可运行^[5]。有机-无机复合电解质可结合聚合物的柔软性和无机电解质高离子电导率的优点, 具有一定优势, 但 2 种材料的优缺点并不能完全互补, 且保持复合材料均匀性和稳定性是挑战^[6]。

与 ISEs 和 CSEs 相比, SPEs 因其优良的柔韧性、较低的界面阻抗和易加工性而成为研究的另一重点方向。聚合物电解质具有多项独特优势: 1) 可通过分子设计调控其离子传导路径和化学稳定性; 2) 与锂金属负极形成良好的界面接触; 3) 制备过程相对简单, 成本较低, 且能够制备大面积柔性膜材料; 4) 较好的弹性缓冲高容量电极的体积膨胀和收缩。因此, 聚合物电解质被认为是实现高性能固态锂电池的重要候选材料。

图 1 为聚合物电解质的发展简史。聚合电解质通常由含有极性官能团的聚合物和溶解在其中的锂盐构成。由图 1 可见, 聚醚基和聚酯基聚合电解质由于具有锂盐溶解能力好、离子电导率较高、化学性质稳定、成本低、生态友好和易回收^[7-8]等优点而受到重点关注。相对聚醚, 聚酯改变了锂离子与氧的配位模式, 提高了锂盐解离能力, 降低了聚合物的 HOMO 能级, 从而提高了高电压稳定性。但同时 LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) 能级被降低, 还原稳定性相对下降。

根据 SPEs 的结构和电化学稳定窗口的不同, 本文将分别概述聚醚基和聚酯基 2 类聚合物电解质的优缺点, 分析其关键科学问题, 以及近年报导的改性方法的研究进展, 为未来研究和实际应用提供参考。此外, 近年来聚合物电解质的原位聚合方法因具有制备简单和与目前电池组装产线相容性好等特点, 更加适应固态电池的规模化生产, 迅速成为学术和工业界的研究热点, 本文也对典型的原位聚合电解质的研究进展进行了总结。

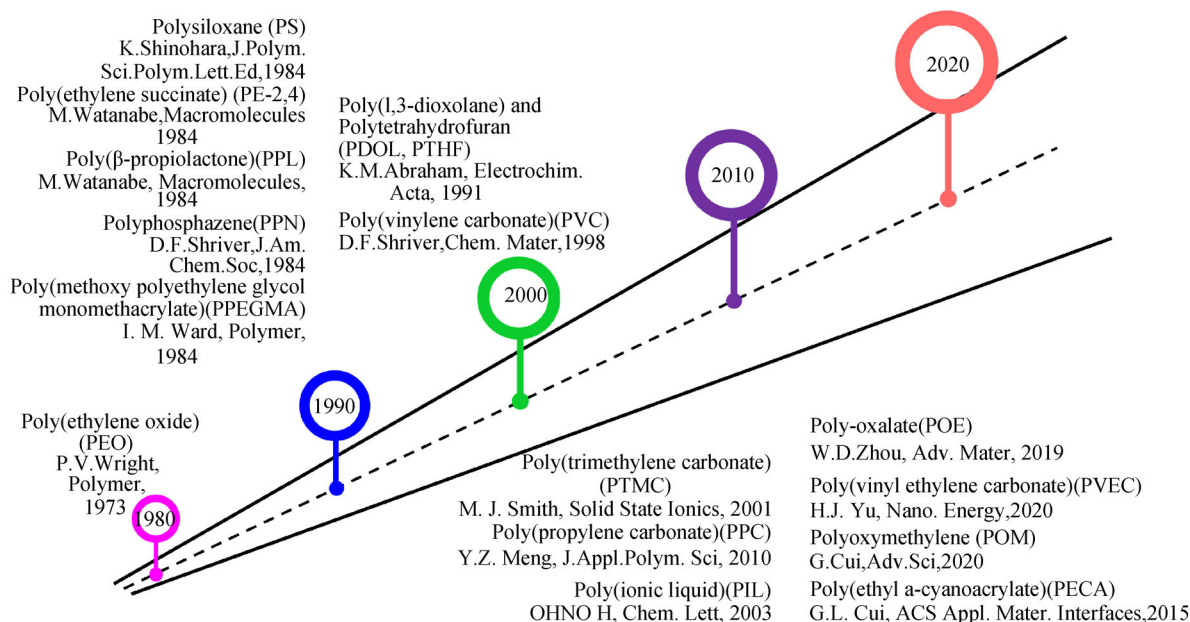


图 1 固态聚合物电解质的发展简史^[9-23]

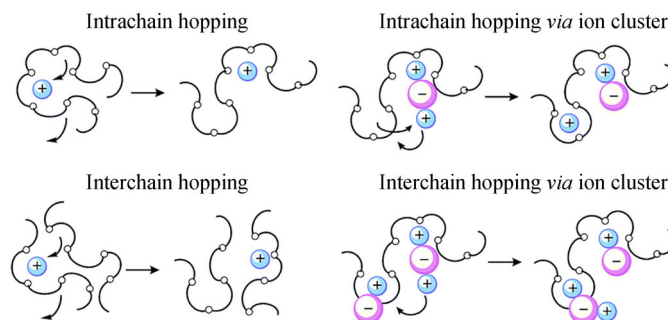
Fig. 1 The brief history of the development of solid polymer electrolytes^[9-23]

1 聚醚类固态电解质

1.1 聚环氧乙烷基聚合物电解质

PEO 是一类含有 $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ 重复单元的线性聚合物, 分子量通常超过 $20\,000 \text{ g/mol}$ ^[24]。因其优良的机械性能、良好的成膜性、对锂盐的溶解能力以及与锂金属的相容性而被广泛研究。PEO 基 SPEs 中的离子传导主要发生在非晶区域, 当温度高于玻

璃化转变温度(T_g)时, 链段运动增强, 形成类似液体的扩散行为。如图 2 所示, Li^+ 通过与 PEO 链上的醚氧原子($-\text{O}-$)配位, 形成瞬时的 $\text{Li}-\text{O}$ 键。在链段局部重排过程中, Li^+ 通过“链内跳跃”或“链间跳跃”实现迁移, 伴随配位键的断裂与重构, 这种机制要求聚合物链具有足够的柔性和自由体积以促进离子位移。结晶相因结构刚性阻碍链段运动, 对离子传导贡献有限。

图2 PEO 中的离子传输机制^[24]Fig. 2 Mechanism of ion transport in PEO^[24]

然而, 乙二醇(EO)链在 65 °C 以下主要处于结晶态, 室温离子电导率通常仅为 $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的数量级^[25]。此外, PEO 基 SPEs 氧化电位不足 4.0 V^[26], 显著制约了其在高电压正极体系中的应用。为克服上述挑战, 研究者们提出了多种改策

略, 以提升 PEO 基电解质的室温离子电导率, 扩大其电化学窗口, 并增强其机械性能和界面稳定性, 如聚合物结构改性、优化锂盐的结构和配方、加入添加剂、复合、双层电解质和界面改性等, 如表 1 所示^[27–52]。

表1 PEO 基 SPEs 的离子电导率、电化学窗口和电池循环性能

Table 1 Ionic conductivity, electrochemical window and battery cycling performance of PEO-based SPEs

Modification strategy	Electrolyte composition	Ionic conductivity/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)/Temperature/°C	Electrochemical window/V	Positive and negative electrode/Operating temperature/°C; Charge cut-off voltage/V; Rate/C; Cycle number/Capacity retention	Reference
End-group modification	PEGDME/LiTFSI–LiFSI	$1.5 \times 10^{-4}/60$	4.3	NMC532–Li/60/4.3/0.2/100/80%	[27]
	MPEG–3F/LiTFSI	$8.71 \times 10^{-4}/25$	4.65	LFP–Li/25/4.2/0.5/300/50%	[28]
Cross-linking	PEO/SN/LiTFSI/Al–O nanoclusters	$1.41 \times 10^{-4}/30$	>4.8	LFP–Li/25/3.8/1/1000/98.6%	[29]
Introduction of functional groups	FGPE	$3.98 \times 10^{-3}/25$	5.1	NMC622–Li/25/4.3/0.5/1000/98.6%	[30]
	F4-EOEC1-2	$1.9 \times 10^{-5}/25$	5.2	NMC811–Li/30/4.2/0.5/800/98%	[31]
Optimizing lithium salt formulations	PEO(16:1)/PEO(4:1)	$1.7 \times 10^{-4}/60$	>5	LCO–Li/60/4.2/0.1/100/82.6%	[32]
	PEO/PI/LiTFSI	$8 \times 10^{-5}/60$	3.8	LFP–Li/60/3.8/0.5/400/~20%	[33]
	PEO/PI/LiTFSI	$2.2 \times 10^{-3}/60$	>3.8	LCO–Li/60/4.3/0.1/45/55%	[33]
	PEO/PI/LiPFSI	$2.7 \times 10^{-3}/60$	>3.8	NCM523–Li/60/4.3/0.1/50/32%	[33]
	PEO/PI/LiPFSI	$2.7 \times 10^{-3}/60$	>3.8	LFP–Li/60/3.8/0.5/400/~70%	[33]
	PEO/PI/LiPFSI	$2.7 \times 10^{-3}/60$	>3.8	LCO–Li/60/4.3/0.1/45/63%	[33]
	PEO/LiTFSI–LiNFSI	$5.8 \times 10^{-4}/80$	5.3	NCM523–Li/60/4.3/0.1/50/90%	[34]
	PEO/LiSSA	$2 \times 10^{-4}/80$	5.3	LFP–Li/80/3.65/1/3/300/85%	[35]
Inorganic additives	PEO/LiTFSI/0.7%(in mass) CsClO ₄	$1.9 \times 10^{-4}/60$	4.35	LFP–Li/80/3.65/1/3/200/80%	[36]
	PEO/LiTFSI/5% SnF ₂	$2.08 \times 10^{-4}/60$	4.8	LFP–Li/60/4.0/0.5/100/90%	[37]
	PEO/LiTFSI/5% SnF ₂	$2.08 \times 10^{-4}/60$	4.8	LFP–Li/60/3.8/5/1000/80%	[37]
	PEO/LiTFSI/5% SnF ₂	$2.08 \times 10^{-4}/60$	4.8	NMC811–Li/60/4.3/0.5/100/73.5%	[37]
Organic additives	PEO–Mg–Al–LiTFSI	$2.3 \times 10^{-4}/25$	>5	NMC83–Li/60/4.8/1/100/80.8%	[38]
	PEO/LiTFSI/5% 15-C-5	$1.22 \times 10^{-4}/25$	5.2	NMC811–Li/60/4.3/0.5/300/83.17%	[39]
	PEO ₂₀ LiTFSI/24% TTE	$3.2 \times 10^{-4}/25$	>4	LFP–Li/25/3.8/0.2/100/90.9%	[40]
Inert filler	PEO/LiClO ₄ /SiO ₂	$4.4 \times 10^{-5}/30$	5.5	LFP–Li/90/4.1/1/80/~80%	[41]
	PEGDE/LiTFSI/Al(EtO) ₃	$6.8 \times 10^{-4}/30$	5.3	LFP–Li/30/4.2/0.1/46/95.6%	[42]
	PEO/SNFS@MMT ₁₂₀	$4.9 \times 10^{-4}/30$	5.3	NMC811–Li/30/4.3/0.5 C/180/82.5%	[43]
Active filler	PEGDE/LiTFSI/Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	$9.83 \times 10^{-4}/25$	5.1	LFP–Li/60/4.0/0.5/150/91%	[44]
	PEGDE/LiTFSI/Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	$9.83 \times 10^{-4}/25$	5.1	LTO–Li/50/2.5/0.5/120/94%	[44]
	PEO/LiTFSI/16%(in volume)	$7.2 \times 10^{-5}/30$	4.6	LFP–Li/60/3.8/-/-	[45]
	Ga–LLZO	$4.1 \times 10^{-4}/60$	4.6	LFP–Li/60/3.8/0.5/300/73%	[46]
Blending with polymers	PEO/PBO/LiTFSI	$2.8 \times 10^{-5}/25$	4.6	LFP–Li/80/3.6/2.0 mA·cm ⁻² /100/96%	[47]
	PEGDME/8% PBDT/LiTFSI	$2.3 \times 10^{-4}/27$	>4	LFP–Li/80/3.6/2.0 mA·cm ⁻² /100/96%	[47]
	PEO/10% ZCNF/LiTFSI	$5.37 \times 10^{-4}/60$	4.51	LFP–Li/60/3.8/5/900/85.5%	[48]
Multilayer electrolyte	PEO/PMA/LiTFSI	$2.05 \times 10^{-4}/65$	4.75	LCO–Li/65/4.25/0.2/100/91.2%	[49]
	PVDF@PEO/LiTFSI	$2.05 \times 10^{-4}/65$	5.1	LCO–Li/60/4.4/0.1/150/>95%	[50]
	PVDF@PEO/LiTFSI	$2.05 \times 10^{-4}/65$	5.1	LFP–Li/60/-/0.1/125/99.4%	[50]
Interfacial modification	PEO/30%	$2.1 \times 10^{-5}/30$	5	LFP–Li/60/-/0.1/125/99.4%	[50]
	Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂ /LiTFSI	$2.9 \times 10^{-4}/60$	5	LFP–Li/60/4.2/0.5/100/90.5%	[51]
	PEO/30% BT/LiTFSI	$1.06 \times 10^{-4}/40$	4.9	LFP–Li/40/4.2/2/100/94%	[52]

聚合物结构改性策略包括端基改性、链节优化、共聚、交联、引入功能基团等。PEO 的末端羟基($-\text{OH}$)基团是限制其高电压稳定性和锂负极兼容性的主要因素^[27]。用更稳定的甲氧基($-\text{OCH}_3$)取代羟基后,电化学窗口从 4.05 V 拓宽至 4.3 V 的同时显著提升了锂负极的循环性能(见图 3a~图 3c)。然而,这种改性虽然提升了抗氧化性,但对电导率的影响有限。因此,Chen 等^[28]对甲氧基聚乙二醇(MPEG)进行端基改性,引入三氟乙氧基($-\text{OCH}_2\text{CF}_3$),端基氟与 TFSI⁻ 间的较强相互作用有助于 LiTFSI 的解离,形

成类似胶束的大尺寸聚集体包裹 TFSI⁻, 并且减弱了 PEG 链段的结晶性。因此, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 的引入在拓宽电化学窗口的同时显著提高了锂盐的解离能力和锂离子迁移数(t_{Li^+})(见图 3d)。此外,对主链结构优化也能提高锂离子迁移数。Jeffrey 等^[53]研究了在聚缩醛结构中乙二醇(EO)和甲二醇(MO)单元比例的变化,发现氧/碳比($p=[\text{O}]/[\text{C}]$)越高,锂离子迁移效率越高,然而链段运动的减弱导致了总体离子电导率的降低(见图 3e),这表明,链节结构的优化需要在离子迁移数和链段动态性之间取得平衡。

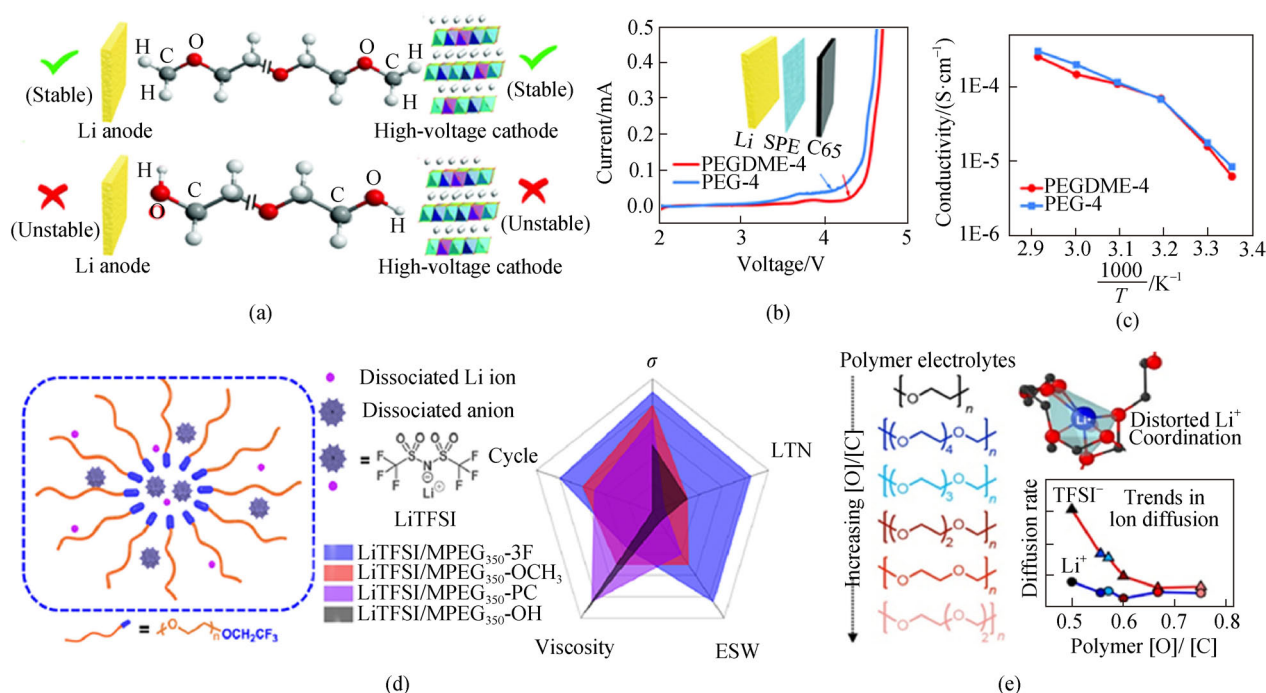


图 3 (a) PEGDME 和 PEG 对锂负极和高电压正极的稳定性^[27]; PEGDME-4 和 PEG-4 基 SPEs 的电化学稳定性窗口(b)和离子电导率(c)^[27]; (d) LiTFSI/MPEG-3F 中大尺寸聚集体的形成, 以及 LiTFSI/MPEG-OH, LiTFSI/MPEG-OCH₃ and LiTFSI/MPEG-3F 的性质比较图^[28]; (e) PEO 和随氧碳比($p=[\text{O}]/[\text{C}]$)增加的聚缩醛系列结构, 聚缩醛电解质中 Li⁺ 的几何扭曲配位环境, 以及 Li⁺ 和 TFSI⁻ 的离子扩散速度随氧碳比变化趋势图^[53]

Fig. 3 (a) PEGDME and PEG response to the Li anode and a high voltage^[27]; (b) Electrochemical stability windows and (c) ionic conductivities of PEGDME-4 and PEG-4 SPEs^[27]; (d) Formation of the large-sized aggregates in LiTFSI/MPEG-3F, and Comparison of the properties of LiTFSI/MPEG-OH, LiTFSI/MPEG-OCH₃ and LiTFSI/MPEG-3F^[28]; (e) Structures of PEO and the polyacetal series with increasing oxygen-to-carbon ratios ($p=[\text{O}]/[\text{C}]$), geometrically distorted coordination environments for Li⁺ in polyacetal electrolytes, and Trends of ion diffusion rates of Li⁺ and TFSI⁻ with oxygen-carbon ratios^[53]

交联策略在提升 PEO 的离子导电性的同时可以进一步改善 SPEs 的机械强度。通常由短链单体进行有机交联得到的聚合物网络的机械性能有所不足, 直接对聚合物链进行交联可以更大程度上保留或提升机械性能。Xie 等^[29]通过水引发的三甲基铝(TMA)改性 PEO, 构建了一种超细 Al—O 纳米团簇作为交联节点的高韧性聚合物网络(图 4a)。这种交联结构显著降低了 PEO 的结晶度, 使其在 30 °C 表

现出 1.41 S·cm⁻¹ 的高离子电导率和超过 4.8 V 的电化学窗口。然而, 这种方法虽然提升了电导率和机械强度, 但可能对制备工艺提出更高要求, 不利于规模化应用。

由于氟的强吸电子能力和在锂金属表面形成富含 LiF 基固体电解质界(SEI)特性, 氟化基团的引入能够明显改善 PEO 基 SPEs 的抗氧化性能和界面稳定性。Chen 等^[30]使用 3,3,3-三氟丙烯氧化物和四官

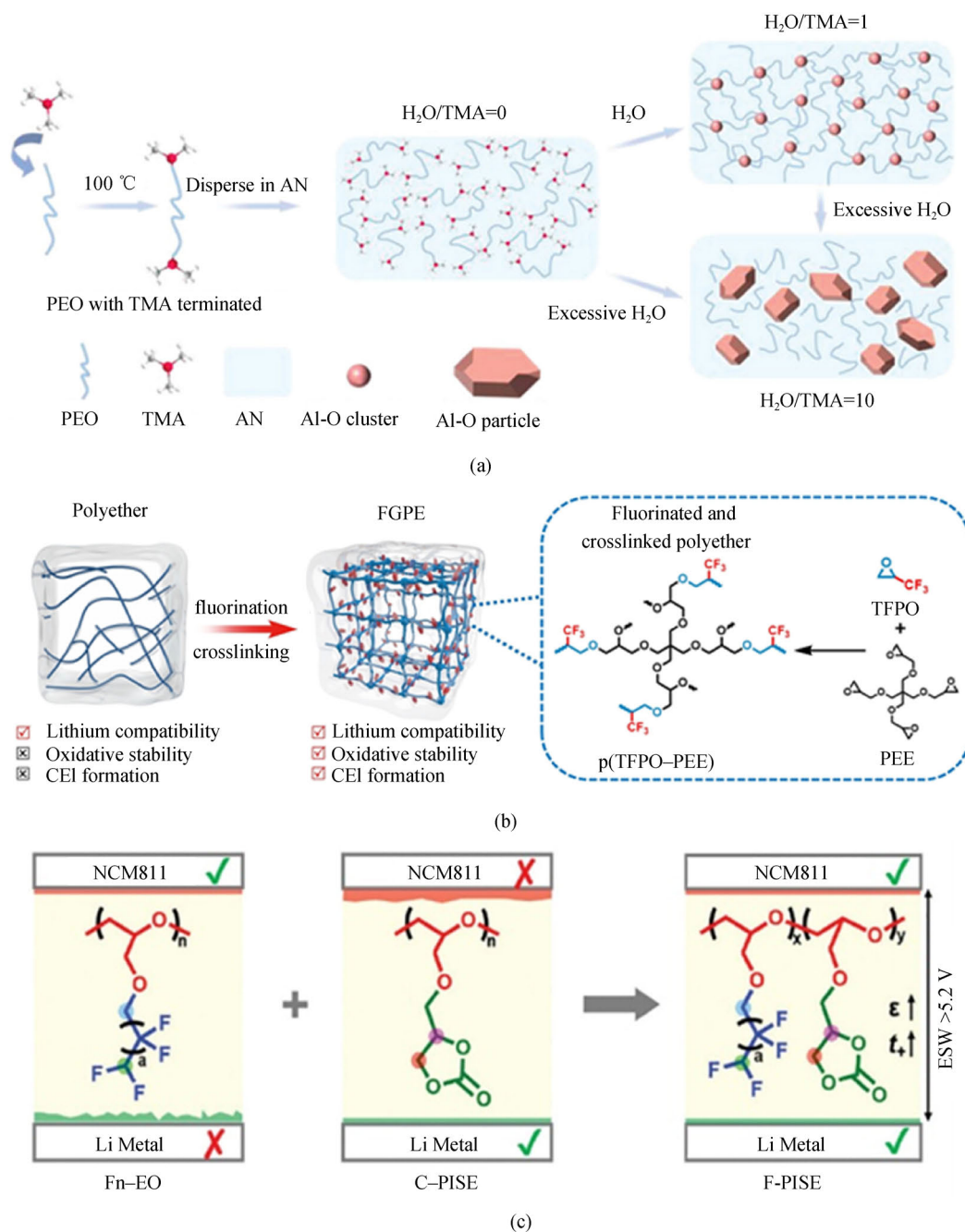


图 4 (a)超细 Al—O 纳米团簇交联 PEO 的合成过程示意图^[29]; (b)氟化和交联 FGPE 的设计原理和合成路线示意图^[30]; (c) Fn-EO($n = 4, 8$)、C-PISE 和 F-PISE 电解质的高电压 Li/NCM811 电池示意图^[31]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the synthetic process of ultrafine Al—O nanoclusters crosslinked PEO^[29]; (b) Schematic illustration of the design principles and the synthesis routes of the fluorinated and crosslinked FGPE^[30]; (c) Schematics of high-voltage Li/NCM811 cells based on Fn-EO ($n = 4, 8$), C-PISE and F-PISE electrolytes^[31]

能团交联剂季戊四醇缩水甘油醚共聚，制备了氟化交联的聚醚凝胶电解质(FGPE)(见图 4b)，用 FGPE 组装的 4.3 V Li/NCM622($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)电池循环 1000 次后容量保持率达到 78%，在 4.7 V 高电压下循环 100 次后容量保持率达 74.2%。但该凝胶电解质大量使用氟化溶剂，且聚合物与电解液的质量比低，生产成本较高。

而 Xiong 等^[31]通过共聚含环状碳酸酯和氟化基团的环氧单体，设计了一种局部高浓度聚合物盐电解质(见图 4c)。这种体系凭借高介电常数的环状碳酸酯和高疏水性的氟化基团，形成了纳米尺度的链状胶束，显著提升了锂离子迁移数(约为 0.72)，拓宽了电化学窗口(约为 5.2 V)。在 30 °C 和 4.2 V 的截止电压下，全固态 Li/PISE/NCM811($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)电

池循环 500 次后容量保持率约 98%。氟化改性结合分子结构设计为 PEO 基 SPEs 的性能提升提供了新思路。

大多数情况下锂盐是聚合物电解质中载流子的唯一来源, 其结构和性质对电解质的离子传导、电化学窗口、热稳定性和电解质-电极界面化学有着关键影响。传统的 LiPF_6 在聚合物中溶解性和热稳定性较差, 无法满足实际应用的需求。因此, 一系列高溶解度锂盐被开发, 如双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)^[54]、双三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI)^[55]、双(五氟乙磺酰基)亚胺锂 (LiPFSI)^[33]、双正壬氟丁烷磺酰亚胺锂 (LiNFSI)^[34]、(氟磺酰基)(非氟丁烷磺酰基)亚胺锂 (LiFNFSI)^[56]、(苯磺酰基)(三氟甲磺酰基)亚胺锂 (LiBTFSI)^[57]。 LiTFSI 由于其阴离子电荷高度离域, 阴离子与锂离子作用弱, 易溶解和解离,

并且化学稳定性和热稳定性高, 而被广泛应用于聚合物电解质中^[55]。与高浓度锂盐可以提高电解液的 EW 类似^[58], Li^+ 与 PEO 的配位作用可以降低 PEO 分子的 HOMO 值, 进而提高 PEO 基 SPEs 的抗氧化能力。例如, 增加 PEO 中 LiTFSI 浓度至 $\text{EO}:\text{Li}=4$ 时, 电解质的 EW 接近 5.2 V (见图 5a)^[32]。然而, 高锂盐浓度下, Li^+ 和聚醚之间的强相互作用形成了交联结构^[59], 链段的局部运动受阻碍, 玻璃化转变温度(T_g)升高, 膜刚性增大提出, 电导率降低(见图 5b), 与锂负极的兼容性变差(见图 5c)。提出同时满足正负极要求, 运用双层电解质概念, 组装了 $\text{Li}/\text{PEO}(16:1)/\text{PEO}(4:1)/\text{LiCoO}_2$ 电池(见图 5d 和图 5e), 相比 $\text{Li}/\text{PEO}(16:1)/\text{LiCoO}_2$ 电池放电容量和容量保持率均有提升(见图 4f)。

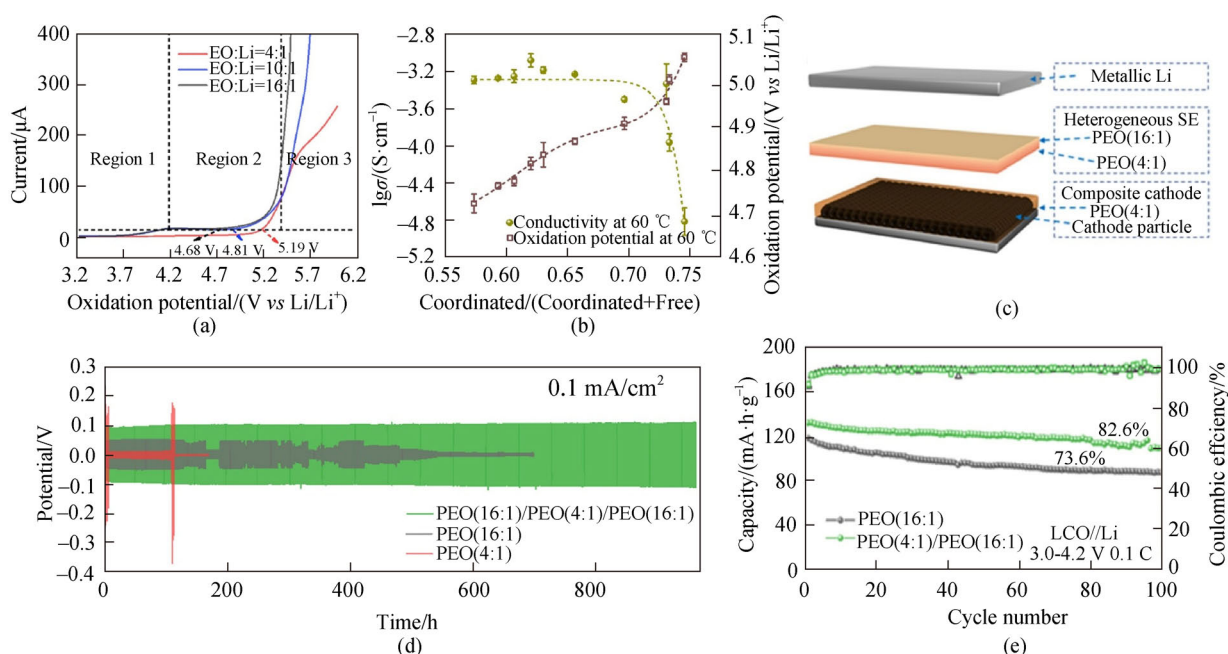


图 5 (a)不同 EO:Li (4:1,10:1,16:1)的 PEO 基 SPEs 的 LSV (Linear sweep voltammetry)曲线, 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) EO 配位程度对离子电导率和氧化电位的影响; (c)在 60°C 和 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度条件下不同 Li/SE/Li 对称电池的循环曲线; (d)使用 PEO(16:1)/PEO(4:1)基 SPEs 的 ASSLBs 示意图; (e) 使用 PEO(16:1) 和 PEO(16:1)/PEO(4:1) SPEs 组装 Li/LCO (LiCoO_2) ASSLBs 的循环性能^[32]

Fig. 5 (a) LSV curves of PEO-based SPEs with different EO:Li (4:1,10:1,16:1) with a rate of $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Functions of the degree of coordinated EO on the ionic conductivity and oxidation potential; (c) Galvanostatic cycling curves of different Li/SE/Li symmetrical cells with a current density of $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at 60°C ; (d) Schematic diagram of ASSLBs using PEO(16:1)/PEO(4:1) SPEs; (e) Cycling performance of Li//LCO (LiCoO_2) ASSLBs assembled using PEO(16:1) and PEO(16:1)/PEO(4:1) SPEs^[32]

为了进一步探究锂盐中阴离子结构对电池性能的影响, Ji 等^[33]选择 LiFSI 、 LiTFSI 和 LiPFSI 3 种锂盐制备了 SPEs, 系统性的研究了锂盐阴离子中氟含量和氟连接键对 SEI 的组成与形貌的影响(见图 6a 和图 6b)。结果表明: 1)氟连接键比氟元素含量更重要, 使用 LiPFSI 和 LiTFSI 的电池性能差异小,

而远好于 LiFSI ; 2)含有 LiPFSI 的 SPEs 可形成富含 LiF 的 SEI, 含有 LiPFSI 和 LiTFSI 的 SPEs 都可在 SEI 中生成 Li_3N , 而含有 LiFSI 的 SPEs 在 SEI 中不生成 Li_3N 。为了进一步提高锂盐的成膜能力, Zhang 等^[35]使用双(2,2,2-三氟乙氧基磺酰基)亚胺根作为 PEO 电解质的锂盐阴离子(SSA), 该结构将 LiFSI

中的砷基和单氟原子分别替换为磺酸酯和部分氟化的多氟烷基。结果表明磺酸酯促进 SSA 在高电位下的电化学还原, 有利于高摩尔体积的物种(例如 Li_2SO_4) 的形成, 从而确保 Li^0 电极外表面的 SEI 能够快速且充分地覆盖, 并且有效促进其他 SEI 组分

(例如 Li_3N 、 LiF 等) 的均匀分布。同时, 多氟烷基促进弹性的氟化低聚物或聚合物的形成(见图 6c 和图 6d)。因此, 锂电极的循环性能显著提升, Li/Li 对称电池可以在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定循环 1400 h 以上。

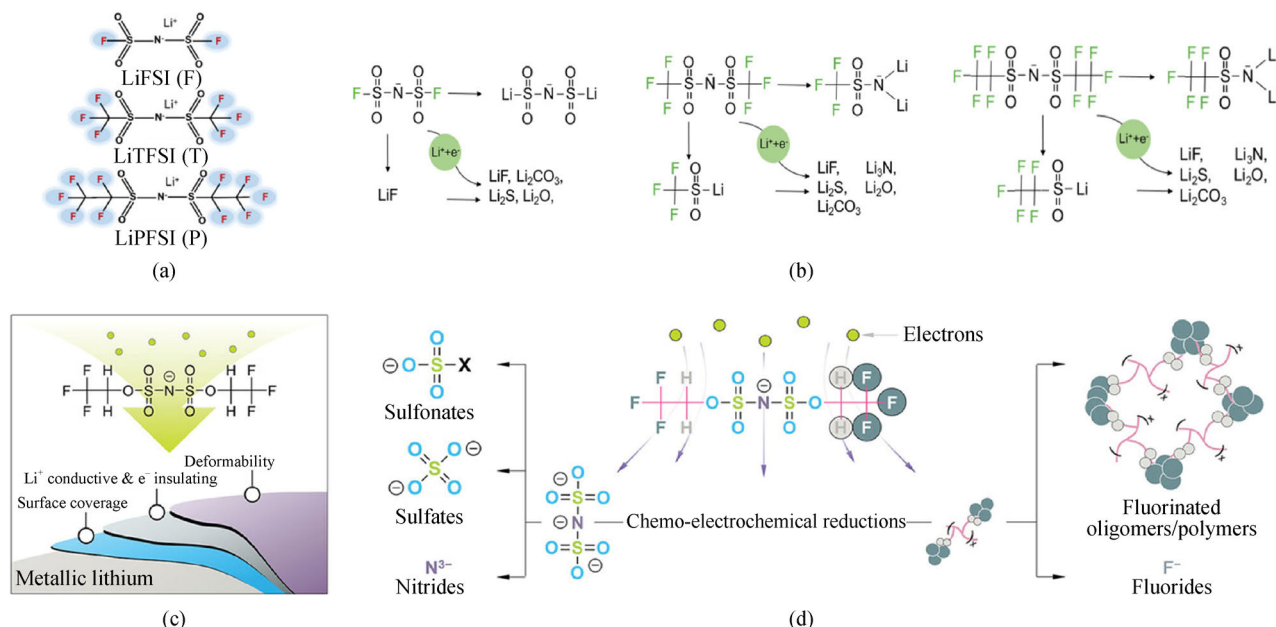


图 6 (a) 3 种盐的分子结构示意图(从左到右: LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPFSI)^[33]; (b) 3 种盐(从左到右: LiFSI 、 LiTFSI 、 LiPFSI)的分解机理^[33]; (c) SSA 阴离子在 Li^0 电极表面形成 SEI 的独特能力^[35]; (d) SSA 阴离子的化学电化学还原示意图^[35]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the SEI using three salts (from left to right: LiFSI , LiTFSI , LiPFSI)^[33]; (b) Decomposition mechanisms of the three salts (from left to right: LiFSI , LiTFSI , LiPFSI); (c) Unique SEI-forming ability of the SSA anion on the surface of Li^0 electrode; (d) Schematic illustration of the chemo-electrochemical reduction of the SSA anion^[35]

在聚合物中加入少量的有机或无机添加剂不仅可以降低 SPEs 的结晶度, 也可以极大地提升电解质的体相和界面性能。无机添加剂(CsClO_4 ^[36]、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ^[60]、 Li_2S_6 ^[61]、 Li_2S ^[62]、 Li_3PS_4 ^[63]、 SnF_2 ^[37]、 CuF_2 ^[64]、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[65]、 LiNO_3 ^[66]、 I_2 ^[67]、 LiI ^[68]) 的引入不仅可以增强 PEO 基电解质的离子导电性, 还能提高其界面稳定性。例如, Wang 等^[38]通过引入强 Lewis 酸性的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} , 在降低 PEO 中醚氧与 Li^+ 的配位强度的同时, 削弱了其对高电压下高价镍的溶解能力(见图 7a)。此外, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 以及更多的阴离子参与的配位结构显示出更高的 HOMO 能量, 并且形成了富含无机物的界面。因此, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 配位的电解质(PEO-Mg-Al-LiTFSI) 具有高电化学氧化稳定电位(>5 V) (见图 7b) 和良好的离子导电性(室温下为 $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)。使用改性电解质, 4.8 V 级全固态电池实现了 300 圈循环, 能量密度超过 $586 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的软包电池也展现出良好的循环稳定性。此外, 电解质膜的工业化生产

展示了这一策略在工程应用方面的巨大潜力(见图 7c~图 7f)。然而, 无机添加剂的引入可能会增加体系的复杂性, 并对电解质膜的均匀性提出更高要求。因此, 这种策略需要在提高离子电导率与保持材料稳定性之间找到最佳平衡。

有机添加剂可以通过改变聚合物的微观结构、增强锂离子的迁移率、钝化正极或负极与电解质的界面等方式来提高聚合物电解质的性能。Mai 等^[39]使用 5%(质量分数)15-冠醚-5 增塑 PEO。15-冠醚-5 有效地破坏了 PEO 基体的结晶区域, 减弱了 Li^+ -EO 配位, 从而提高了电解质的离子电导率(室温下 $1.22 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。并且 15-冠醚-5 与阴离子间存在静电排斥, 导致阴离子大量进入 Li^+ 溶剂化鞘, 形成富阴离子的配位结构, 促进阴离子分解形成富含无机物的 SEI 层, 实现锂的均匀沉积(见图 8a)。对称电池可稳定工作 4360 h, $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池在 2 C 倍率下循环 700 次后容量保持率为 97.18%, $\text{Li}/\text{NCM811}$ 电池在循环 300 次后容量保持率为 83.17%。

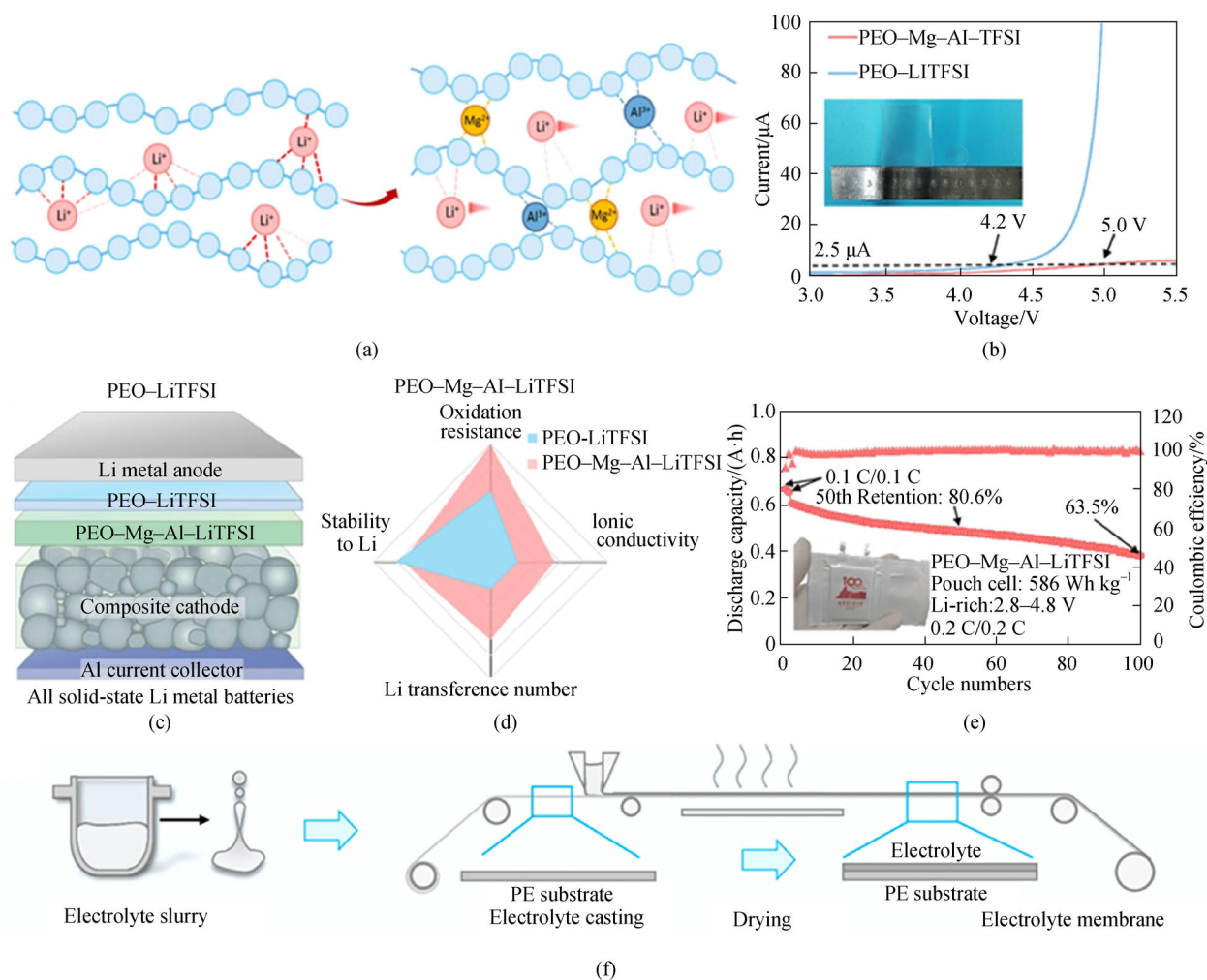


图 7 (a) Lewis-酸添加剂功能示意图; (b) PEO-LiTFSI 和 PEO-Mg-Al-LiTFSI 电解质的 LSV 曲线, 阈值电流为 $2.5 \mu\text{A}$; (c) PEO-Mg-Al-LiTFSI 电池的结构示意图; (d) PEO-LiTFSI 和 PEO-Mg-Al-LiTFSI 电解质性质比较图; (e) PEO-Mg-Al-LiTFSI 软包电池的循环性能; (f) PEO-Mg-Al-LiTFSI 膜的制造过程示意图^[38]

Fig. 7 (a) Schematic of the function of Lewis-acid additives; (b) LSV curve of PEO-LiTFSI and PEO-Mg-Al-LiTFSI electrolytes, with the threshold current of $2.5 \mu\text{A}$; (c) Schematic of the structure of PEO-Mg-Al-LiTFSI batteries; (d) Comparison of the properties of PEO-LiTFSI and PEO-Mg-Al-LiTFSI electrolytes; (e) Cycling performance of PEO-Mg-Al-LiTFSI pouch cells; (f) Schematic of the manufacturing process of PEO-Mg-Al-LiTFSI membranes^[38]

类似地, 不与 Li^+ 发生配位作用的含氟醚稀释剂也被用于提高电解质的离子迁移率。Zhao 等^[40]用非溶剂小分子四氟乙基-四氟丙基醚(TTE)来调控链的结构, 降低 PEO 分子链缠结程度, 显著提升了离子传输路径的灵活性和有效性。此外, TTE 还可以减弱 PEO 链中 $(\text{EO})_n\text{-Li}^+$ 的紧密配位结构, 使锂离子迁移更高效(图 8b)。然而, 由于 TTE 本身不参与锂离子的溶剂化壳, 这种策略需要在添加剂用量与电解质形态之间寻找平衡。相比液态小分子, 固态有机小分子添加剂具有更高的安全性和结构稳定性。例如, Liu 等^[69]通过引入 1,4-二碘四氟苯(1,4-DITFB)来调控锂离子的溶剂化鞘层。1,4-DITFB 与 PEO 的分子间卤键的

作用可以减弱 PEO 对 Li^+ 的溶剂化能力, “弱溶剂化”结构释放了配位的锂离子, 显著提高了离子电导率 ($1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C) 和锂离子迁移数 (0.35 ± 0.04)。此外, 类似于液体电解质中弱溶剂化的效果, “弱溶剂化”结构促进了富含无机物(特别是 Li_2O)的 SEI 层的形成, 显著降低了界面阻抗并提高了稳定性, 使得全固态锂金属电池在室温下展现出优异的循环稳定性, 甚至在低至 10°C 也能稳定充放电。

将无机填料分散在聚合物基体中制备复合电解质(CPEs)引起人们极大兴趣, 根据是否能传输锂离子, 将无机填料分为惰性填料和活性填料, 两者在机制和应用上表现出显著差异。

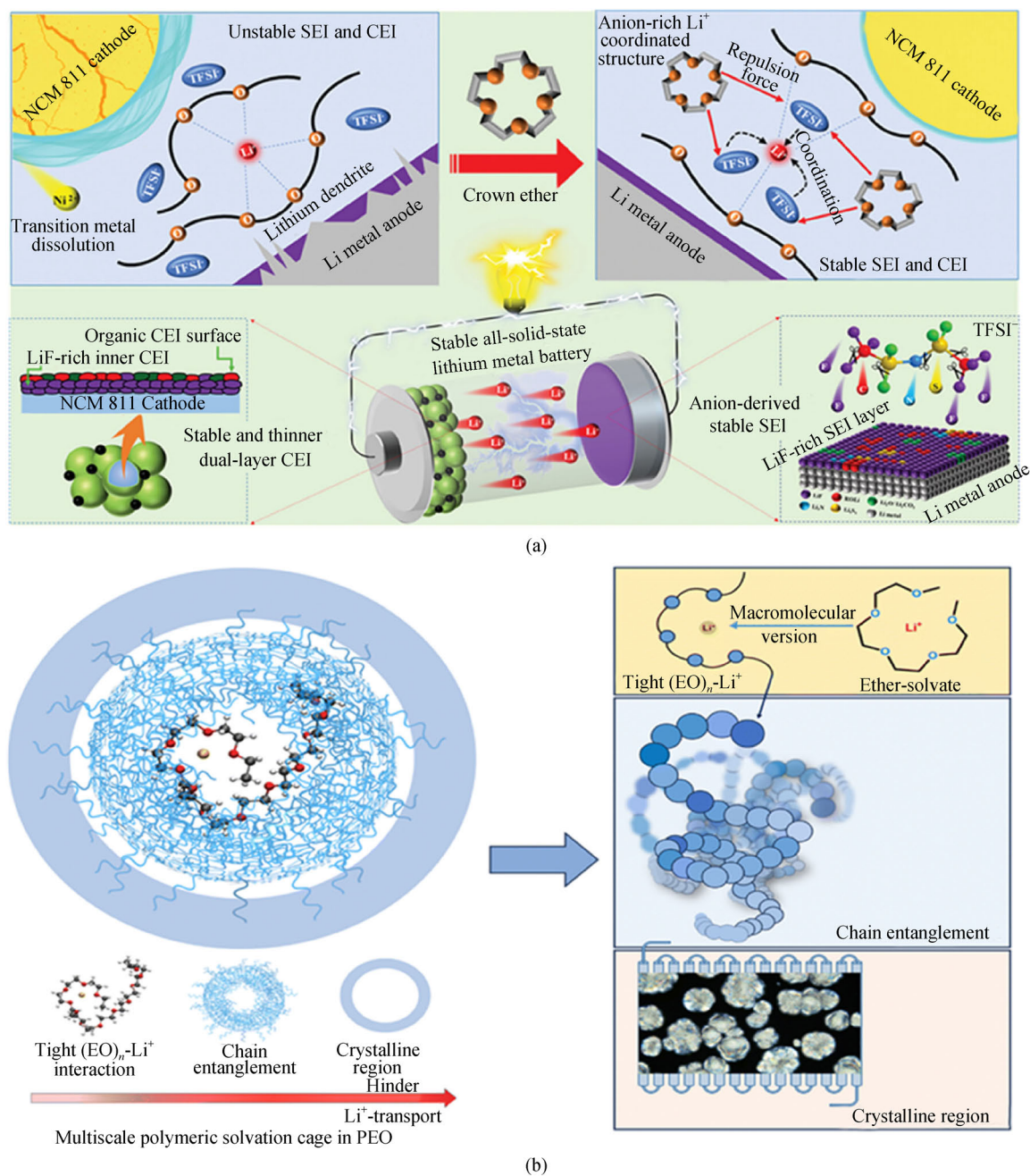


图 8 (a) 15-冠醚-5 诱导富阴离子 Li^+ 配位结构的分子拥挤策略示意图, 用于 ASSLBMs 中稳定的电极/电解质界面^[39]; (b) PEO 中的多尺度聚合物溶剂化笼^[40]

Fig. 8 (a) Schematic diagrams of molecule crowding strategy based on 15-crown-5 inducing the anion-rich Li^+ coordinated structure for stable electrode/electrolytes interfaces in ASSLBMs^[39]; (b) Multi-scale polymeric solvation cage in PEO^[40]

惰性填料如 TiO_2 ^[70]、 Fe_3O_4 ^[71]、 Al_2O_3 ^[72]、 SiO_2 ^[73] 等, 通常被用于提高 PEO 基 SPEs 的离子电导率和机械性能。其主要作用机制是通过降低聚合物结晶度^[74]和表面 Lewis 酸碱调控分子间相互作用^[75]来提高电解质的离子传输能力。例如, Cui 等^[41]在聚合物电解质中原位合成的单分散超细二氧化硅(MUSiO_2)陶瓷颗粒的加入不仅降低了 PEO 的结晶度, 还增加

了 LiClO_4 的解离度, 使离子电导率在 60 °C 时提高到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, EW 扩大到 5.5 V。然而, 填料分散不均或过量添加可能导致填料团聚, 从而阻碍离子传输。因此, 对填料表面进行改性, 如引入功能化基团或涂覆界面材料是研究的热点。Wang 等^[42]发现 $\text{Al}(\text{EtO})_3$ 纳米线可直接催化单体聚合成 PEO(见图 9a)。 $\text{Al}(\text{EtO})_3/\text{PEO}$ 界面的紧密化学键将

PEO 基体分割成纳米级网状单元。网状 PEO 基体有利于 Li^+ 的快速传输和均匀沉积。相比惰性填料, 活性填料如 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)^[76]、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[45]、LGPS 等^[44]具有自身的锂离子导电能力, 因而展现出更高的应用潜力。对于 PEO/导电陶瓷基 CSEs, 随二者含量比增大有三种离子传输机制(见图

9b)^[77]: 低陶瓷含量比下, Li^+ 传导路径主要发生在 PEO 相中, 陶瓷填料有助于抑制 PEO 链的结晶。增大陶瓷含量, Li^+ 传导路径除在 PEO 相中, 也在 PEO/陶瓷界面处传导。当 CSEs 中导电陶瓷占主体时, 陶瓷除了类似作为填料抑制 PEO 相的结晶外, 还在陶瓷基体相和界面上提供了连续的 Li^+ 传输通道。

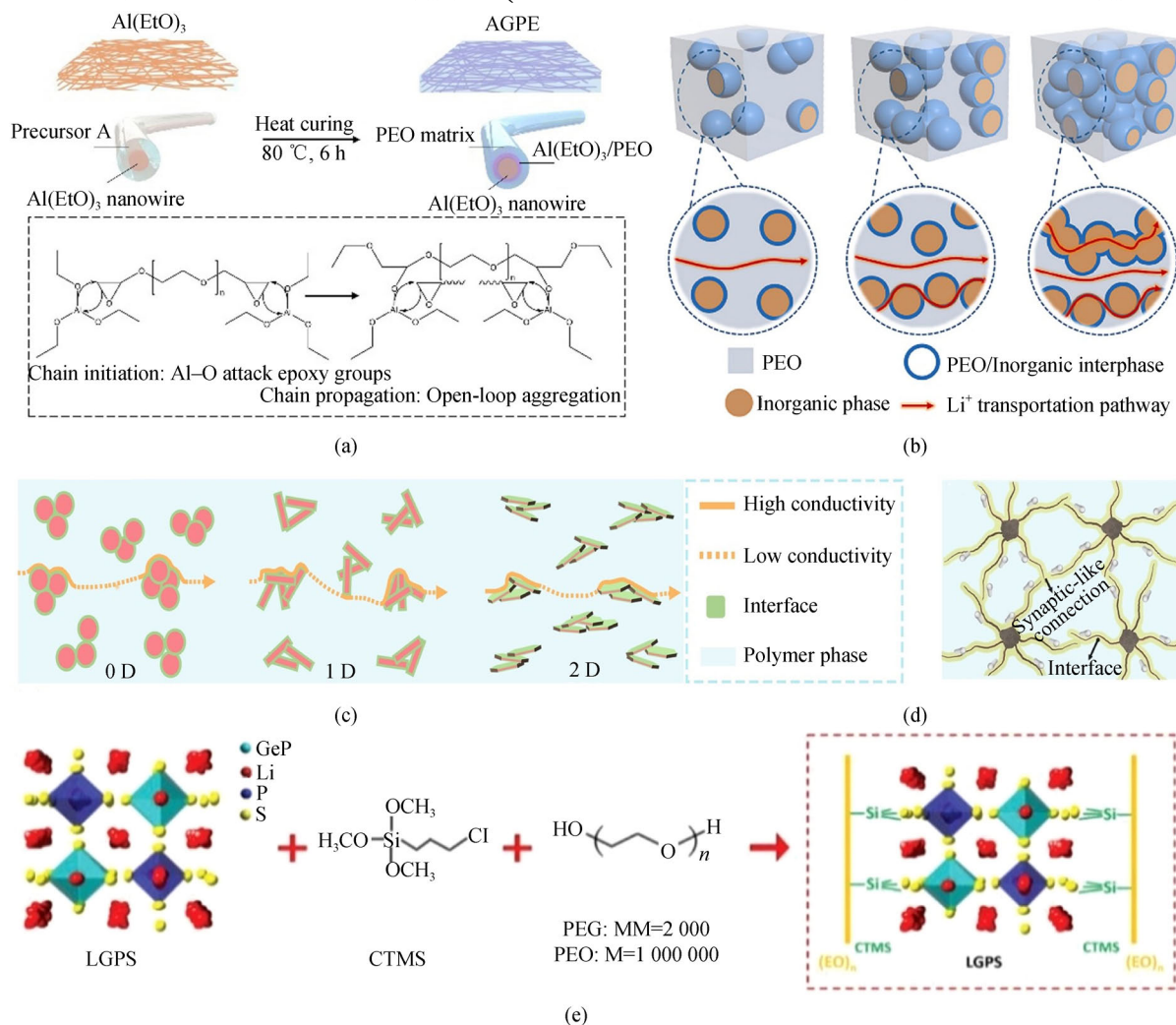


图 9 (a) AGPE 反应机理示意图^[42]; (b) Li^+ 传输路径示意图^[77]; (c) 含有 0D、1D 和 2D 填料的 CSEs 中的 Li^+ 传输示意图^[43]; (d) SNFs@MMT120 神经元状纳米填料与 PEO 基质之间的长距离连续界面和突触连接示意图^[43]; (e) HSE 结构示意图^[44]
Fig. 9 (a) Schematic diagram of the reaction mechanism of AGPE^[42]; (b) Schematic illustration of the Li^+ conduction pathways^[77]; (c) Schematic illustration of Li^+ transport in CSEs with 0D, 1D and 2D fillers^[43]; (d) Schematic illustration of long-distance continuous interfaces between the SNFs@MMT120 neuron-like nanofillers and the PEO matrix and synaptic-like connections^[43]; (e) Schematic illustration of the as prepared HSE structure^[44]

由于纳米颗粒的表面能很高, 易团聚, 阻碍与聚合物基体的均匀混合。研究表明, 无机填料的几何形貌直接影响其在 PEO 基质中的分散性和锂离子传导性, 如零维(0D)纳米粒子^[78]、一维(1D)(纳米线^[79]、纳米管^[80])、二维(2D)纳米片^[43]和三维(3D)骨架^[81]。调控填料形貌不仅能减少填料的团聚, 还能为 Li^+ 的运输提供连续的通道。例如, Zhang 等^[43]通过将硅纳米丝可控地接枝到蒙脱石纳米片上合成

了神经元状超疏水纳米填料, 独特的神经元样结构和由此产生的突触式连接在 PEO 基 CSEs 中建立了许多不同方向的长距离连续通道(见图 9c~图 9d), 显著提高 PEO 基 CSEs 的离子电导率(见 $4.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C)、 Li^+ 迁移数(0.63)、氧化稳定性(5.3 V)和机械性能。

填料与聚合物基体的界面相容性是限制其性能提升的关键问题。由于无机填料和聚合物的热膨胀

系数及化学性质差异较大, 界面处容易出现微裂纹或空隙, 导致离子传输效率下降。为解决这一问题, 近年来的研究集中于通过表面修饰或界面工程来增强两者的结合强度。例如, 通过化学键合作用将 LLZO 颗粒表面引入具有亲和性的有机基团^[82], 可以有效减少界面阻抗, 并提升 CSEs 的稳定性和导电性能。Zhang 等^[44]通过原位偶联反应的方法, 以(3-氯丙基)三甲氧基硅烷为桥联剂, 将无机固态电解质 LGPS 与 PEO 通过化学键结合, 制备出的 PEO-PEG-3LGPS 具有高离子电导率($9.83 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和较高 t_{Li^+} (0.68) (见图 9e)。

与无机填料相比, 聚合物可以在微观上更好地

与 PEO 共混, 从而增加 PEO 基 SPEs 的无定形性, 提高离子电导率。例如, Yang 等^[46]将刚性的聚对苯二酰苯并噁唑(PBO)纳米纤维与 PEO 复合, 在室温和高温下同时提高了 SPEs 的离子电导率($6.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 60°C)和机械强度(74.4 MPa)(见图 10a 和图 10b)。Madsen 等^[47]将锂盐和聚乙二醇二甲醚的液体混合物与仅含 8% 的聚(2,2'-二磺酰基-4,4'-联苯胺对苯二甲酰)(PBDT)固定在一起, 实现了离子电导率和界面稳定性的平衡(见图 10c)。类似地, Wang 等^[83]发现锂离子与具有致密电负性官能团的聚阴离子 PBDT 之间自组装的离子纳米团簇可促进锂的均匀沉积, 同时实现了比 PEO 型电解质低 $10^2 \sim 10^3$

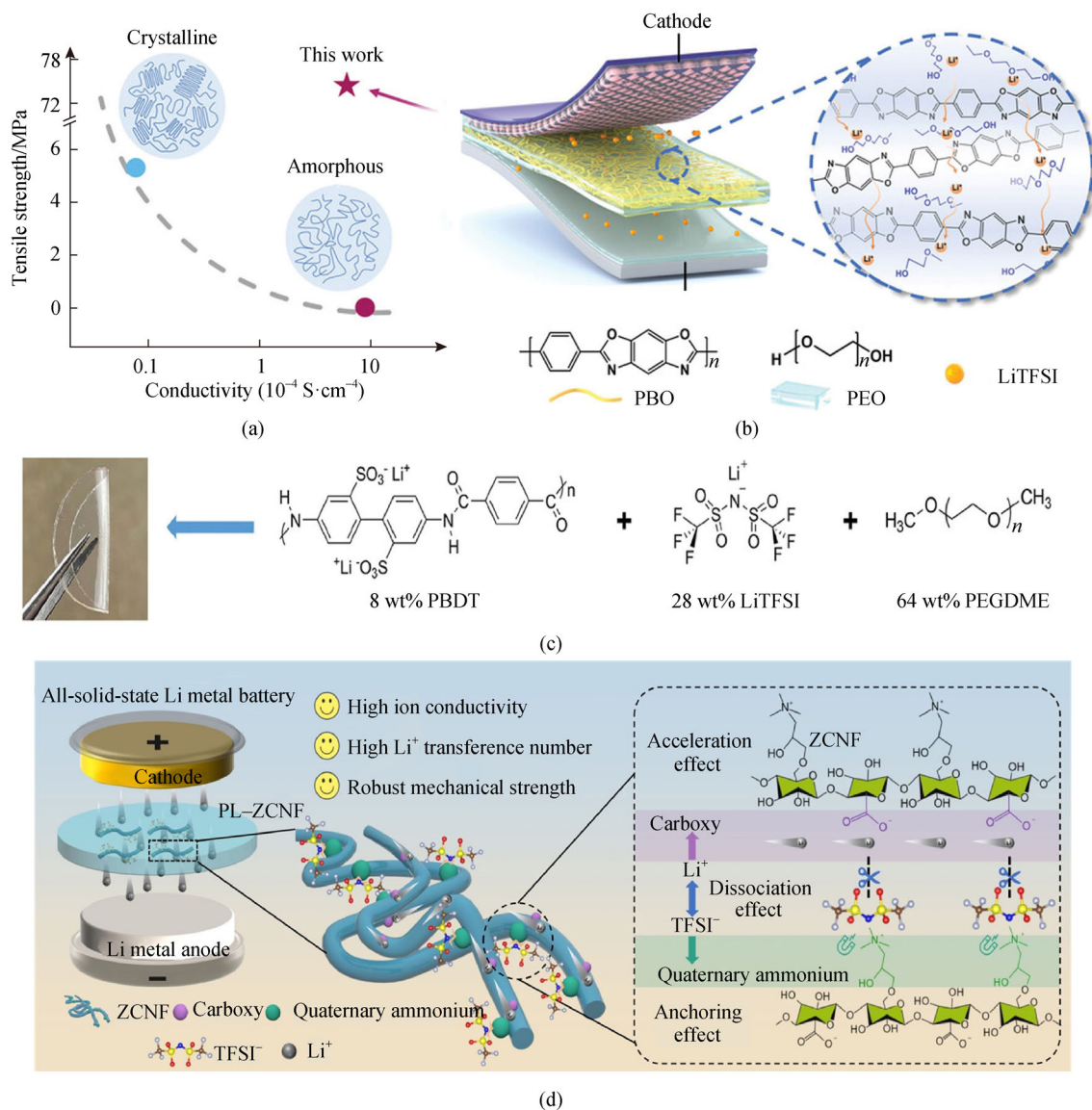


图 10 (a) PEO 基 SPEs 的机械强度和离子电导率之间的关系^[46]; (b) PBO/PEO 复合 SPEs 的结构以及 PBO 和 PEO 的结构式^[46]; (c) PBDT、LiTFSI、PEGDME 的化学结构^[47]; (d) ZCNF 在 PEO 基全固态电池中的多种功能示意图^[48]

Fig. 10 (a) Relationship between the mechanical strength and ionic conductivity of PEO-based SPEs^[46]; (b) Structure of the PBO/PEO composite SPEs and the molecular formulas of PBO and PEO^[46]; (c) Chemical structures of PBDT, LiTFSI, PEGDME; (d) Schematic illustration showing the multiple functions of ZCNF for PEO-based SSEs in an all-solid-state battery^[48]

倍的界面电荷转移电阻,并在界面上实现了出色的锂枝晶抑制作用。Cheng 等^[48]采用一种简单环保的水溶液浇筑成型法,将两性离子纳米纤维素(ZCNF)、LiTFSI 和 PEO 制成复合固态电解质 PL-ZCNF(见图 10d)。实验结果显示:ZCNF 的正电季铵盐基团能有效锚定 TFSI⁻,避免浓差极化并增加锂离子迁移数;而 ZCNF 的负电羧基及其一维结构可以为 Li⁺ 的传输提供额外的通道。此外,ZCNF“抗聚电解质”效应可保证其在电解质中均匀分布,抑制 PEO 结晶,从而促进锂离子的迁移。同时自身高强度的 ZCNF 可大幅提升固态电解质的机械性能。

单层的 SPEs 通常难以同时承受高压正极的氧化和锂金属负极的还原,双层或多层 SPEs 可能是一个很有前途的解决方案。为了扩宽 SPEs 体系的电压窗口,Zhou 等^[49]提出了双层聚合物电解质(DLPE)的概念。在该体系中,采用了高压稳定的聚

(N-甲基丙二酰胺,PMA)与正极接触和低电压稳定的 PEO 接触锂金属负极的方案。PMA 层避免 PEO 被氧化,从而 PEO 层隔离了 PMA 和锂负极之间的反应(见图 11a 和图 11b)。从而将 PEO 的初始氧化电压从 3.9 V 延长至 4.75 V,并实现了 Li/LCO(LiCoO₂) 电池循环寿命的明显提高。类似地,Li 等^[50]报道了一种 3 层结构的 PVDF(Polyvinylidene difluoride)/PEO/PVDF 聚合物电解质,能够满足固态锂离子电池中锂负极的长循环寿命要求和高压正极的抗氧化能力要求。在 PVDF@PEO 电解质和锂负极之间被证实原位形成了富含 LiF 的界面层,有利于循环稳定性的提升。PVDF@PEO 电解质能够在 4.4 V 的高充电截止电压下工作,可以与 LiCoO₂ 高压正极匹配,并实现稳定循环(见图 11c)。双层电解质虽然拓宽了电化学稳定窗口,但不可避免地增加电池的质量和界面电阻,导致电池能量密度降低。

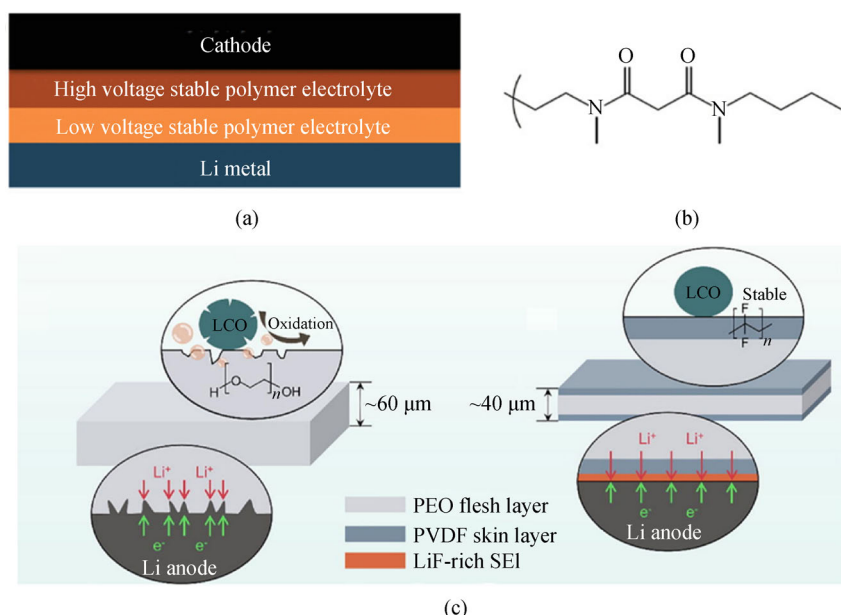


图 11 (a)全固态电池中 DLPSE 的堆叠模型及(b) PMA 的分子结构^[49]; (c) PEO 电解质面临的问题及使用 PVDF“表皮”改性 PEO 电解质性能示意图^[50]

Fig. 11 (a) Stacking model of DLPSE in an all-solid-state cell^[49]; (b) Molecular structure of PMA; (c) Problems faced by the PEO electrolyte, and the improved performance of the PEO electrolyte when modified with the PVDF “skin”^[50]

近年来,随着表征技术的进步,PEO 与不同高压正极界面失效的原因被深入研究,并开发了针对界面改性的方法。例如,Li 等^[84]采用原位微分电化学质谱(EMS)对研究 Li/PEO-LiTFSI/LiCoO₂ 电池中的产气行为进行研究。通过实验和理论计算表明,PEO 在高电压下 LiCoO₂ 的表面催化作用下氧化脱氢产生双三氟甲磺酰亚胺酸(HTFSI),HTFSI 不仅可以腐蚀 LiCoO₂ 颗粒导致其结构退化,而且会迁移至负极与锂金属发生反应导致 H₂ 的析出。使用 Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ (LATP)对 LiCoO₂ 表面进行包覆可

以减轻这种表面催化作用,并将电池工作电压扩展到 4.5 V 以上(见图 12a 和图 12b)。Lai 等^[51]揭示了 PEO 基电解质引起单晶 LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂(SC-NCM)结构退化的机理:1) SC-NCM 在高电压下的强氧化性加速了 PEO 的氧化,导致 SC-NCM 的自氧损失,进而形成岩盐相;2) PEO 氧化/脱水反应中形成的游离 H⁺ 与 TFSI⁻反应生成 HTFSI,HTFSI 会导致 SC-NCM 颗粒表面过渡金属离子的溶解。为应对此问题,研究者采用锂离子导体 Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃(LATP)涂层技术,以物理隔离的方式抑制高压下 PEO 的氧化,同

时为锂离子提供传输通道。LATP 涂层显著提升了电池循环寿命, 在 0.5 C 倍率下循环 100 次后容量保持率达 90.5%, 而未涂层的电极仅为 63.4%(见图

12c~图 12d)。然而, 这些方法可能由于涂层厚度不均或附着性差会导致界面电子传导性下降和持续的界面反应。

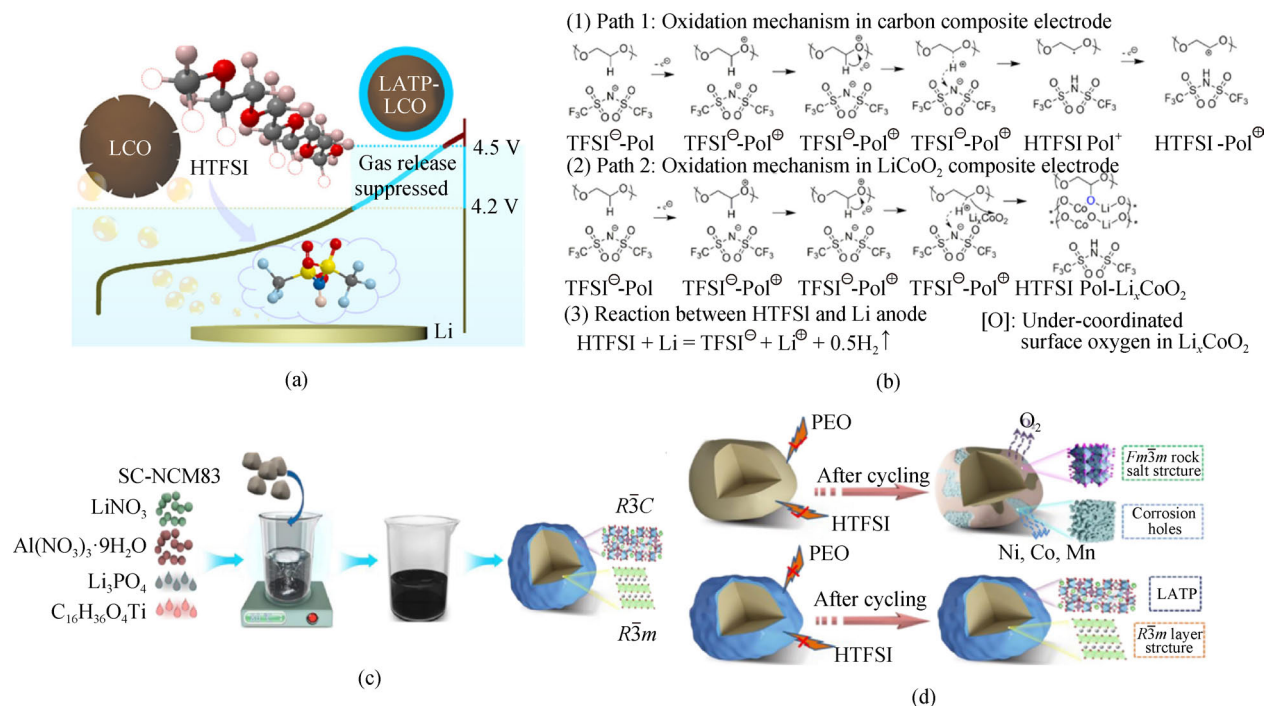


图 12 (a) Li/PEO-LiTFSI/LiCoO₂ 电池在 4.2 V 以上产气示意图^[84]; (b) PEO 基 SPEs 与惰性碳复合电极和 LiCoO₂ 复合电极耦合时 HTFSI 和 H₂ 的形成机制^[84]; (c) LATP@SC-NCM83 的合成过程示意图^[51]; (d) LATP 层对正极表面的保护作用示意图^[51]

Fig. 12 (a) Schematic of Li/PEO-LiTFSI/LiCoO₂ battery gas production above 4.2V^[84]; (b) Mechanism of HTFSI and H₂ formation in PEO-based SPEs coupled with inert carbon composite electrode and LiCoO₂ composite electrode^[84]; (c) Schematic diagram of the synthesis process of LATP@SC-NCM83; (d) Schematic illustration of the protective effect of LATP layer on the cathode surface^[51]

PEO 和电极间的高界面电阻也是实际应用的阻碍。Li 等^[52]通过在 PEO 电解质中原位聚合 2,2'-联噻吩, 在电极-电解质界面处形成了双离子-电子转移界面层。对于全固态 Li/PT-PEO-PT/LiFePO₄ 电池, 正极-电解质界面处形成的导电聚噻吩(PT)层, 使得界面电阻至少降低 7 倍, 并在循环 1000 圈后实现约 94% 的容量保持率, 在 2 C 倍率下循环也具有较低的极化电压。离子-电子混合导电层具有良好的界面稳定性, 同时与锂负极保持良好的相容性(图 13a~图 13b)。

1.2 聚-聚乙二醇甲基丙烯酸酯基聚合物电解质

聚(乙二醇)单甲醚甲基丙烯酸酯(PEGMEA)是 PEO 衍生物的重要代表, 其一端带有可聚合的甲基丙烯酸酯基团, 在合适条件下可以形成瓶刷状或交联网络状的聚-聚乙二醇甲基丙烯酸酯(pPEGMEA)。这种结构既能显著提高体系的柔性, 又为锂盐溶解提供了更理想的环境。在电场作用下, 极性酯基与锂离子发生动态配位解离过程, 从而改

善离子的迁移路径和输运效率。这使得 pPEGMEA 基电解质的室温离子电导率可超过 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相较于 PEO 基 SPEs 具有明显优势^[85]。尽管如此, pPEGMEA 仍存在显著不足, 例如室温离子导偏低, 成膜性较差等。为克服 pPEGMEA 在性能上的局限, 研究者们探索了以下几种改性策略:

1) 支撑体引入: 通过在 pPEGMEA 基电解质中引入高分子聚合物作支撑体, 可以显著增强薄膜的机械强度, 同时确保离子通道的连续性。例如, 以改性聚乙烯(PE)隔膜作为主体, pPEGMEA 和锂盐作为填充剂, 制备了超薄 SPEs (10 μm)^[86]。然而, 支撑体的过量使用可能导致离子传输受阻, 整体电导率降低。相较于 PE, 纤维素具有来源广泛、丰富的极性基团、良好的化学稳定性和高柔韧性等特点, 在用作 SPEs 支撑体方面潜力巨大^[87]。例如, Wu 等^[88]报道了一种具有硬纳米纤维主链和软功能聚合物侧链的新型超结构聚合物刷 BC-g-PLiSTFSI-b-PEGM, 其可以很好地平衡准固态聚合物电解质的

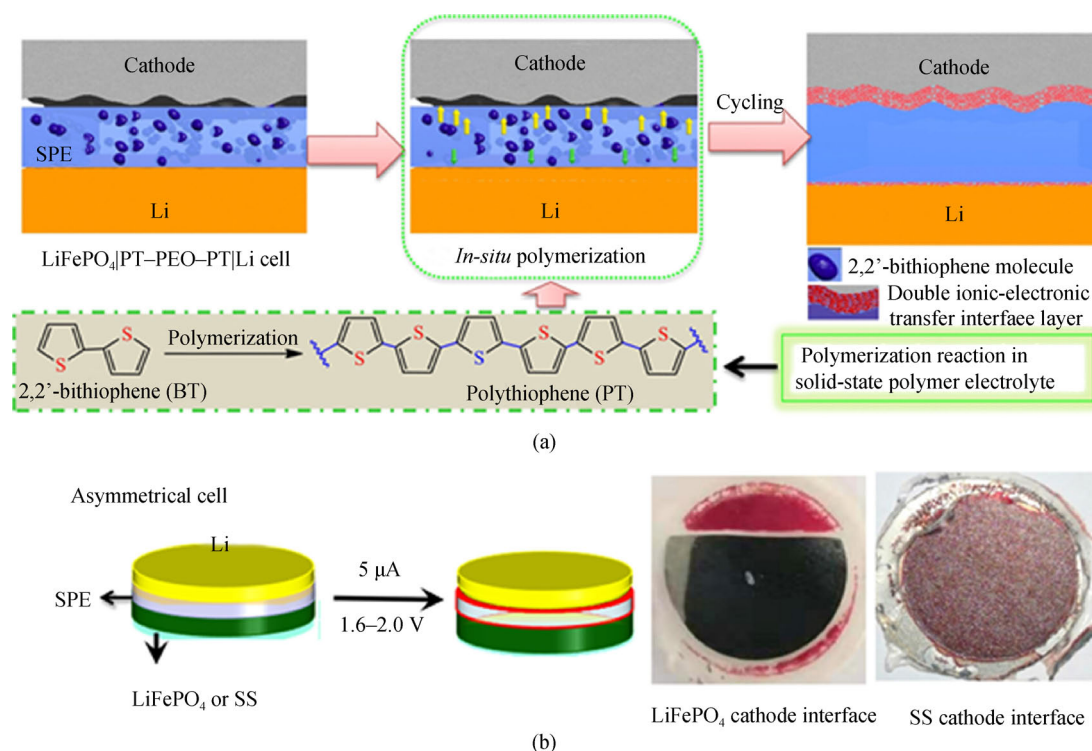


图 13 (a)在 Li/PTPEO-PT/LiFePO₄ 电池中建立双离子-电子转移界面层的示意图; (b)电化学聚合方法示意图, 以及电池拆卸后, 在 LiFePO₄ 或不锈钢(SS)正极与电解质之间的界面上形成的 PT^[52]

Fig. 13 (a) Schematic diagram of the establishment of a dual ion-electron transfer interfacial layer in a LiFePO₄|PTPEO-PT|Li cell; (b) Electrochemical polymerization method for cell configuration and the PT formed at the interface between the LiFePO₄ or stainless steels(SS) positive electrode and the electrolyte after battery disassembly^[52]

机械强度和离子电导率(见图 14a)。由此获得的单离子导电准固态聚合物刷电解质(SLIC-QSPBEs)具有超薄的膜厚度(10 μm)、纳米纤维骨架增强的多孔纳米网络(杨氏模量=1.9 GPa)和单离子导电特性。SLIC-QSPBE 在 Li/Li 对称电池中能够以 1 mA·cm⁻² 的电流密度实现长期(超过 3300 h)可逆和稳定的锂沉积和剥离。

2) 共聚策略: 通过与其他单体的共聚反应, 调控聚合物的结构和性能。例如, 引入高极性或柔性单体共聚可以同时改善 pPEGMEA 的锂盐溶解能力和成膜性^[89]。Meng 等^[90]探讨了侧链含氟(-F)和氰基(-CN)的丙烯酸酯与 PEGMEA 无规共聚的影响。发现含氟聚醚电解质(DF-SPEs)和含氰聚醚电解质(AN-SPEs)分别属于弱溶剂化聚醚电解质(WSPEs)和强溶剂化聚醚电解质(SSPEs)(见图 14b)。DF-SPEs 的弱溶剂化特性促进了氟化链段和阴离子的分解, 从而有助于形成稳定的富 LiF 的 SEI, 但其电导率却有所降低。相反, AN-SPEs 的强溶剂化特性促进了锂盐的溶剂化, 并加速了电极/电解质界面处的 Li⁺去溶剂化过程, 从而降低了电极反应的过电位, 但对 SEI 的组成影响不

显著。-F 和 -CN 基团均能有效保护 EO 链段, 提高电解质的高压稳定性, 但引入比例和空间结构需仔细考虑。

3) 交联策略: 交联网络的构建是提升 pPEGMEA 机械性能的关键途径之一。通过化学或物理交联, 可以显著降低聚合物体系的流动性, 从而改善其成膜能力。通过引入多官能团交联剂, 可以在体系中构建高交联密度网络, 有效提升机械强度和电解质的抗变形能力。然而, 交联度的过高可能导致离子通道的阻塞和降低电导率的降低, 因此, 在交联过程中需关注结构的均衡性设计。例如, Yang 等^[91]开发了一种用于锂金属电池的新型无隔膜 2 步聚合策略, 在保持离子电导率的同时改善了电池界面性能(见图 15a~图 15c)。由此获得的两步聚合固态电解质(DC-SPEs)在室温下具有高离子电导率(0.3 mS·cm⁻¹)和宽电化学窗口(>4.5 V)。DC-SPE 改善的界面性能有利于 Li/Li 对称电池中锂离子更加均匀地沉积(在 0.2 mA·cm⁻² 条件下循环超过 700 h)。以磷酸铁锂为正极的全固态锂金属电池在 40 °C 条件下以 1 C 电流密度可以循环 900 次, 体现了优越的循环稳定性。

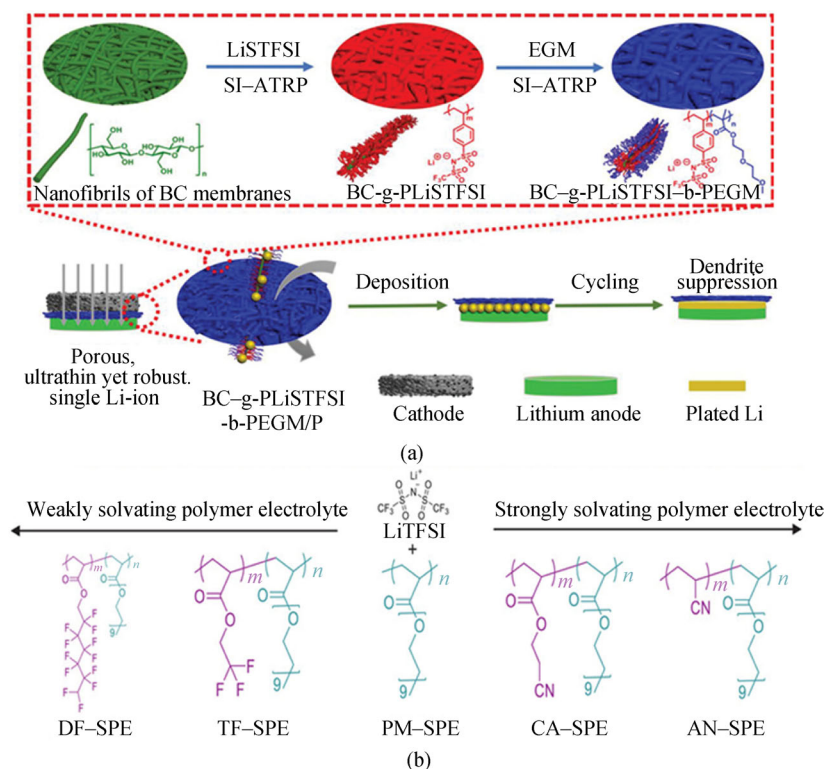


图 14 (a)单离子导电准固态聚合物刷状电解质 BC-g-PLiSTFSI-b-PEGM/P 的制备流程^[88]; (b)共聚电解质的分子结构^[90]

Fig. 14 (a) Preparation process of single lithium-ion conducting quasi-solid polymer brush electrolyte BC-g-PLiSTFSI-b-PEGM/P^[88]; (b) Molecular structures of copolymer electrolytes^[90]

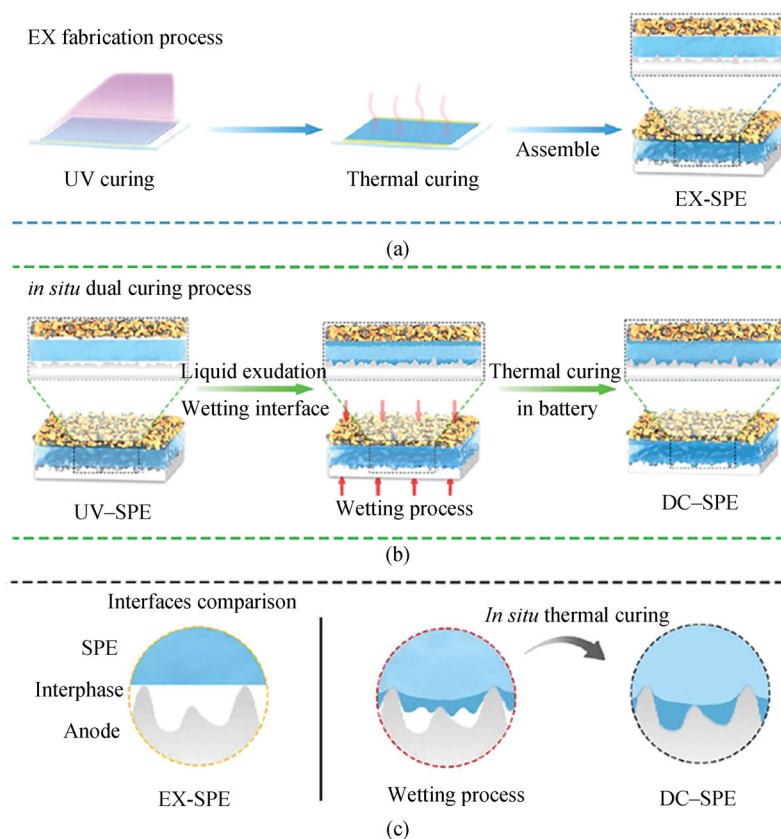


图 15 (a)传统非原位制造工艺的示意图; (b)原位双重固化制造工艺的示意图; (c) EX-SPE 和 DC-SPE 的界面比较^[91]

Fig. 15 (a) Schematic illustration of the traditional *ex situ* fabrication process; (b) Schematic illustration of the *in situ* dual curing fabrication process; (c) Interfaces comparison of the EX-SPE and DC-SPE^[91]

4) 复合策略: 将 pPEGMEA 与无机纳米材料(如锂离子导电陶瓷^[92]、 SiO_2 ^[93]、 Al_2O_3 ^[94]、氮化硼^[95]、POSS^[96])复合, 可以进一步增强其机械强度和离子导电性。通过无机纳米颗粒的均匀分散, 复合材料既可以形成连续的离子通道, 也能有效抑制锂枝晶的生长。但复合材料体系的稳定性和均匀性在实际应用中仍需优化。例如, Wu 等^[97]以 PEGMA 为单体, LAGP 为无机填料, 在 50 μm 锂箔上原位热引发自由基聚合, 制备了 pPEGMA-LAGP-Lithium 一体化结构(见图 16a~图 16c)。PEGMA-LAGP 复合固态电解质厚度仅为 8.5 μm , 室温离子电导率可达 $2.37 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 锂离子迁移数(t_{Li^+})高达 0.87, 且兼具“刚柔并济”的机械性能, 可协同抑制锂枝晶和稳定界面。此外, 锂箔表面原位聚

合复合固态电解质有效增强了锂的空气稳定性, 在空气环境下组装的固态 Li//LiFePO₄ 和 Li//LiCoO₂ 全电池具有高可逆放电比容量、高库伦效率和长循环稳定性。尽管与无机物复合显著提高了离子电导率, 但仍难以满足实际应用的需求。加入固态塑化剂丁二腈(SN)或许可以极大地提高离子电导率^[98]。例如, Liu 等^[99]设计了一种由 SN 和 PEGMEA 组成的新型共晶聚合物电解质(见图 16d~图 16f)。SN 和 PEGMEA 之间的相互作用促进了二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)盐的解离, 增加了游离 Li^+ 的浓度, 降低了锂离子迁移的能垒。优化设计的聚合物共晶电解质在 30 $^{\circ}\text{C}$ 展现出 $1.30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高离子电导率。LiDFOB 作为锂盐有效提升了电解质与电极间的界面稳定性。

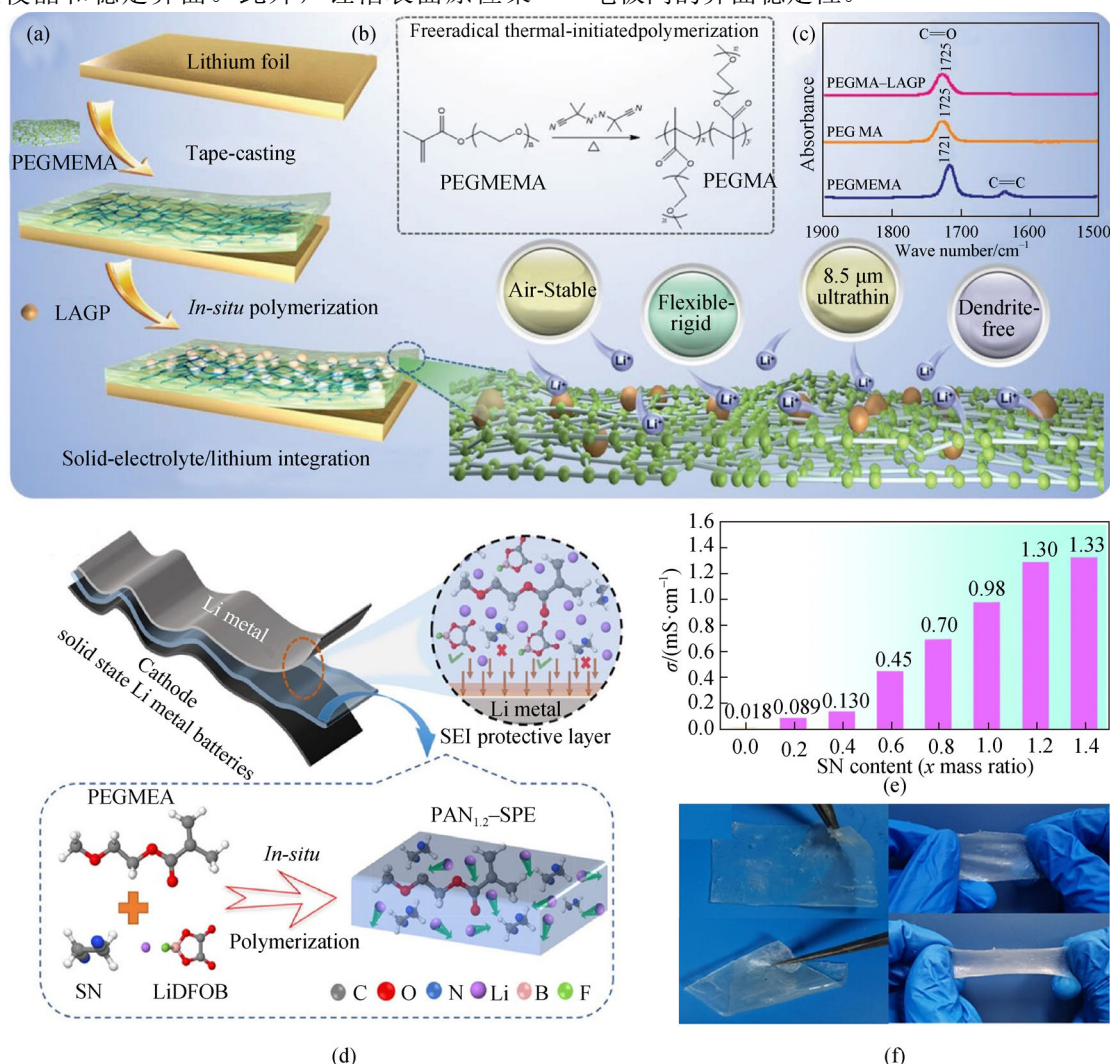


图 16 (a) PEGMA-LAGP-Lithium 的原位合成示意图^[97]; (b) 通过自由基热引发聚合合成 PEGMA 的示意图^[97]; (c) PEGMEA 单体、PEGMA 和 PEGMA-LAGP 复合固态电解质的 FTIR 光谱^[97]; (d) PEGMEA1-SNx-SPE 的结构示意图^[99]; (e) 30 $^{\circ}\text{C}$ 时 PEGMEA1-SNx-SPE 的离子电导率^[99]; (f) 制备的 PAN_{1.2}-SPE 膜的照片^[99]

Fig. 16 (a) Scheme of the synthetic process for *in situ* formation of PEGMA-LAGP-lithium^[97]; (b) Synthetic scheme of PEGMA through free radical thermally initiated polymerization^[97]; (c) FTIR spectra of PEGMEA monomer, PEGMA, and PEGMA-LAGP integration^[97]; (d) Schematic representation of the structure for the PEGMEA1-SNx-SPE^[99]; (e) Ionic conductivity of PEGMEA1-SNx-SPE at 30 $^{\circ}\text{C}$ ^[99]; (f) Photographs of the prepared PAN_{1.2}-SPE membrane^[99]

1.3 聚二氧环戊烷基聚合物电解质

PDOL 是由 1,3-二氧戊环(DOL)单体通过聚合物化反应得到的。与传统的 PEO 聚合物电解质相比, PDOL 的极性氧原子含量更高, 可以为 Li^+ 迁移提供丰富的配位位点, 其室温离子电导率普遍优于 PEO。此外, PDOL 主要通过 DOL 的原位聚合制备, 这一方法能显著改善电解质与电极间的界面接触, 避免固体电解质与电极间产生的孔隙及离子扩散问题。

PDOL 的聚合主要包括 3 种机制: 电化学聚合、亲电聚合和亲核聚合^[100]。电化学聚合通过施加电流触发 DOL 的开环聚合反应, 适合原位制备场景。这种方法的主要优势在于无需复杂的外部催化剂体系, 有助于简化工艺。然而, 其局限性在于对电流

密度和反应条件的严格控制, 否则可能出现聚合不完全或副反应的问题。亲电聚合通常以 Lewis 酸或质子酸为催化剂, 通过捕获 DOL 环上氧原子的电子进行开环聚合, 这种方法的优势在于催化剂选择的灵活性, 例如锂盐、铝盐或其他酸化材料的应用^[101–102] (见图 17a~图 17b); 但其催化体系容易受到杂质的干扰, 导致催化效率下降。亲核聚合则通过孤对电子的氧原子进攻 DOL 环中碳原子引发链式反应, 具有较高的反应效率。然而, 过强的反应条件可能引发链终止反应, 降低聚合效率。因此, 如何根据具体应用场景选择合适的聚合机制, 以及如何优化工艺以提升效率和产品均一性, 是现阶段的重要研究方向。

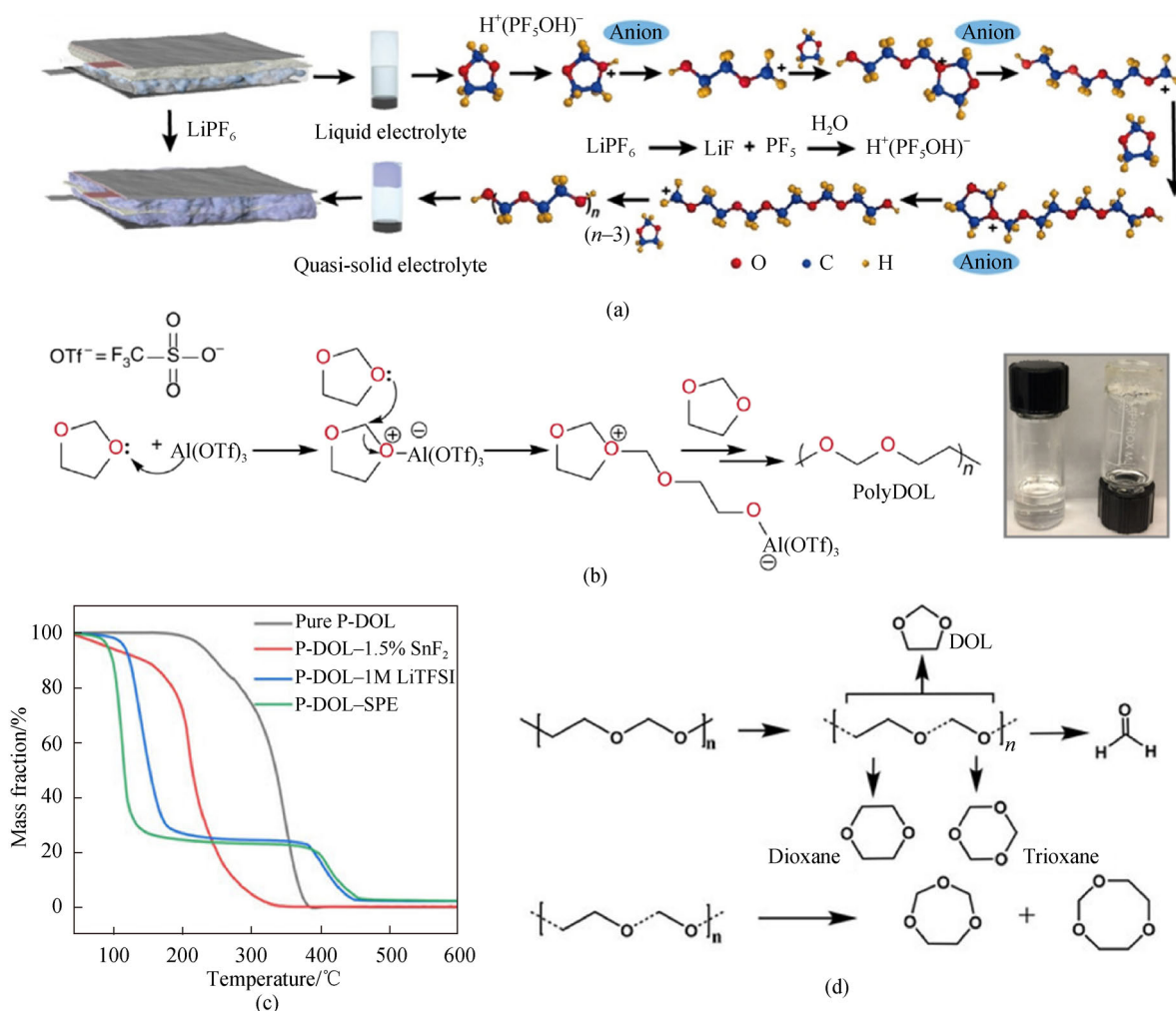


图 17 (a) LiPF_6 引发 DOL 聚合的模型示意图^[101]; (b) $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 引发 DOL 聚合的反应机理示意图, 及 DOL 电解质聚合前后的照片^[102]; (c) P-DOL-SPE 的 DSC 曲线^[103]; (d) 纯 P-DOL(不含任何 SnF_2 或 LiTFSI)、P-DOL-1.5% SnF_2 (含 1.5% SnF_2 但不含 LiTFSI)、P-DOL-1 mol/L LiTFSI (含 1 M LiTFSI 但不含 SnF_2)和 P-DOL-SPE(含 1.5% SnF_2 和 1 mol/L 的 LiTFSI)的 TGA 曲线^[103]

Fig. 17 (a) Schematic model of the polymerization mechanism of DOL induced by LiPF_6 ^[101]; (b) Schematic reaction mechanism of $\text{Al}(\text{OTf})_3$ -initiated DOL polymerization, and photographs of DOL electrolytes before and after polymerization^[102]; (c) Proposed decomposition and recoupling routes of P-DOL^[103]; (d) TGA curves of pure P-DOL (without any SnF_2 or LiTFSI), P-DOL-1.5% SnF_2 (with 1.5% (in mass) SnF_2 but without LiTFSI), P-DOL-1 mol/L LiTFSI (with 1 mol/L LiTFSI but without any SnF_2), and P-DOL-SPE (with 1.5% SnF_2 and 1 mol/L LiTFSI)^[103]

尽管 PDOL 表现出色, 但其在实际应用中仍面临机械强度、离子电导率、电化学窗口和安全性等方面的局限。Zhou 等^[103]发现在催化剂或锂盐作用下 PDOL 基电解质存在聚合-解聚动态平衡, 当温度升高和压力降低时, 平衡向右移动, 生成大量的甲醛和一些低沸点环氧化物, 导致电池失效和安全事故的发生(见图 17c 和图 17d)。因此, P-DOL 基 SPEs 的热稳定性问题需重点关注。针对这些问题, 研究人员提出了交联、塑化剂、无机填料复合、添

加剂和单体优化等策略。

1) 交联。Huang 等^[104]将 1,3-二氧戊环与 1,3,5-三缩水甘油异氰尿酸酯(TGIC)共聚, 提高了 DOL 的聚合程度和热稳定性, 其独特的成碳机制有利于提高电解质阻燃性能, 降低了电池起火的风险。同时, TGIC 衍生的富含无机物的 SEI 会抑制界面副反应, 促进锂的均匀沉积。因此, 所设计的固态电解质具有高热稳定性与不易燃性, 并在极高温(130 °C)也展示出了优异的电化学性能(见图 18a~图

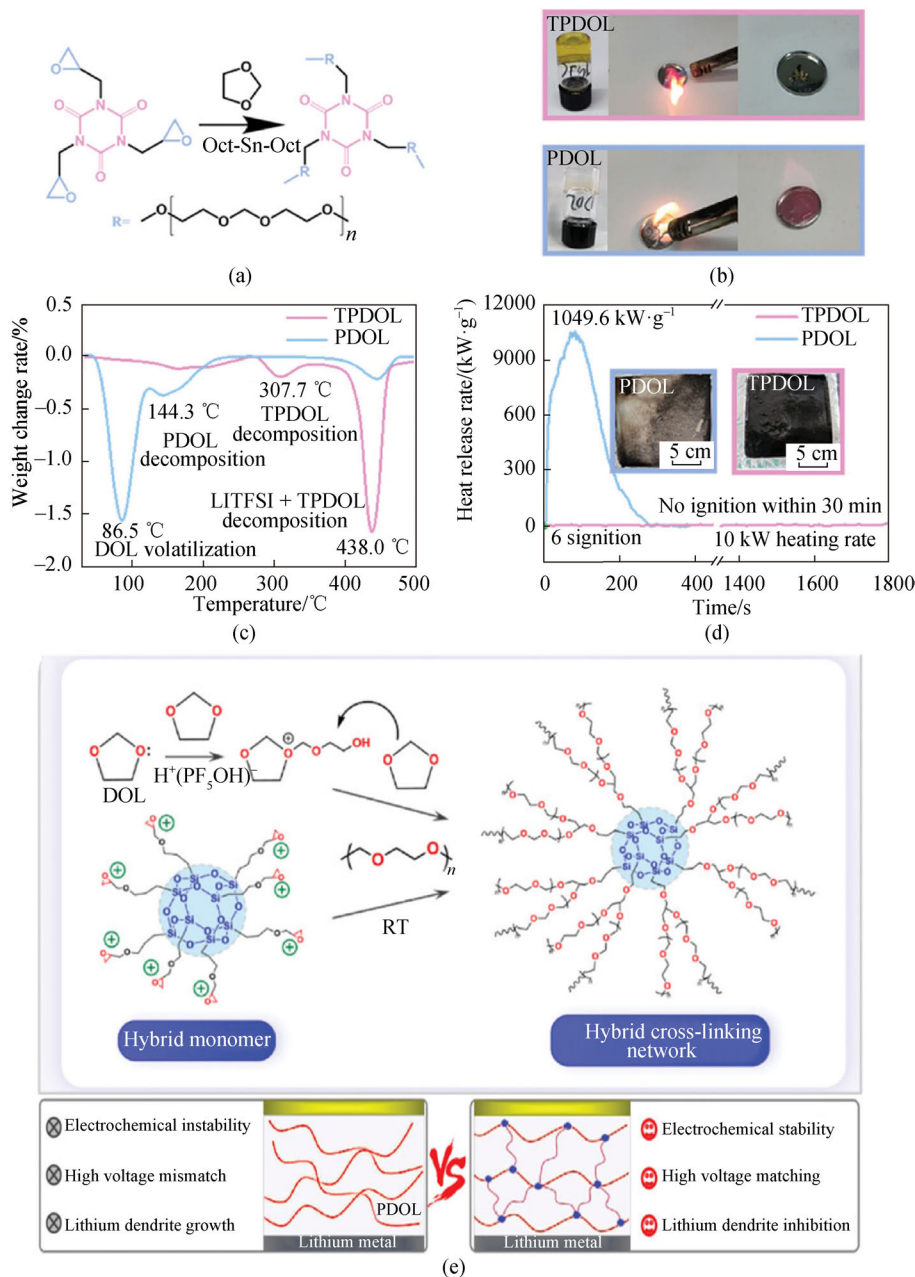


图 18 (a) TPDOL 电解质的聚合过程; (b) TPDOL 和 PDOL 电解质的光学图像和点火测试; 热稳定性评估, 包括 (c) TG-DTA(thermogravimetric-differential thermal analysis)测试, (d) TPDOL 和 PDOL 电解质的锥形量热仪测试; (e) HCPE 聚合过程示意图^[105]

Fig. 18 (a) Polymerization process of TPDOL electrolyte; (b) Optical images and ignition tests of TPDOL and PDOL electrolytes; Thermal stability evaluation including (c) TG-DTA tests, (d) Cone calorimeter(CONE) tests of TPDOL and PDOL electrolytes^[104]; (e) Schematic diagram showing the polymerization process of HCPEs^[105]

18d)。Zhu 等^[105]通过 DOL 和缩水甘油醚氧丙基笼状多面体硅倍半氧烷(PS)的原位聚合, 开发出一种有机/无机杂化交联聚合物电解质(HCPE)(见图 18e)。制备的 HCPE 的离子导电性在 30 °C 时可以达到高达 $2.22 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有超高的 Li^+ 迁移数(0.88)和宽电压窗口(5.2 V)。由于原位形成和稳定的混杂网络, HCPE 与 LiFePO_4 (LFP)和锂金属之间表现出优异的界面稳定性, 降低了 LFP–HCPE 界面的极化, 并有利于均匀的 Li^+ 传输, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下可稳定进行 1000 h 的锂剥离/沉积循环。此外, 组装的 $\text{Li}/\text{HCPE}/\text{LFP}$ 电池在 2 C 和 25 °C 条件下展示了超稳定的循环稳定性, 600 次循环后的容量保持率达到 92.1%。

2) 塑化剂改性。塑化剂的引入可显著提高 PDOL 的柔韧性和离子电导率, 同时增加其无定形相比例。液态塑化剂如二甲氧基乙烷(DME)^[101]、碳

酸酯^[106]、氟代乙烯碳酸酯(FEC)^[107]等, 可有效提升 Li^+ 的迁移率。例如, Zhang 等^[108]发现磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯(FTEP)具有适度的溶剂化能力, 不仅能增强 Li^+ 的 lewis 酸性以实现 DOL 在电池内部的原位开环聚合反应, 还能调节溶剂化结构, 实现以接触离子对(CIPs)溶剂化结构为主的阴离子衍生反应, 进而构建坚固的无机富集界面膜(图 19a~图 19c)。因此, 在半电池中表现出 $20 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 超高面积容量的稳定循环, 在对称电池中可以实现超过 2000 h 的超长寿命。此外, 与 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极匹配, 在 N/P 值为 3.33 时, 60 次循环后的容量保持率高达 96.8%。能量密度为 $461 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $0.7 \text{ A} \cdot \text{h} \text{ Li}/\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 软包电池可以在 100% 放电深度下稳定循环 5 次。塑化剂的引入虽然显著改善了 PDOL 的离子迁移性能, 但降低电解质的电化学稳定性以及热稳定性。

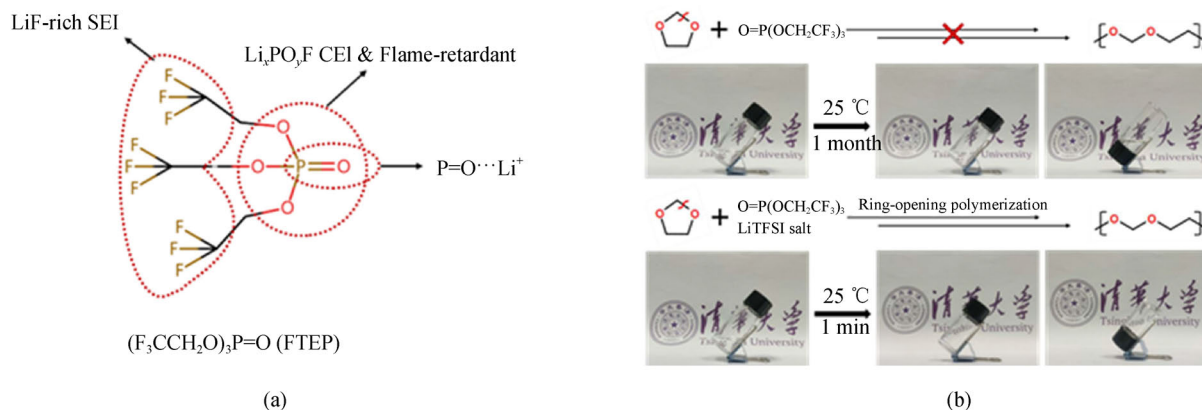


图 19 (a) FTEP 的结构及其多功能化示意图; DOL 和 FTEP 组合在无 LiTFSI(b)和有 LiTFSI(c)下反应的示意图^[108]

Fig. 19 (a) Structure of FTEP and its multi-functionalization; The physical diagram of the reaction under the combination of (b) DOL and FTEP; (c) DOL, FTEP, and LiTFSI salt^[108]

3) 无机填料复合。在 PDOL 中加入锂离子导体或惰性填料, 可进一步优化其离子电导率和电化学性能。例如, Lynden 等^[109]将表面接枝了聚乙二醇(PEG)链的 SiO_2 纳米颗粒分散在 DOL 中, 由 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 引发原位聚合形成 CSEs。 SiO_2 提高了电解质的介电性和阻燃性。接枝的 PEG 链阻止了填料团聚, 并通过与 PDOL 共结晶增加了无定形区域。He 等^[110]用氧化钇稳定氧化锆(YSZ)纳米颗粒辅助 LiPF_6 催化 1,3-二氧戊环(DOL)聚合的方法, 制备具有超高单体转化率(98.5%)的 PDOL+YSZ 基 CSEs (见图 20a~图 20b), 其电化学稳定窗口超过 4.9 V。同时, YSZ 仍作为无机填料了提升聚合固态电解质的室温离子电导率($2.75 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 而其表面的路易斯酸性位点可用于吸附锂盐阴离子, 从而提升

固态电解质的离子迁移数(0.65)。此外, 由于 YSZ 纳米颗粒的存在, 电解质/锂金属界面形成富含 Li_2ZrO_3 的 SEI, 引导锂离子均匀的沉积并保护锂金属负极。室温下, PDOL+YSZ 基 CSEs 构建的 NCM622 电池在 4.3 V 的充电截止电压下可稳定循环 800 圈(0.5 C), 甚至在 4.6 V 截止电压下仍能稳定运行。然而, 均匀分散填料以及避免粒子团聚仍是现阶段面临的挑战。

4) 添加剂。引发 DOL 聚合的锂盐(LiPF_6 ^[101]、 LiDFOB ^[111]、 LiBF_4 ^[107]、 LiFSI ^[112])、铝盐(AlF_3 ^[113]、 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ^[102])、 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ^[114]和 $\text{In}(\text{OTf})_3$ ^[114]等即是引发剂又一定程度上充当添加剂。例如, Zhou 等^[103]发现 SnF_2 不仅是高效引发剂, 还可以诱导在锂表面原位形成含锂锡合金和 LiF 的复合 SEI, 从而均匀

界面电场和 Li^+ 通量, 抑制锂枝晶的生成, 维持良好的界面稳定性。此外, LiNO_3 因其能够在锂金属表面生成富氮的 SEI 而备受关注。然而, 其在 PDOL 电解质中的应用却受到溶解度低和抑制单体聚合的限制。 LiNO_3 对 DOL 开环聚合反应的干扰效应表现在 3 个方面^[115]: 首先, LiNO_3 中缺电子的氮原子倾向于与 DOL 的氧原子配位。这引起了 DOL 分子的应力和变形, 使得其环张力状态发生变化, 降低了 DOL 分子的开环活性; 其次, LiNO_3 的加入可能通过与催化中心竞争性结合或改变反应环境的化学平衡, 间接抑制了聚合反应。具体表现在 LiNO_3 可以降低 DOL 分子的反应自由度和分子间的结合能, 从而阻碍反应过程; 再者, LiNO_3 在 DOL 电解质中的

强配位作用提高了体系的黏性和介电常数, 这会进一步降低 DOL 分子间的移动性, 使得聚合反应难以进行。为克服 LiNO_3 的局限性, Ciucci 等^[116]使用缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)来取代 LiNO_3 。TEGDN 不仅能够在锂金属表面生成类似的富氮 SEI, 还避免了对 DOL 聚合的干扰, 使 DOL 能够正常进行开环反应, 形成具有优异性能的聚合物电解质(见图 20c~图 20d)。TEGDN 改性电解质在室温下表现出 $2.87 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和 4.28 V 的氧化稳定电位。添加 TEGDN 的 Li/TEGDN-QSSEs(QSSEs)/ LiFePO_4 电池在 1 C 倍率下实现了超过 2000 次的稳定循环, 而未添加 TEGDN 的 QSSEs 电池仅能循环 800 次。

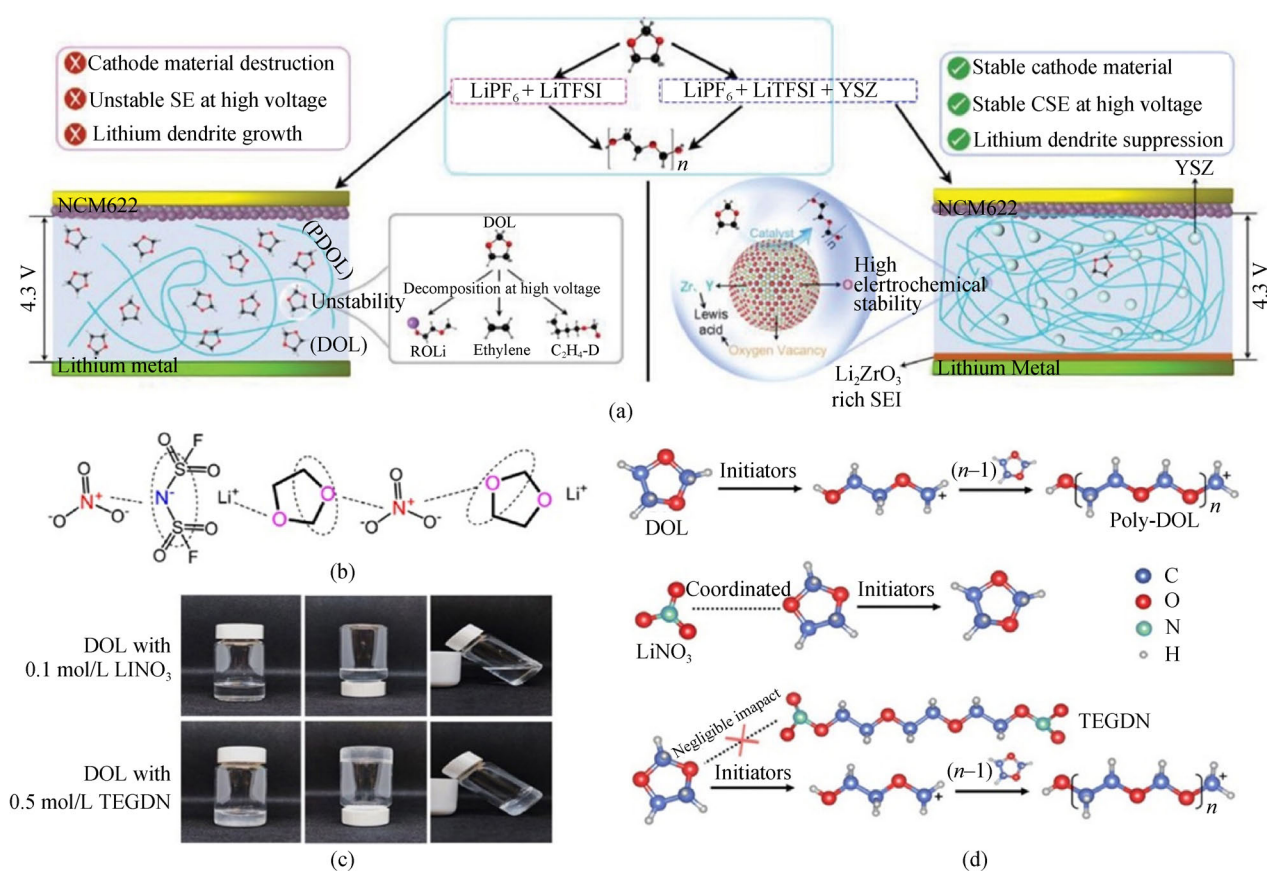


图 20 (a) YSZ 提高 PDOL 基的固态电池性能的设计原理示意图^[110]; (b) LiNO_3 、 LiFSI 和 DOL 间的相互作用示意图^[115]; (c) 添加引发剂后含有 LiNO_3 的 DOL(上图)和含有 TEGDN 的 DOL(下图)的照片; 2 种样品中都添加了 1 M LiTFSI ^[116]; (d) DOL 在添加引发剂后的开环聚合示意图(上图); LiNO_3 会抑制 DOL 的开环聚合(中图), 而 TEGDN 不会(下图)^[116]

Fig. 20 (a) Schematic design principle of YSZ to improve the performance of PDOL-based solid-state batteries^[110]; (b) Schematic representation of the interaction between LiNO_3 , LiFSI and DOL^[115]; (c) Digital images of DOL with LiNO_3 (top) and DOL with TEGDN (bottom) after adding initiators; 1 M LiTFSI was added to both samples^[116]; (d) Schematics illustrating the ring-opening polymerization of DOL after the addition of initiators (top); LiNO_3 inhibits the ring-opening polymerization of DOL (middle), while TEGDN does not (bottom)^[116]

5) 单体优化。Ren 等^[117]通过选择性甲基化 DOL, 比较 2-甲基-1,3-二氧戊环(2MDOL)和 4-甲基

-1,3-二氧戊环(4MDOL), 发现 4MDOL 由于其较大的环张力和通过超共轭效应更稳定的自由基中间

体,有利于在电极-电解质界面形成高分子量的聚合成分(见图 21a)。这种弹性且富含聚合物的 SEI 有效地适应了硅负极的体积变化,并抑制了持续的副反应,在全电池出展示了稳定的长期循环性能。Zheng 等^[118]通过将单体从五元环的 DOL 调整为六元环的 1,3-二氧六环(DOX),原位制备的聚 DOX 聚合物电解质,因其延长的烷基链降低了 HOMO 能级而表现出卓越的氧化稳定性(超过 4.7 V)。

此外,延长的烷基链削弱了溶剂化能力,提高了 Li^+ 迁移数(0.75),还有助于形成高度坚固和导电的富含无机物的 SEI,赋予其高度致密的锂沉积形态和优异锂沉积和剥离可逆性。因此,这种新开发的 PDOX 在 4.5 V 的高截止电压下为包括但不限于 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 在内的多种高压正极提供了出色的循环稳定性(见图 21b~图 21d)。

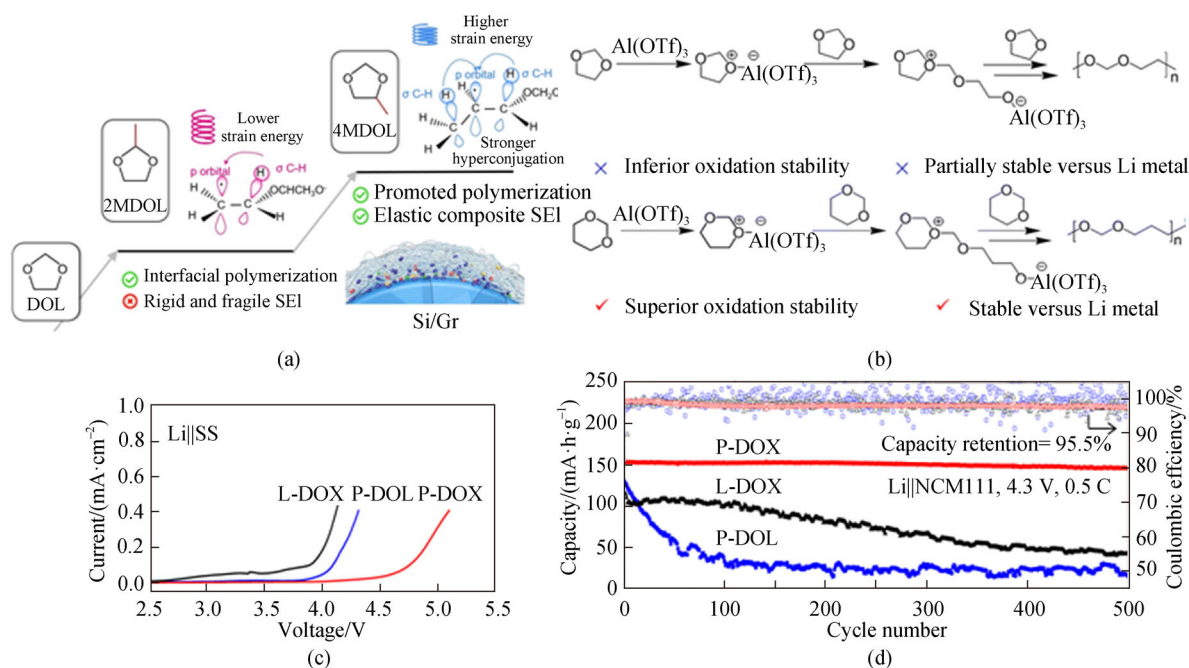


图 21 (a)环醚分子选择性甲基化设计示意图以及甲基化二氧戊环开环聚合的机理比较^[117]; (b) $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 引发 DOL 和 DOX 原位聚合的反应机理; (c) 以不锈钢为工作电极在扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时电解质线性扫描伏安法的 LSV 曲线; (d)使用不同电解质 Li/NCM111 的锂离子全电池的循环性能^[118]

Fig. 21 (a) Schematic diagram of the selective methylation design of cyclic ether molecules and mechanistic comparison of ring-opening polymerization in methylated dioxolanes^[117]; (b) Reaction mechanism of *in situ* polymerization of DOL and DOX initiated by $\text{Al}(\text{OTf})_3$; (c) Linear sweep voltammetry of the electrolytes at a scan rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ with stainless steel as working electrode; (d) Cycling performance of the Li/NCM111 full-cells using various electrolytes^[118]

1.4 聚甲醛基聚合物电解质

1,3,5-三氧六环(TXE)是一种环状缩醛化合物,其分子结构中包含 3 个连接的甲醛单元,具有较高的化学稳定性。聚甲醛(POM)基 SPEs 通过 TXE 单体的开环聚合(ROP)制备,其分子主链由 $[\text{CH}_2-\text{O}]_n$ 重复单元构成。该聚合物具有类似于传统聚醚类电解质(如 PEO)的链节结构,但电解质-电极界面稳定性方面展现出独特优势。目前关于 POM 电解质的研究仍处于起步阶段, Wu 等^[21]利用 TXE 和琥珀腈(SN)的深共晶溶液作为基质,通过加入 LiDFOB 在 80°C 引发 TXE 原位聚合,获得了室温下具有优异性能的聚合物电解质(见图 22a~图 22b)。该体系不仅 LiCoO_2 正极表面形成的 POM 和 LiF 钝化层,有

效维持了正极晶格结构;而且在锂金属负极表面的 POM 保护层则显著提高了界面稳定性。尽管这种方法为深共晶-聚合物复合电解质的设计提供了新思路,但其在更广泛的电解质体系中的适用性和可拓展性有待进一步验证。

Huang 等^[119]进一步通过 TXE 与 LiFSI 及其他溶剂的组合,设计了一种能动态生成双层 SEI 的电解质体系(见图 22c~图 22d)。LiFSI 优先还原生成富 LiF 的内层,随后 TXE 还原生成以 LiPOM 为主的外层。双层 SEI 膜不仅提升了锂的沉积/剥离均匀性,还改善了界面稳定性。应用于高能量密度软包电池后,该体系表现出显著的循环稳定性和能量密度优势($440 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

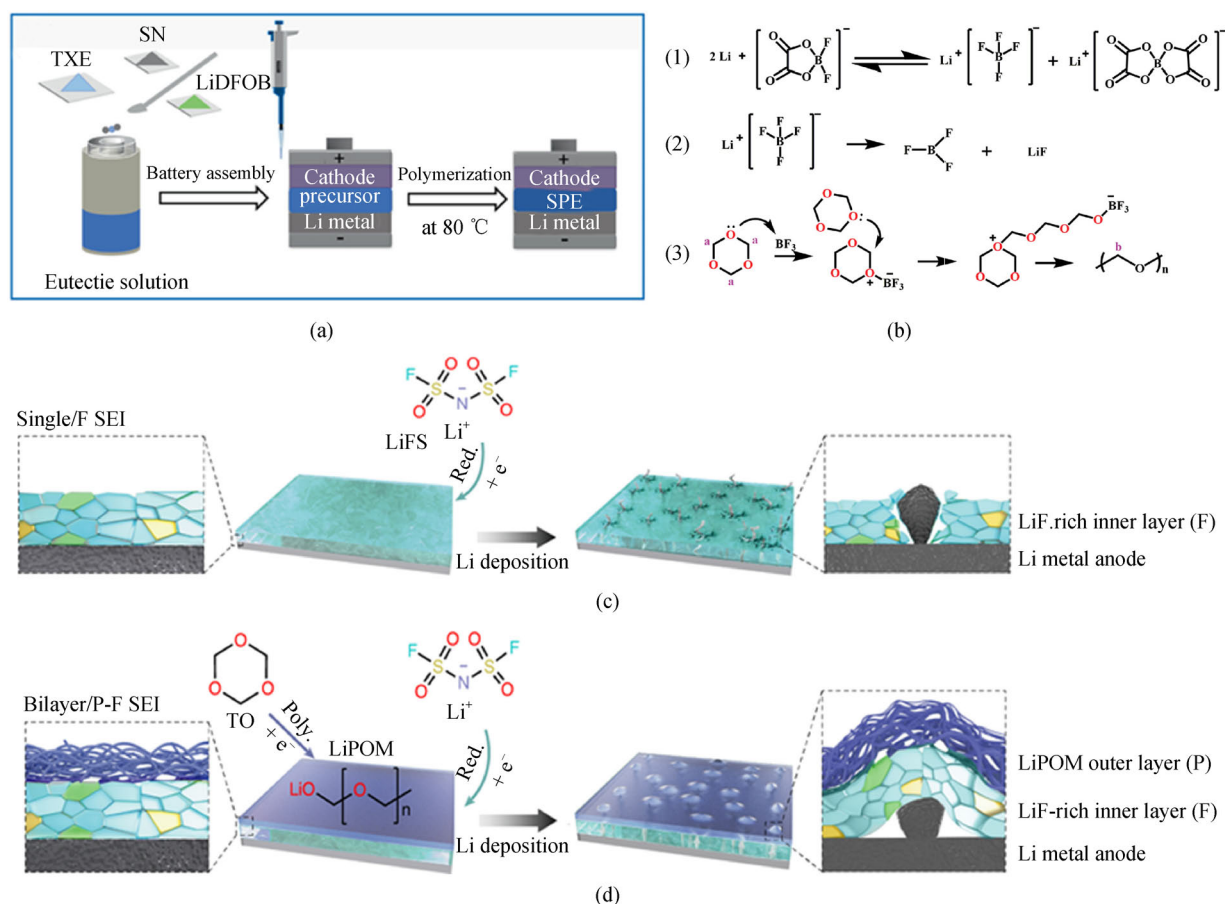


图 22 (a) SPEs 的原位固化工序示意图; (b) TXE 可能的聚合过程; (c) 单层/F SEI, 由组成为 LiFSI:DME:HFE=1.00:1.80:2.00 (摩尔比) 的电解质形成的^[119]; (d) 双层/P-F SEI, 具有均匀的富含 LiF 的内层和机械稳定的 LiPOM 外层(缩写为 P), 由组成为 LiFSI:TO:DME:HFE=1.00:0.16:1.80:2.00 (摩尔比) 的电解质中形成的, 对体积变形具有极佳的耐受性^[119]

与 PEO 相比, POM 表现出更负的 HOMO 能量和更正的 LUMO 能量, 因此, 其具有高氧化稳定性和还原稳定性, 且有助于形成坚固的界面钝化层。可用于在低温固态电池的 TXE 基的电解质用也得到了研究。Guo 等^[120]采用了 TXE 结合 2,2,2-三氟-N,N-二甲基乙酰胺(FDMA)与 FEC 的体系, 设计了一种适用于低温条件的准固态电解质, 通过控制 FDMA 和 LiDFOB 的优先分解, 形成富 LiF 的内层 SEI 和 $\text{Li}_x\text{BO}_y\text{F}_z$ 为主的外层 SEI, 同时利用 POM 的电化学稳定性和高塑性提升了界面性能(见图 23a~图 23b)。这种设计实现了在低温条件下的快速离子传导, 并改善了循环寿命。然而, 目前依旧缺乏 TXE 在极端温度和其他场景下应用的研究。POM 基 SPEs 通过精巧的界面策略在性能提升上取得了突破, 但也暴露出一些限制。首先, 大多数研究强调了 SEI 的稳定性对锂沉积均匀性的重要性, 但对

于电解质与正极的兼容性仍缺乏深入探讨。此外, POM 链段的高刚性可能在高倍率条件下限制电导率的进一步提升, 这需要通过链结构调整或添加柔性链节加以改善。

2 聚酯类聚合物电解质

为了进一步提高电池的能量密度,需要使用更高电压的正极材料,这就要求 SPEs 具有更高的氧化稳定性。与聚醚基 SPEs 相比,聚酯基 SPEs 的 HOMO 能级更低,具有更高的抗氧化能力,且聚酯基 SPEs 中强极性基团 $[-(C=O)-O-]$ 可以促进锂盐解离,进而提高电解质的离子电导率,如表 2 所示^[121-129]。根据酯基的不同,聚酯基 SPEs 可以分为聚内酯基 $[-(C=O)-O-]$ 基 SPEs、聚碳酸酯基 $[-O-(C=O)-O-]$ 基 SPEs 和聚草酸酯基 $[-O-(C=O)-(C=O)-O-]$ SPEs。

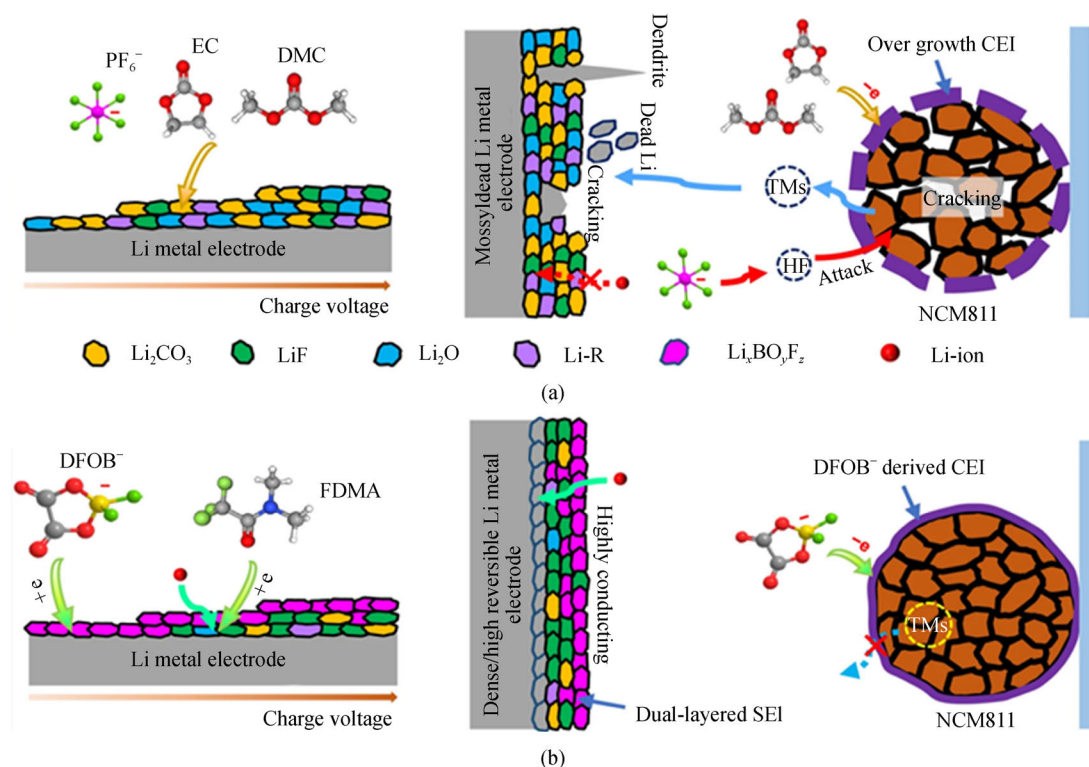


图 23 (a)在 Li//NCM811 电池中, 非水基碳酸酯电解质在锂金属电极上形成的 SEI(左)和在 NCM811 表面形成正极/电解质界面层(CEI)示意图(右); (b)在 Li//NCM811 电池中, TXE–FDMA–FEC 的体系电解质在锂金属电极上形成的 SEI (左)和在 NCM811 表面形成 CEI 示意图(右)^[120]

Fig. 23 (a) Schematic representation of SEI formed by non-aqueous carbonate electrolyte on lithium metal electrode (left) and CEI formed on the surface of NCM811 in Li//NCM811 battery (right); (b) Schematic diagrams of SEI formation on the Li metal electrode (left) and CEI formation on the NCM811 surface (right) by the system electrolyte of TXE–FDMA–FEC in a Li//NCM811 battery^[120]

表 2 聚酯基 SPEs 的离子电导率、电化学窗口和电池循环性能

Table 2 Ionic conductivity, electrochemical window and battery cycling performance of polyester-based SPEs

SPEs	Electrochemical window/V	Ionic conductivity	Battery performance	Reference
PDCL40–SPE	> 5.1	$3.54 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)	Li//NCM52	[121]
xBt–PCL	> 5	$1.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (40 °C)	Li//NMC622 86% after 60 cycles	[122]
CL–LA+3 M LiTFSI	5.0	$8.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)	Li//NCM62 92.5% after 160 cycles	[123]
PCL–PPC–PCL	5	$3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)	Li//LFP/ 90% after 200 cycles	[124]
PCL–CS with 50%(in mass) LiTFSI	4.38	$7.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LFP	[125]
PCL with 45% LiTFSI and 75% LAGP	5.0	$1.75 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)	Li//LFP 96% after 130 cycles	[126]
C5–POE–F–Li	> 5	$3.6 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (45 °C)	Li//NMC811 82.8 % after 100 cycles	[127]
C2–C9–3F–Li	4.5	$0.21 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LMFP 89% after 300 cycles Li//NCM811 74.2% after 200 cycles	[128]
C6–C5–3F–Li	4.5	$0.59 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LMFP 95% after 300 cycles Li//NCM811 21.9% after 200 cycles	[128]
PPC	4.6	$3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (20 °C)	Li//LiFe _{0.2} Mn _{0.8} PO ₄ 96% after 100 cycles	[129]

2.1 聚内酯基聚合物电解质

由 ϵ -己内酯(CL)开环聚合得到的聚己内酯(PCL)基聚合物电解质具有很好抗氧化性^[130], 但聚合物链的结晶度高导致其离子导电率低, 限制了其实际应用。将 CL 与其他聚合物单体共聚可以很好的降低聚合物链的结晶度, 增加分子链柔性。使用

1,5-二氧杂环丁烷-2-酮(DXO)和 CL 共聚制备 PDCL 基 SPEs (见图 24a)^[121], 因其无定形结构、较低的玻璃化转变温度以及主链上醚和羰基组的协同效应, 促进了锂盐的解离和 Li^+ 的传输(PDCL40, $3.5 \times 10^{-5} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C)。此外, 提高 SPEs 中的锂盐含量可以进一步提升 SPEs 的离子导, 使用 DL–

乳酸(LA)和 CL 共聚制备的“盐中聚合物”电解质(PISE)^[123], 高含量的锂盐(LiTFSI 含量为 54%) 在聚合物基质中形成了阳/阴离子簇, 这些离子簇之间形成的离子传输通道进一步提高了离子电导率($8.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C) (见图 24b)。

增加锂盐含量虽然可以提高 SPEs 的离子电导率, 但会导致 SPEs 的生产成本增加。研究发现在 PCL 分子链中嵌入聚碳酸亚丙酯(PPC)可以降低 PCL 的结晶性^[124], 相对较低的 T_g (-50°C) 可以增强链段运动, 从而提高其离子电导率($3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C)。类似的, 交联策略也可以降低聚合物链的结晶度, 增强聚合物链的柔性。PCL 基星型聚合物电

解质^[122]具有交联结构(见图 24c), 离子电导率也得到有效提高($1.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 40°C)。尽管上述策略对提升 PCL 基 SPEs 离子电导率是有效的, 但在室温下的较低的离子电导率限制了其实际应用, 通过在聚合物中添加增塑剂可以极大提高分子链柔性, 将增塑剂添加到由壳聚糖(CS)与聚己内酯 PCL 共聚制备 PCL-CS 复合膜中^[125], Li^+ 通过部分溶解的增塑剂以及接触的离子簇进行传导, 此外, 共聚降低了聚合物的结晶度(见图 24d~图 24e), 使其更容易形成无定形结构, 从而提高了离子传输通道的数量和离子传输的有效性, 进一步提高了 SPEs 的离子电导率($7.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

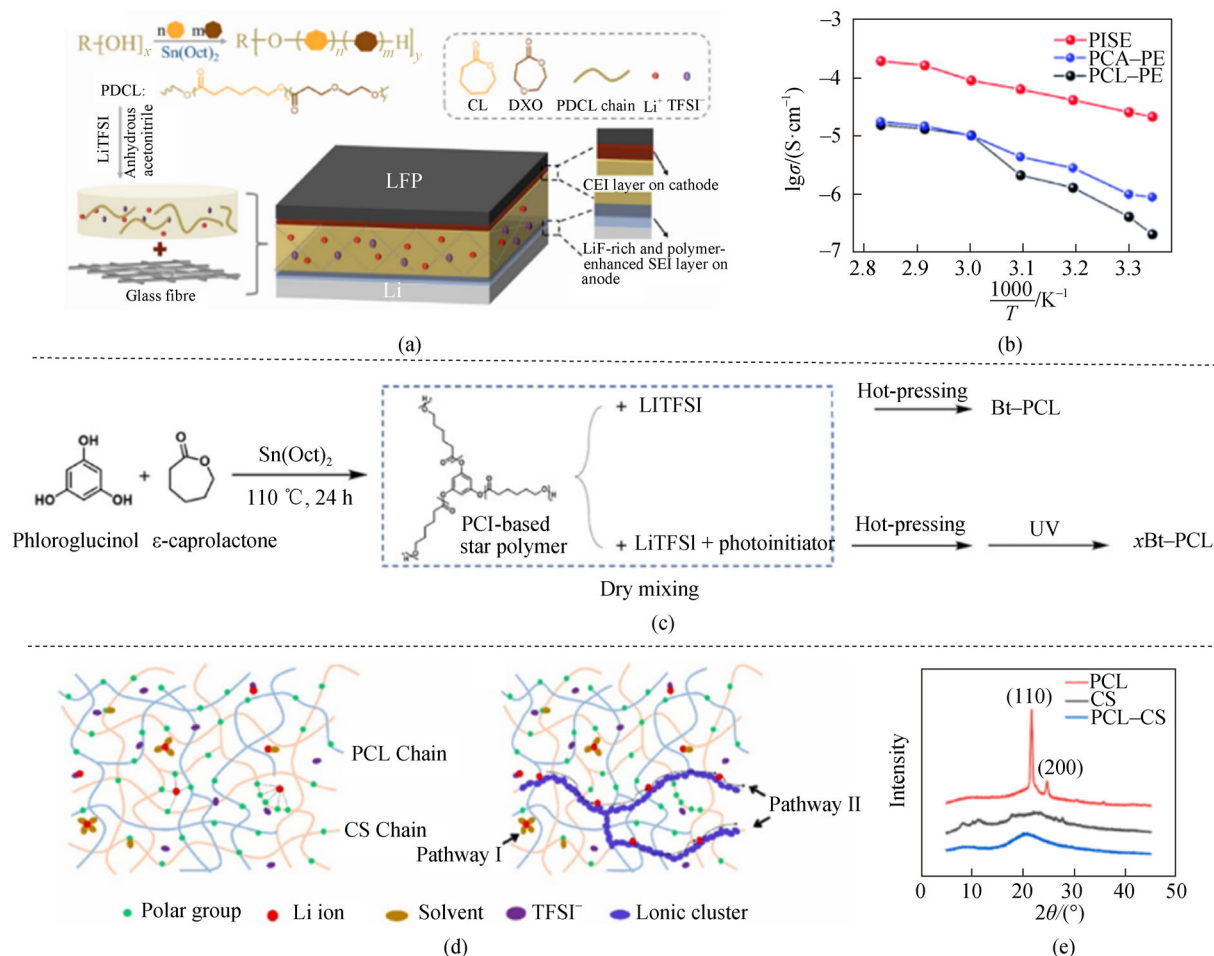


图 24 (a) PDCL-SPEs 的制备示意图^[121]; (b) PISE、PCA-PE 和 PCL-PE 的离子电导率^[123]; (c) Bt-PCL 和 xBt-PCL 的制备合成示意图^[122]; (d) 低盐浓度和高盐浓度下锂离子导电机理示意图^[125]; (e) PCL、CS 和 PCL-CS 膜的 XRD 谱^[125]

Fig. 24 (a) Schematic diagram of the preparation of PDCL-SPEs^[121]; (b) Ionic conductivity of PISE, PCA-PE and PCL-PE^[123]; (c) Schematic diagram of preparation and synthesis of Bt-PCL and xBt-PCL^[122]; (d) Schematic diagram of lithium ion conduction mechanism at low and high salt concentrations^[125]; (e) XRD patterns of PCL, CS and PCL-CS films^[125]

2.2 聚碳酸酯基聚合物电解质

碳酸酯中的 $[-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-]$ 基团可以与 Li^+ 配位并促进锂盐的解离, 且具有更高的抗氧化能力, 因此, 碳酸酯基聚合物电解质得到了广泛研究。其中, 聚碳酸三甲酯(PTMC)由于较好的机械强度和

热稳定性, 成为最早研究的聚碳酸酯基电解质材料, 但较高的玻璃化转变温度(T_g)使其室温离子电导率低($< 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。将三甲碳酸酯(TMC)和 CL (见图 25a) 共聚可以提高了分子链的柔性^[131], SPEs 在 60°C 的离子电导率为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 同时具有较宽

的电化学窗口, 但 CL 对 PTMC 结晶性的抑制有限。研究发现, LiPF_6 对 P(TMC) 主链有增塑作用, 使聚合物链段间的自由体积增加, 从而使得 T_g 降低^[132]。通过分子设计引入强极性单元可以进一步提升聚合物的离子导电率。将碳酸乙烯酯(EC)通过开环聚合成功制备了 HIPE(见图 25b)^[133], 强极性 EC 单元可以抑制聚合物的结晶同时进一步解离锂盐, 进而提升了 L-HIPE10 的离子导电率($3.74 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C)。

将高电压稳定的有机碳酸酯单元引入聚合物骨架中可以有效提升电池性能。Cui 等^[129]创新性的开发了一种刚性-柔性耦合纤维素支撑的聚碳酸丙烯酯(PPC)电解质, PPC 基电解质具有更高的离子电导率($3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 20°C)和更宽的电化学窗口($>4.6 \text{ V}$), Li/PPC/LiFePO₄ 电池循环 500 次后容量保持率为 95%。为进一步提升电池性能, 在 PPC 基 SPEs 中加入丁二腈(SN)以提高离子电导率, PPC 聚合物位

于电解质膜与锂负极之间, 可以起到缓冲作用同时避免丁二腈与锂负极发生副反应(见图 25c)^[134]。该复合 SPEs 具有较高的锂离子迁移数(0.65)和离子电导率($2.18 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C), Li/SPEs/LiFePO₄ 电池在 25°C 下的放电容量接近 $140 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1 C)。

虽然碳酸酯在液体电解质电池中性能良好, 但聚碳酸酯与锂金属接触时会发生解聚反应, 因此无法匹配高能量密度的锂金属负极。Cui 等^[135]发现 PPC 在与锂金属负极接触时降解为微分子段(见图 25d), 解聚产物虽然可以渗透界面, 提高离子导电率, 但降低了固态电池的安全性。为探究不同条件下聚碳酸酯的热稳定性, 通过核磁共振(NMR)和气相色谱-质谱(GC-MS)等测试发现 PPC 和 PEC 在锂盐存在下会发生解聚反应^[136], 分别解聚为 PC 和 EC 单体(见图 25e)。因此, 在设计碳酸酯基 SPEs 时需要考虑其热稳定性以及与锂金属的兼容性。

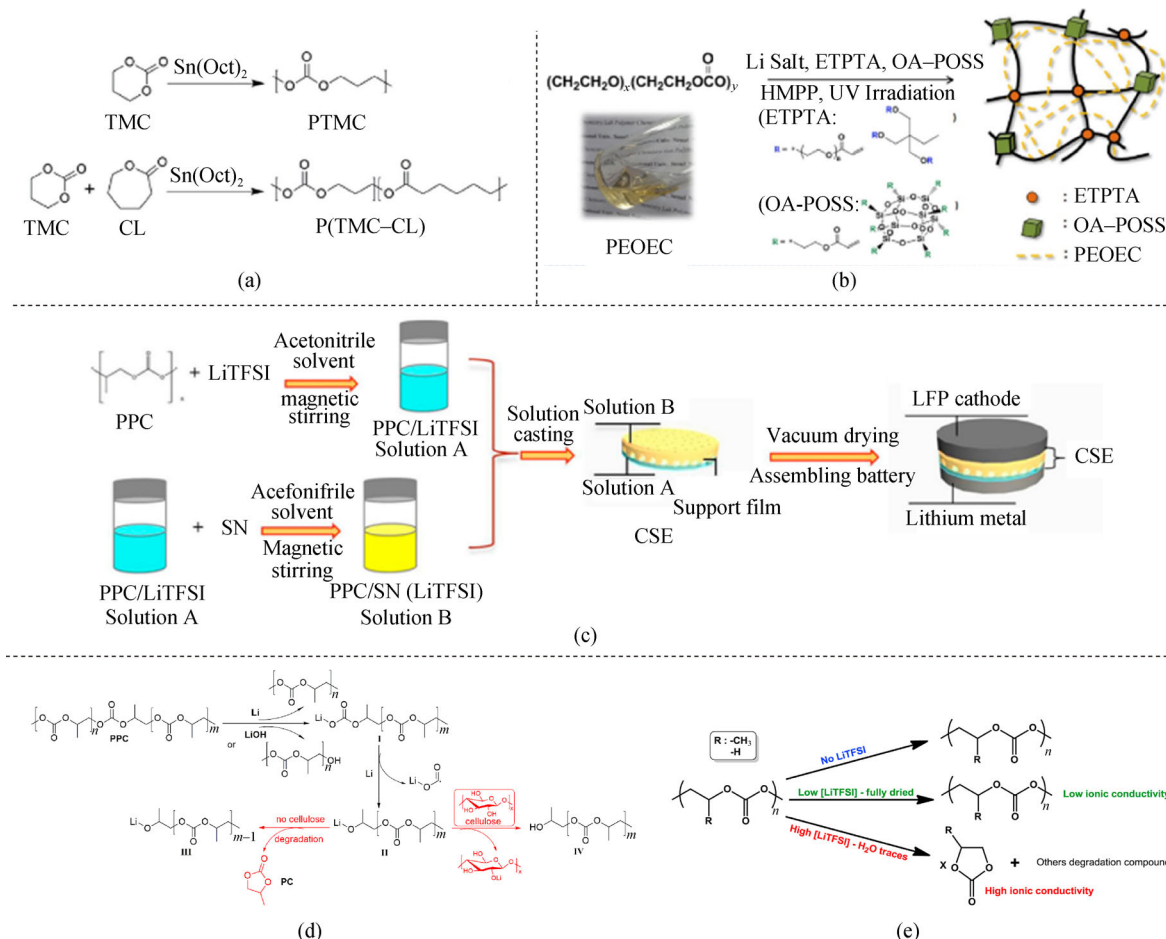


图 25 (a) P(TMC)、P(TMC-CL)的制备示意图^[131]; (b)基于 PEOEC 聚合物电解质的制备示意图^[133]; (c) CSE 的制备过程示意图^[134]; (d) PPC 基电解质在与锂金属接触或电化学循环过程中的电化学降解途径示意图^[135]; (e) PPC 在不同条件下可能发生的解聚反应^[136]

Fig. 25 (a) Schematic diagram of preparation of P(TMC) and P(TMC-CL)^[131]; (b) Preparation diagram of PEOEC polymer electrolytes^[133]; (c) A diagram of the preparation process of CSE^[134]; (d) Schematic diagram of electrochemical degradation pathway of PPC based electrolyte under different conditions during contact with lithium metal or electrochemical cycling^[135]; (e) Possible depolymerization of PPC under different conditions^[136]

2.3 聚草酸酯基聚合物电解质

尽管已经研发了多种类型的聚碳酸酯类 SPEs 结构,但目前它们的实际应用依然受到室温离子电导率低以及与锂金属兼容性差的问题。为了在保持酯基的高电压稳定性的同时进一步促进锂盐解离、提高 SPEs 的离子电导率,Zhou 等^[22]开发了聚草酸酯(POE)结构,草酸酯与 Li^+ 配位后有利于锂盐的解离,进而提升了 SPEs 的离子电导率。DFT 计算表明 POE 结构的 HOMO 能级和 LUMO 能级均明显低于 PEO 结构(见图 26a),表明 POE 虽然具有良好的抗氧化性能(4.8 V)但与锂负极兼容性差(见图 26b)。因此,将低电压稳定的 PEGMA 作为锂负极侧的电解质,POE 作为正极侧电解质和黏结剂,组装全固态 Li/CPEGMA/NCM622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 电

池展示出更优异的长循环稳定性,100 次循环后的放电容量为 $107 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 67.7% (图 26c),展现出良好的应用前景。

为了进一步提高 POE 的离子导电率以及与锂金属的兼容性,该课题组进一步合成了一系列主链含有不同二元醇前驱体的直链聚草酸酯(POE)结构^[127],研究发现,奇数碳二元醇组成的 POE 具有较高的 Li^+ 电导率,其中,戊二醇制备的草酸酯(C5-POE)拥有相对较高的离子电导率($3.6 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$, 45°C)。使用三氟乙酸酐将 C5-POE 聚合物进行封端,得到末端含有三氟乙酸酯基团的 C5-POE-F, C5-POE-F 中草酸单元和末端 $\text{CF}_3-\text{C}=\text{O}$ 基团被还原形成了烯醇锂和 LiF 的复合 SEI 钝化层,有效稳定了 Li 负极/C5-POE-F 电解质的界面(见图 25d)。

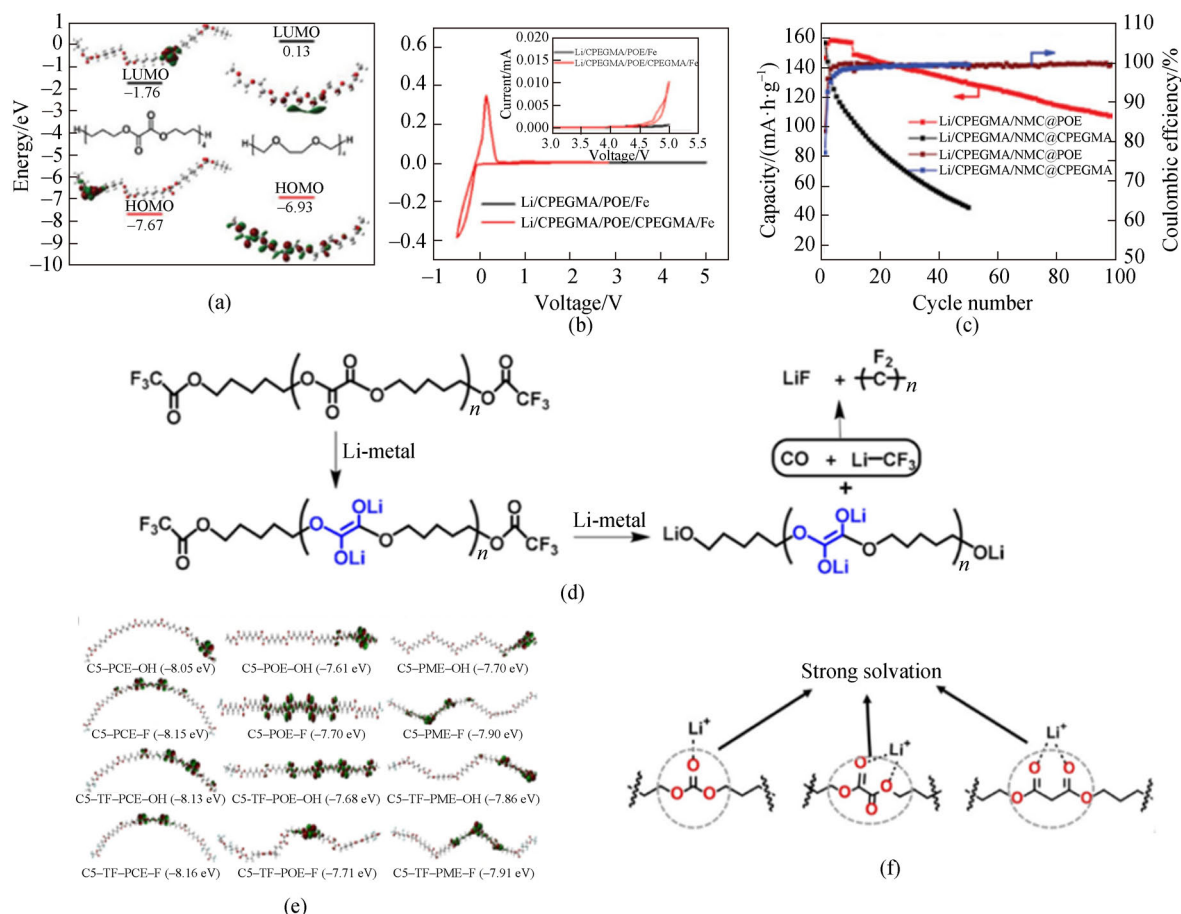


图 26 (a)草酸二丙酯和 1,2-二甲氧基乙烷的四聚体的 HOMO 和 LUMO 能级^[22]; (b) Li/CPEGMA/POE/Fe 和 $\text{Li/CPEGMA/POE/CPEGMA/Fe}$ 电池的 CV(Cyclic voltammetry)和 LSV 曲线^[22]; (c) 65°C 条件下, Li/CPEGMA/NMC@POE 和 $\text{Li/CPEGMA/NMC@CPEGMA}$ 电池的循环性能^[22]; (d) C5-POE-F 与锂金属的反应路径^[127]; (e) PCE、POE 和 PME 衍生物的六聚体的 HOMO 分子轨道^[137]; (f)不同酯类与 Li^+ 的配位示意图^[137]

Fig. 26 (a) HOMO and LUMO levels of tetramers of dipropyl oxalate and 1,2-dimethoxy-ethane^[22]; (b) CV and LSV curves of Li/CPEGMA/POE/Fe and $\text{Li/CPEGMA/POE/CPEGMA/Fe}$ cells^[22]; (c) Cycling performance of Li/CPEGMA/NMC@POE and $\text{Li/CPEGMA/NMC@CPEGMA}$ batteries at 65°C ^[22]; (d) Proposed reaction route of C5-POE-F with Li-metal^[127]; (e) HOMO molecular orbitals of the hexamers of different PCE, POE and PME derivatives; (f) Coordination diagram of different esters and Li^+ ^[137]

此外,使用三氟乙酰基对聚合物进行封端不仅可以使 HOMO 电子向聚合物链的中间部分迁移,使聚合物免受链分解反应,还有利于降低聚合物的本征 HOMO 能级,从而提高了聚合物抗氧化能力(见图 26e)。接着,通过直链二醇链段和碳酸酯/草酸酯/丙二酸单体的酯交换反应,合成了聚碳酸酯(PCE)、聚草酸酯(POE)和聚丙二酸酯(PME) 3 个系列的酯基 SPEs^[137],发现草酸酯基团与 Li⁺ 的特殊五元配位模式以及草酸酯的烯醇式结构有助于提升电池的循环稳定性(见图 26f)。

为进一步提升 SPEs 的离子电导率,探究 SPEs 的聚合物结构与离子电导率的关系变得至关重要。Zhou 等^[128]设计合成了 24 种线型的氟化聚酯结构,提出酯基 SPEs 离子电导率的关键影响因素:配体的配位能力、分子链的柔性、分子的不对称性,

全面揭示了高 Li⁺ 电导率 SPEs 的设计原理(见图 27a)。研究发现聚合物分子的柔性以及与 Li⁺ 配位的二酯单元的配位能力的增强有利于电导率的提高,通过调整聚酯的分子不对称性和配位能力,可使电导率实现数量级的提升。其中, C6-C5-3F-Li 和 C2-C9-3F-Li 具有更高的分子不对称性、更低的分子间堆积和更强的锂盐配位能力,在 25 °C 时都表现出更高的离子电导率,分别为 $0.59 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.21 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。同时,由于 C2-C9-3F-Li 中的草酸酯基团与 Li⁺ 发生较强的配位作用,降低了烷氧基的电子云密度以及 SPEs 的 HOMO 能级,提高了抗氧化稳定性以及与 NCM811 正极的相容性(见图 27b~图 27c)。聚草酸酯基 SPEs 具有高于大多数报道的全固态 SPEs 的离子电导率和较宽的电化学窗口,在全固态电池中展现了较好的应用前景。

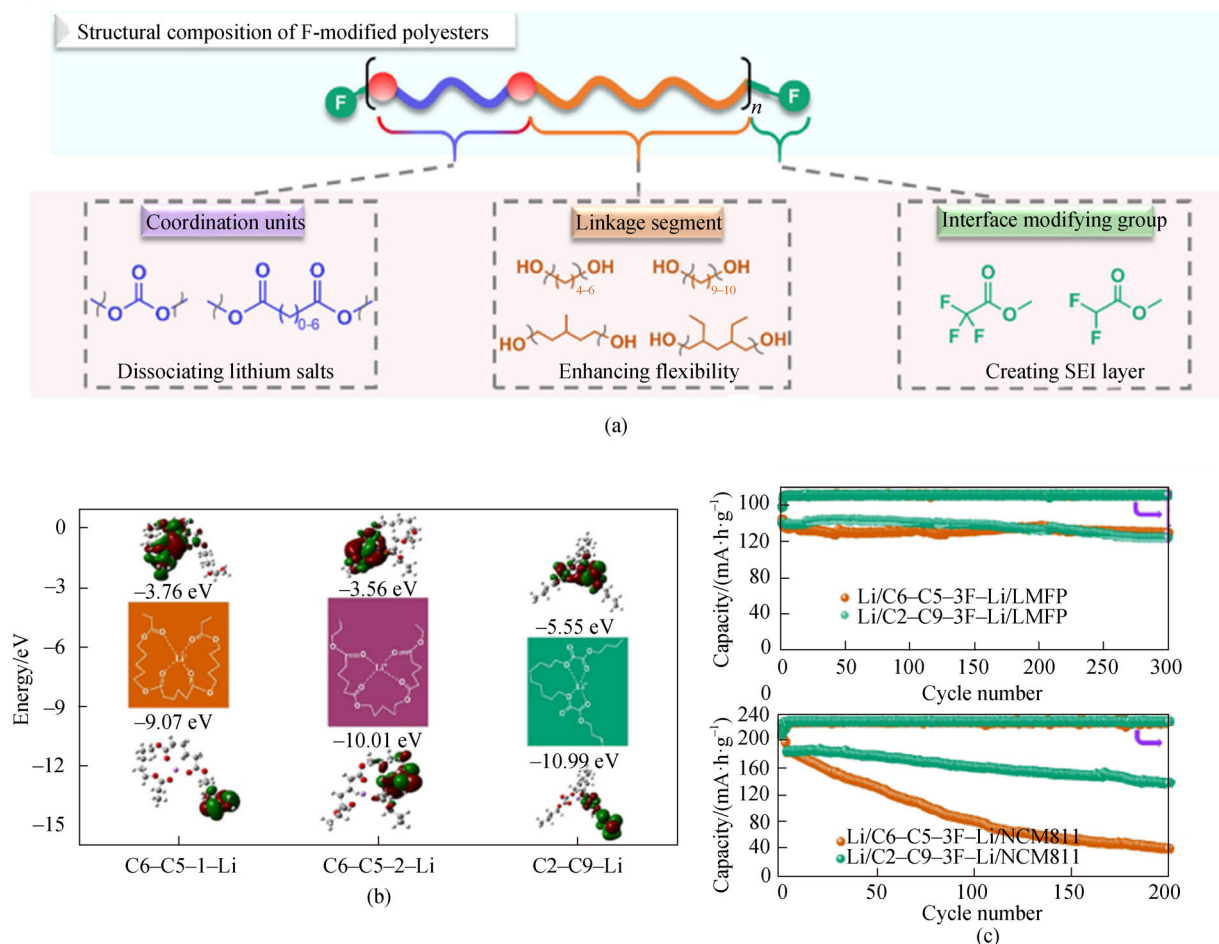


图 27 (a)线型氟化聚酯各组分对电化学性能的影响^[128]; (b) C6-C5(C6-C5-1 和 C6-C5-2)和 C2-C9 二聚体与 Li⁺配位的 HOMO-LUMO 能级图^[128]; (c) Li/C6-C5-3F-Li/LMFP(LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄)、Li/C2-C9-3F-Li/LMFP、Li/C6-C5-3F-Li/NCM811(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂)和 Li/C2-C9-3F-Li/ NCM811 电池的循环性能^[128]

Fig. 27 (a) Influence of each segment of linear fluorinated polyester on the electrochemical performance^[128]; (b) HOMO-LUMO energy diagram of C6-C5 (C6-C5-1 and C6-C5-2) and C2-C9 dimers with Li⁺ coordination^[128]; (c) Cycle performance of Li/C6-C5-3F-Li/LMFP(LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄), Li/C2-C9-3F-Li/LMFP, Li/C6-C5-3F-Li/NCM811(LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂) and Li/C2-C9-3F-Li/NCM811 batteries^[128]

3 聚合物电解质的原位聚合工艺

固态电解质存在电极和电解质之间界面接触差、离子电导率低等问题，严重影响了电池的循

环稳定性。原位聚合工艺的开发有效解决了 SPEs 与电极界面接触的问题，降低了界面电阻，提高了离子传输效率，进而提高了电池的循环性能，如表 3 所示^[23, 91, 138–154]。

表 3 原位聚合 SPEs 的离子电导率、电化学窗口和电池循环性能

Table 3 Ionic conductivity, electrochemical window and battery cycling performance of in situ polymerized SPEs

SPEs	Electrochemical window/V	Ionic conductivity	Battery Performance	Reference
PVEC	4.5	$2.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ Li//LiFePO ₄	[23]
P(EEA+PEGDA+VEC)	4.64	$3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LFP 81.8% after 900 cycles Li//NMC622 61.5% after 100 cycles	[91]
P(VEC-co-TFEMA)	5.7	$5.02 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM811 70% after 300 cycles.	[139]
PVC-10%TMP	4.90	$3.26 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (50 °C)	Li//LFP/ 80% after 100 cycles	[140]
P(VEC-DAC-MBA)	5.8	$6.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM811 82.2% after 800 cycles Li//LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 96.4% after 300 cycles	[141]
PVEC-PETEA	5.3	$6.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li// LCO 83.42% after 100 cycles	[142]
PVN-GPE	4.5	$2.63 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	graphite//LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 93.2% after 200 cycles	[143]
PVCA	4.5	$9.82 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (50 °C)	Li// LCO 84.2% after 150 cycles	[144]
PVFH-PVCA	4.7	$2.04 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LCO 89.2% after 1500 cycles Li//NC95 78.7% after 200 cycles	[145]
P(IL-OFHDODA-VEC)	5.08	$1.37 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM523 90% after 200 cycles.	[146]
poly(VEC10-r-LiSTFSI)	5	$1.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//LFP 70% after 1200 cycles	[147]
PVCM-GPE	4.8	$8.61 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Gr//NMC 88.7% after 2000 cycles	[148]
P(VC-HFA-PEGDA)	5.10	$6.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM811 80% after 180 cycles	[149]
Cross-linked PMMA with liquid electrolyte (LE)	5.05	$1.391 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM811 80.7% after 150 cycles	[150]
P(EGDM-MMA)with 10% LLZT (Li _{6.4} La ₃ Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂)	>4.7	$1.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (30 °C)	PP-LTPO//LCO 85% after 100 cycles	[151]
c-PMHA-GPE	5.25	$1.84 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM622 93.4% after 300 cycles	[152]
Crosslinked PMMA with LLZO(Li _{6.5} La ₃ Zr _{1.5} Ta _{0.5} O ₁₂)	5.5	$1.33 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	Li//NCM523 72.7% after 200 cycles	[153]
Crosslinked P(MMA-PEGDMA)	4.65	$7.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	SiC//NCM811 99.4 % after 600 cycles	[154]

Guo 等^[155]将前驱体溶液涂覆在富镍层状氧化物正极材料和锂金属负极表面原位聚合形成电解质层(见图 28a)，使电解质能够更好地润湿多孔正极和锂金属负极，降低了电池的界面阻抗，提高了离子传输效率，进而提高了电池的循环稳定性和倍率性能。值得注意的是，在原位聚合中加入液体电解液可以为 SPEs 内的 Li⁺传导提供了额外的路径，从而提高 SPEs 的离子电导率(见图 28b)^[156]。当液体电解液当加入少量的液体电解液时，SPEs 中的 Li⁺传导与在聚合物非晶相中离子传输的机制相似，同样遵循“节段跳跃机制”。但随着加入液体电解液量的增多，大部分的 Li⁺被溶剂化，使 Li⁺在液相中传导得更快，因此，Li⁺在界面上的去溶剂化能是决定 Li⁺整体传导速率的关键因素。

为了匹配大规模生产工艺，同时进一步增强界

面接触，原位聚合并固化液态电解质成为一项重要技术，但原位聚合的聚合度对电池性能影响仍需要进一步研究。Zhou 等^[157]以高电压稳定的碳酸亚乙烯酯(VEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)为自由基聚合反应(DBRP)的模型单体， δ -戊内酯(VL)、TMC 为开环聚合反应(ROP)的模型单体，从单体转化率和电解质电化学性能(Li⁺电导率和界面稳定性) 2 个方面，对 ROP 和 DBRP 2 种经典原位聚合路线进行了研究和比较(见图 28c)。研究发现，相比于 ROP 制备的 SPEs，DBRP 制备的聚碳酸亚乙烯酯基(PVEC) SPEs 和聚碳酸亚乙烯酯基(PVC) SPEs 具有较高的室温离子电导率(最高可至 $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。在含氟链段的帮助下，PVEC 在含有 48%液态残余单体的情况下，仍能同时与锂金属负极和高压正极兼容(见图 28d)，而 ROP 的反应机理决定了其聚合物的端基

含有烷氧基阴离子, 容易被高压正极氧化, 导致电池容量衰减。因此, 相比于 ROP 路线制备的聚酯电

解质, DBRP 路线合成的电解质更适用于原位固态化构建的高性能准固态电池。

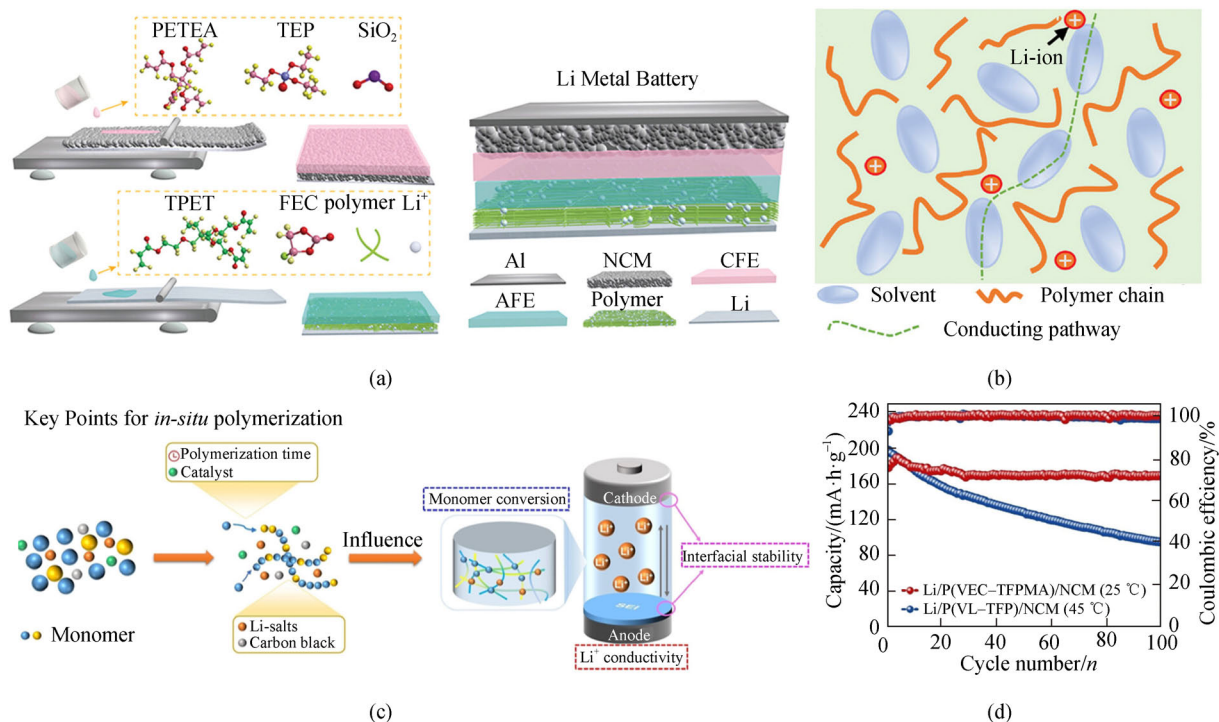


图 28 (a)在正负极表面原位聚合形成电解质层、LMBs 的制备工艺示意图^[155]; (b) 准固态聚合物电解质离子传输示意图^[156]; (c) 研究原位聚合和电化学性能的关键问题^[157]; (d) Li/P(VEC-TFPMA)/NCM 和 Li/P(VL-TFP)/NCM 电池的循环性能^[157]

Fig. 28 (a) Schematic diagram of the preparation process of electrolyte layer formed by *in-situ* polymerization on the surface of positive and negative electrodes and LMBs^[155]; (b) Schematic diagram of ion transport in a quasi-solid polymer electrolyte^[156]; (c) Study of key issues of in situ polymerization and electrochemical properties^[157]; (d) Cycle performance of Li/P(VEC-TFPMA)/NCM and Li/P(VL-TFP)/NCM batteries^[157]

3.1 聚乙烯基碳酸酯基固态电解质原位聚合

由于碳酸亚乙烯酯(VC)的界面聚合特性, 可以在石墨负极原位聚合, 提高界面稳定性, 进而提高电池性能。Cui 等^[144]通过原位聚合工艺制备聚乙烯基碳酸酯(PVCA)基固态聚合物电解质(PVCA-SPE) (见图 29a)。PVCA-SPE 具有优异的电化学稳定性窗口(4.5 V)和合适的离子电导率($9.82 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 50 °C)。LiCoO₂/PVCA-SPE/Li 电池在 0.1 C 的充放电倍率下, 150 次循环后仍有 123 mA·h·g⁻¹ 的放电容量(容量保持率为 84.2%) (见图 29b)。通过对聚合物进行分子设计, 将特定基团引入 PVCA 骨架, 可以进一步提升 SPEs 的抗氧化性, 将丙烯腈(AN)与 VC 共聚设计了聚(碳酸亚乙烯酯-丙烯腈)凝胶聚合物电解质(PVN-GPE)^[143], 氰基(—C≡N)的引入使 PVN-GPE 的抗氧化性能显著提高, 与高压正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 具有良好的相容性。此后, 为了改善 PVCA 离子电导率低的问题, 还制备了原位聚合的 PVCA-Li₁₀SnP₂S₁₂ 复合电解质, 展现出 $0.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高室温离子电导率^[158]。

为提升电池的室温循环性能, 聚合物在液体电解液或有机小分子内原位聚合的方式被广泛研究。在碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC) (1:1, v/v)碳酸酯电解液中加入偶氮二异丁腈(AIBN)诱导碳酸乙烯酯(VC)聚合, 可以形成具有高离子电导率和宽电化学窗口的凝胶聚合物电解质(GPEs) (见图 29c)^[148]。该凝胶聚合物电解质不仅可以增强硅负极的机械强度、抑制硅负极的体积膨胀, 而且与过渡金属阳离子配位作用也抑制了正极材料过渡金属(TM)溶解, 从而提高电池的循环寿命和安全性。Si/C@C-Gr/GPE/NMC 电池在 2000 次循环后容量保持率为 88.7%, 相比之下, Si/C@C-Gr/LE/NMC 的循环保持率仅为 79.4% (见图 29d)。由于 PVCA 链的刚性特质导致电解质与电极之间界面接触不均匀, 将三甲基磷酸酯(TMP)引入到前驱体溶液中, 原位生成柔性的 PVC-TMP 基 SPEs^[140], TMP 分子中含有具有较强的吸电子能力的 P=O 键, 可以促进锂离子的解离, 进一步提高了 SPEs 的离子电导率。此外, TMP 能够嵌入 PVC 链段之间, 提高分

子链的柔性, 改善电极/电解质之间的界面接触, 促进 Li^+ 在电极/电解质界面处的传输, 因此, 电池的

初始界面电阻从 $278\ \Omega(\text{Li/PVC/LFP})$ 降低到 $93\ \Omega(\text{Li/PVC-TMP/LFP})$ 。

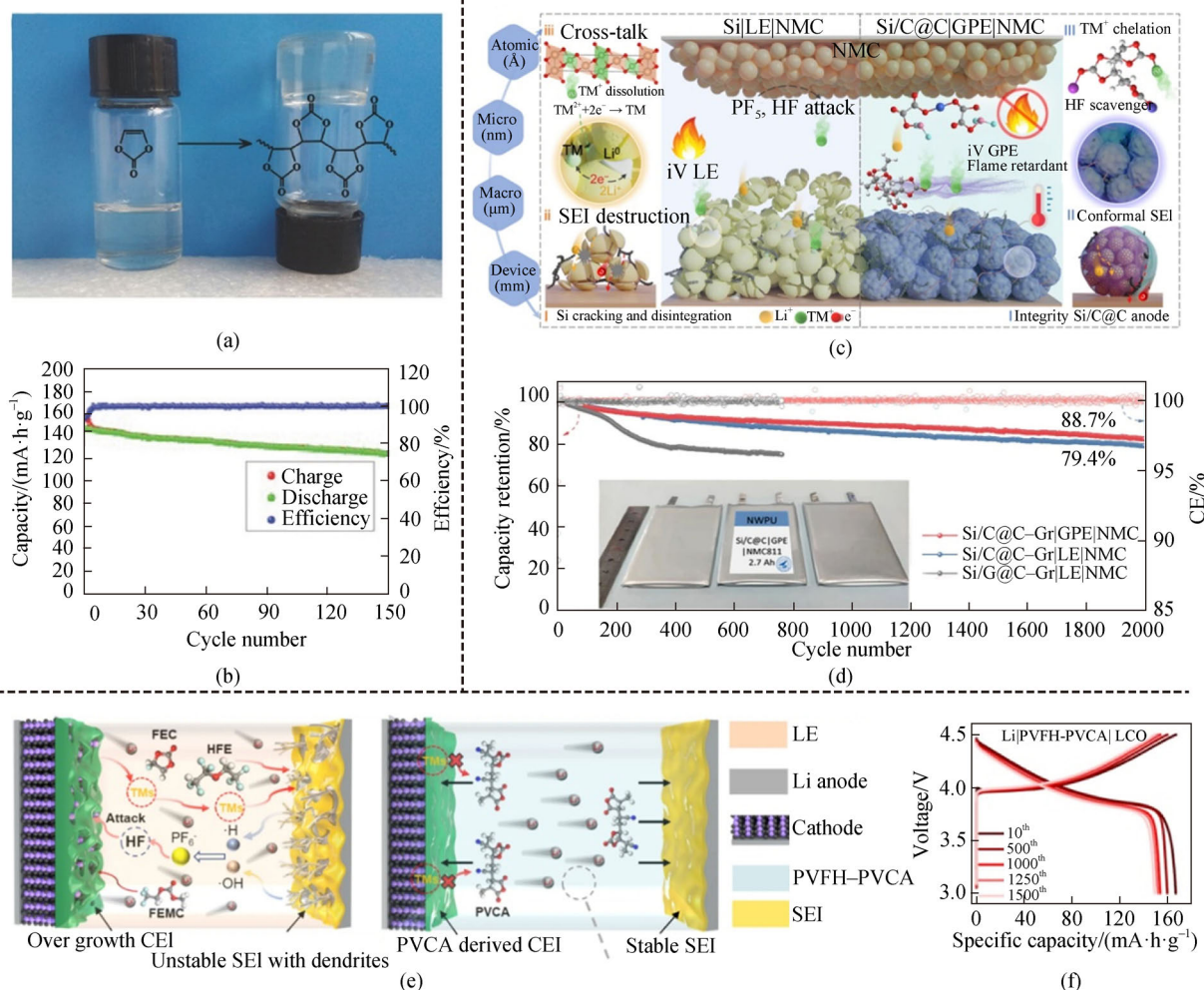


图 29 (a) VC 在 60 °C 加热 24 h 后原位聚合成 PVCA 的图像^[144]; (b) Li/PVCA/LiCoO₂ 电池 5.5–4.3 V、0.1 C 下的循环性能^[144]; (c) 全电池模型示意图^[148]; (d) Si/C@C-Gr/GPE/NMC、Si/C@C-Gr/LE/NMC 和 Si/G@C-Gr/LE/NMC 全电池的循环性能^[148]; (e) 用 PVFH-PVCA 聚合物电解质设计高性能电池模型示意图^[145]; (f) Li/PVFH-PVCA/LCO 电池的充放电曲线^[145]

Fig. 29 (a) Images of *in situ* polymerization of VC into PVCA after heating at 60 °C for 24 h^[144]; (b) Cycle performance of Li/PVCA/LiCoO₂ battery at 5.5–4.3 V and 0.1 C^[144]; (c) Schematic diagram of full battery model^[148]; (d) Cycle performance of Si/C@C-Gr/GPE/NMC, Si/C@C-Gr/LE/NMC and Si/G@C-Gr/LE/NMC all-battery^[148]; (e) Schematic diagram of a high-performance battery model designed with PVFH-PVCA polymer electrolyte^[145]; (f) Charge and discharge curve of Li/PVFH-PVCA/LCO battery^[145]

聚合物链之间的强相互作用可以提升聚合物电解质的机械强度, 提高电极/电解质之间的界面稳定性, 进而提升电池性能。用丙烯腈(AN)、马来酸酐(MA)和碳酸乙烯酯(VC)合成新型三嵌段共聚物(PVCA), 并将其与聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVFH)混合制备凝胶聚合物(PVFH-PVCA)^[145] (见图 29e)。PVFH 和 PVCA 之间的强相互作用促进了高密度链缠结结构的形成, 使 SPEs 具有优异的机械强度和韧性, 由于 PVCA 界面聚合的特性, 促进正极/电解质之间界面层(CEI)的形成。此外, PVCA 中的氨基、酯基和酸酐基团在锂负极表面优

先被还原形成致密的 SEI 层, Li/PVFH-PVCA/LCO (LiCoO₂) 电池(3.0~4.5 V)在 1 C 倍率下 1500 次循环后容量保持率为 89.2%(见图 28f)。

3.2 聚碳酸亚乙酯基固态电解质原位聚合

尽管聚碳酸酯基 SPEs 可以为离子传输提供路径, 但室温下的离子电导率低^[131–132], 与 PVCA 的刚性结构相比, 带有侧链的碳酸亚乙酯(VEC)聚合得到的 PVEC 聚合物链段更具柔性, 且由于 EC 单元的空间位阻效应导致 VEC 单体的聚合度较低, 因此 PVEC 基 SPEs 具有更高的离子电导率。Yu 等^[23]以 AIBN 为引发剂、以 LiTFSI 为锂盐, 原位聚合制

备了 PVEC 聚合物电解质(见图 30a)。PVEC-PE 具有良好的离子电导率($2.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C) (见图 30b)和电化学窗口($>4.5 \text{ V}$)。但 PVEC-PE 的 TG 曲线(见图 30c)表明在 200°C 时聚合物存在约 20% 的质量损失,说明电解质中含有一些单体和低聚物。因此,高分子聚合物 PVEC 作为骨干的缓慢离子迁移和增强机械强度和热稳定性,而低分子低聚物嵌入间隙导致更快的离子迁移, Li/PVEC-PE/LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 电池的初始放电容量为 $190 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.5 C 下 200 次循环后容量保持为 75%。随后,为了提高 PVEC 电解质的抗氧化能力,进而提升电池的循环性能。此外,还通过调整分子结构,使用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 对 VEC 单体同时进行开环和加成聚合来制备链状

结构的聚碳酸酯电解质(C-PVEC)^[159], 其展现出较好的抗氧化性(电化学窗口为 4.8 V)、离子导电性($1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C)和锂离子迁移数(0.58)。通过消除聚合物分子结构中的弱键合以及在开环聚合过程中形成的 Li_xSn 合金, 分别增强了正极/电解质和负极/电解质界面的兼容性。Li/C-PVEC/LCO 电池在 1 C 下 100 次循环后容量保持率为 89%, 显示出良好的循环稳定性和与电极的界面相容性。

由于聚合物电解质中存在浓差极化, 导致较高的界面电场和过电势, 因此, 需要进一步提高聚合物电解质的锂离子迁移数(t_{Li^+})和离子电导率。通过聚合物网络限制 SPEs 中阴离子的移动来提高 t_{Li^+} , 在 PVDF-HFP 多孔结构中聚合 VEC 和季戊四醇四

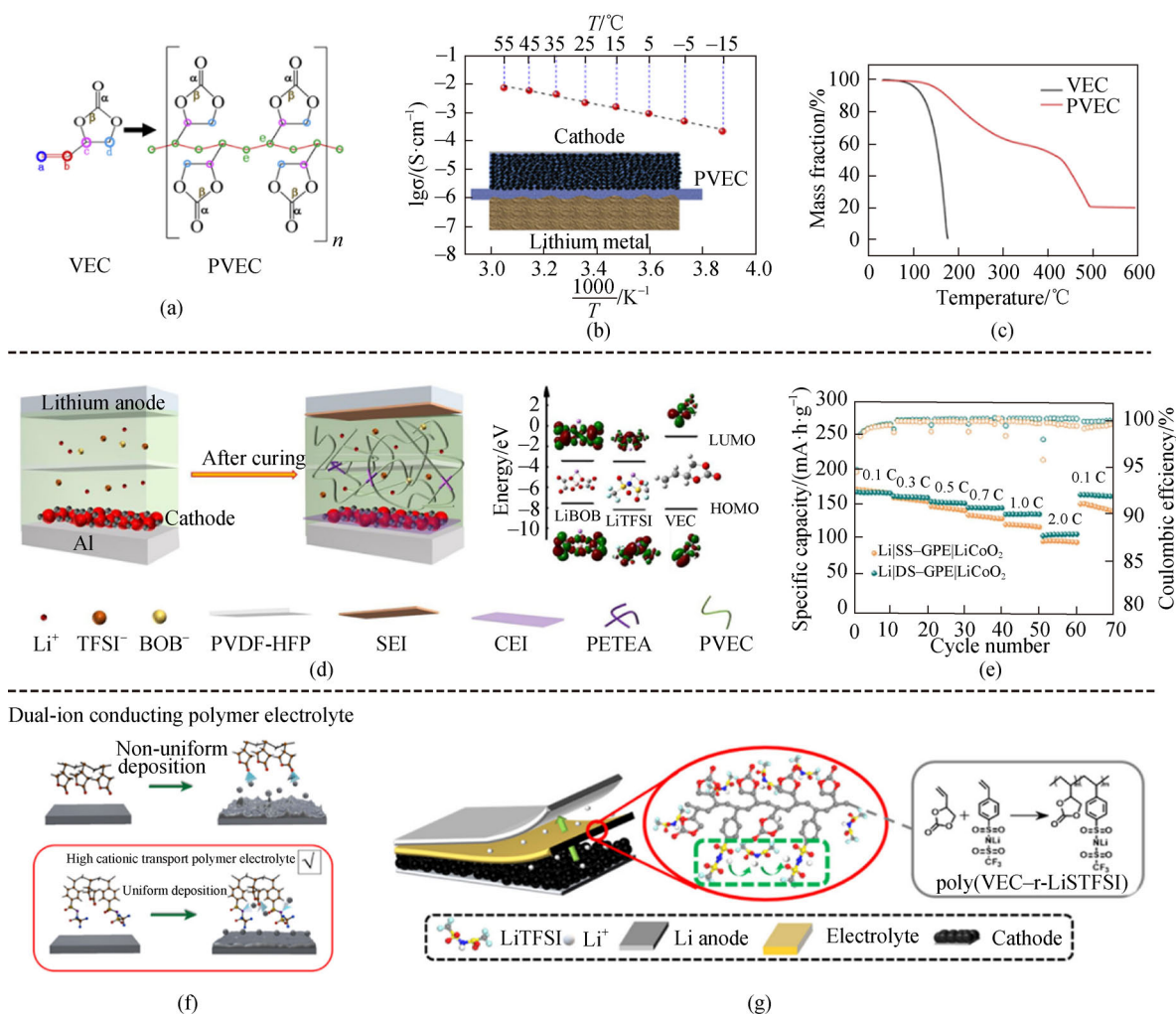


图 30 (a)由 VEC 前驱体聚合的 PVEC 结构示意图^[23]; (b) PVEC-PE 的离子电导率^[23]; (c) VEC 和 PVEC 的 TG 曲线^[23]; (d) DS-GPE 的设计策略及溶剂组分的 HOMO 和 LUMO 能量值示意图^[142]; (e) Li/SS-GPE/LCO 和 Li/DS-GPE/LCO 电池的倍率性能^[142]; (f) 高 t_{Li^+} 聚合物电解质的界面迁移动力学^[147]; (g) poly(VEC10-r-LiSTFSI)的合成制备示意图^[147]

Fig. 30 (a) Schematic diagram of PVEC chain structure polymerized by VEC precursors^[23]; (b) Ionic conductivity of VEC-PE^[23]; (c) TG curve of PVEC and VEC^[23]; (d) Design strategy of DS-GPE and schematic diagram of HOMO and LOMO energy values of solvent components^[142]; (e) Magnification performance of Li/SS-GPE/LCO and Li/DS-GPE/LCO batteries^[142]; (f) Interfacial migration kinetics of high t_{Li^+} polymer electrolytes^[147]; (g) Schematic diagram of synthesis and preparation of poly(VEC10-r-LiSTFSI)^[147]

丙烯酸酯 (PETEA) 制备凝胶聚合物电解质 (GPEs)^[142]。GPEs 中聚合物网络可以有效地限制阴离子的运动, 从而提高 t_{Li^+} , 降低电解质的界面电场并提高电池的倍率性能。此外, LiBOB 具有比 VEC 和 LiTFSI 更高的 HOMO 能级, 在正极表面优先氧化形成富含 B-O、B-F 和 LiF 的 CEI 层(见图 30d~图 30e)。因此, DS-GPE 具有高离子导电性 ($6.9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 25°C)、高锂离子迁移数 (0.512) 和良好的界面兼容性。此外, 还可以通过接枝共聚引入特殊单元促进 Li^+ 在 SPEs 中的迁移来提高 t_{Li^+} , 将与 TFSI⁻ 具有相似结构的 -STFSI 单元引入 PVEC 聚合物骨架中。由于接枝单元 (-STFSI) 和 TFSI⁻ 与 Li^+ 的结合能相当, 聚合物电解质 (HTPE)^[147] 可以使 Li^+ 更容易在接枝单元 (-STFSI) 和 TFSI⁻ 之间快速迁移, 实现 Li^+ 的高度溶剂化, HTPE 表现出较高的 t_{Li^+} (0.73) 和高离子电导率 ($1.60 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) (见图 30f~图 30g)。焓-熵调控策略^[141] 通过对聚合物主链的分子设计(见图 31a), 也实现了调控阳离子/阴离子溶剂化的共聚物电解质 (PCCEs), 在聚合物主链中引入弱溶剂化线性碳酸酯与强溶剂化环状碳酸酯段, 使 Li^+ 离子的离子-偶极相互作用被削弱, 增加了 Li^+ 的迁移动力学和扩散速

率; 在聚合物骨架上引入的双丙烯酰胺基交联片段与 DFOB 形成强氢键相互作用, 有效抑制了阴离子的迁移, 使 SPEs 的 t_{Li^+} 提高到 0.76 , 组装的 Li/PCCEs/NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 电池循环 800 次后容量保持率为 82.2% 。

尽管 PVEC 具有较宽的电化学窗口, 但 SPEs 的宽电化学稳定窗口并不能作为长循环寿命锂离子电池的高截止电压。这主要是因为过渡金属离子的催化活性会加剧 SPEs 的氧化分解, 进而导致电池的容量衰减。因此通过调控设计基团改善 SPEs 与高电压正极材料的相容性, 进而提升电池的循环性能。Chen 等^[146] 用紫外光引发聚合将吡咯的离子液体 (IL)、全氟化交联剂 (OFHDADO) 和 VEC 共聚制备了一种新型的全氟化交联 SPEs (见图 31b~图 31c)。OFHDADO 中含有全氟化亚甲基链, 与 VEC 共聚后, 其多氟化基团的电子吸引效应使电子云均匀分布在聚合物链上, 从而避免在单一位置上被氧化, 从而增强 SPEs 的抗氧化性能。Li/SPEs/NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 电池在 0.5 C 倍率下 200 次循环后容量保持率为 90% , 最高放电容量为 $164.19 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 31d)。

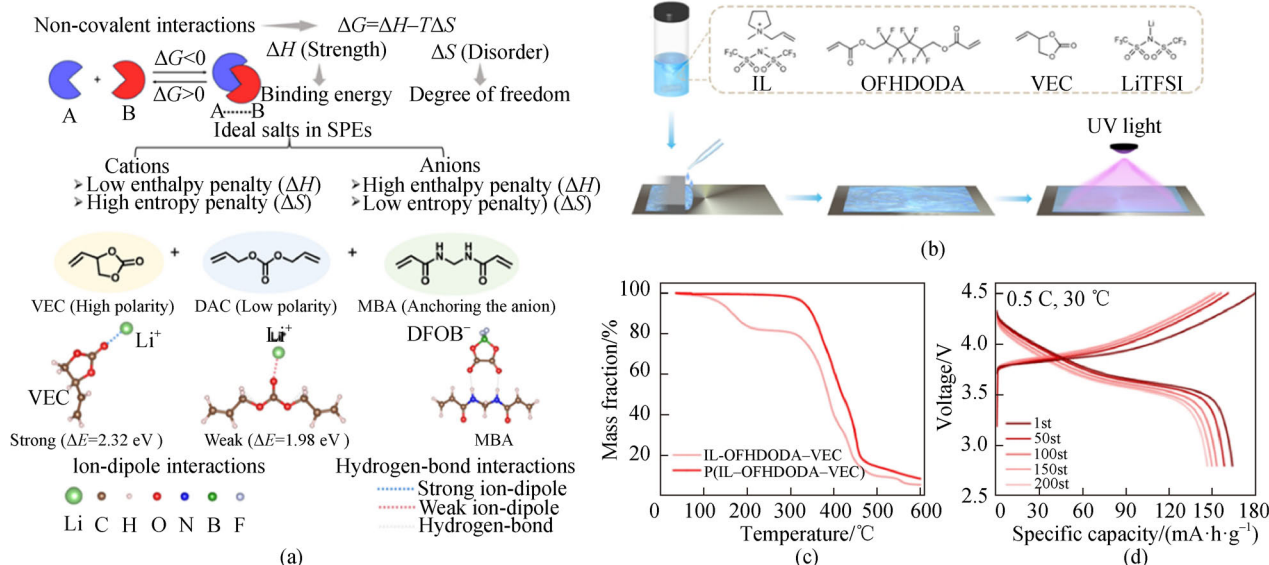


图 31 (a)焓-熵调控的高性能电解质的分子设计^[141]; (b) P(IL-OFHDODA-VEC)的制备示意图^[146]; (c) IL-OFHDODA-VEC 和 P(IL-OFHDODA-VEC)的 TG 曲线^[146]; (d) Li/P(IL-OFHDODA-VEC)/NCM523 电池的充放电曲线^[146]

Fig. 31 (a) Molecular design of high performance electrolytes regulated by enthalpy-entropy^[141]; (b) Schematic diagram of preparation of P(IL-OFHDODA-VEC)^[146]; (c) TG curves of IL-OFHDODA-VEC and P(IL-OFHDODA-VEC)^[146]; (d) Charge and discharge curves of Li/P(IL-OFHDODA-VEC)/NCM523 battery^[146]

3.3 聚甲基丙烯酸酯基固态电解质原位聚合

聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 与锂金属负极有很好的相容性, 但较低的室温电导率和较差的机械性能限制了它的实际应用。甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (PEGDMA) 原位构建的交联

网络可以提升电解质 (FGPPE) 的机械性能 (见图 32a~图 32b)^[154], 亲核氟化物 (四丁基氟化铵, TBAF) 的加入提高了 FGPPE 的抗氧化性, 此外, TBAF 的强吸电子基团 (C-F) 降低了聚合物中氧原子的亲核性, 从而导致聚合物链段与 Li^+ 的配位作用较弱, 使

得 Li^+ 离子更容易从聚合物链段上解离并迁移。该电解质具有高离子导 ($6.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和较高的 t_{Li^+} (0.82), $\text{Li}/\text{NCM811}$ 全电池在 1 C 的倍率下循环 180 次后容量保持率为 80%。无机陶瓷颗粒^[153]的添加也可以提升 SPEs 的离子导电率, 将低分子量的 PEGDME 嵌入 PMMA 骨架中, 并添加陶瓷填料 LiTa_2PO_8 (LTPO) 原位制备准固态复合电解质 (PEGDME@PMMA)^[151], 低分子量的 PEGDME 具有良好的离子传输能力, PMMA 中的 $[-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-]$ 基团可以促进锂盐的解离, 增加自由 Li^+ 离子的浓度, 陶瓷填料 LTPO 的添加建立了新的 Li^+ 迁移通道 (见图 32c), 三者协同作用提高电解质的离子导 ($1.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30°C)。

PMMA 的羰基侧链能够与碳酸酯类溶剂中的氧原子发生相互作用, 可吸附电解液^[150, 160–161]。因此, 可以通过在聚合中加入小分子解决 SPE 室温离子电导率低的问题。将 PEO、PMMA 和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 共聚, 加入丁二腈 (SN) 和 FEC 制备了共混聚合物电解质 (BPE)^[162], SN 和 FEC 的加入使 BPE 在室温下具有高离子电导率 ($1.08 \times$

$10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。使用 PMMA 作为单体、新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA) 作为交联剂, 在电解液 (1 mol/L LiPF_6 in EC: DMC: EMC=1:1:1) 中原位交联聚合制备了凝胶聚合物电解质 (GPE)^[150]。该 GPE 在 25°C 条件下离子电导率为 $1.391 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在乙二醇二甲醚 (DME) 中原位聚合丙烯酸酯 (MMA) 制备准固态凝胶电解质 (见图 32d)^[161]。DME 不仅能够提供高离子导电率 ($7.49 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 还能渗透厚电极, 建立 Li^+ 导电网络和电荷转移界面, 此外, PMMA 可以参与 Li^+ 溶剂化结构 (见图 32e), 有效减少 Li^+ 与 DME 的结合, 从而抑制石墨中的 Li^+ -DME 共插层行为, 组装的石墨/NCM811 软包电池在高负载量 ($17.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) 条件下表现出优异的倍率性能。

在聚丙烯酸酯网络中添加功能性小分子形成的凝胶聚合物电解质具有很好的柔性, 展现了良好的应用前景, 使用苯基 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 磷氧化物引发丙烯酸丁酯 (BA) 单体和聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA) 交联剂紫外光交联聚合制备了 PEL 电解质 (见图 33a)^[163], 1-乙基-3-甲基咪唑啉双 (三氟甲磺酰) 亚胺 (EMIMTFSI) 的加入使得锂盐溶解并快速迁移

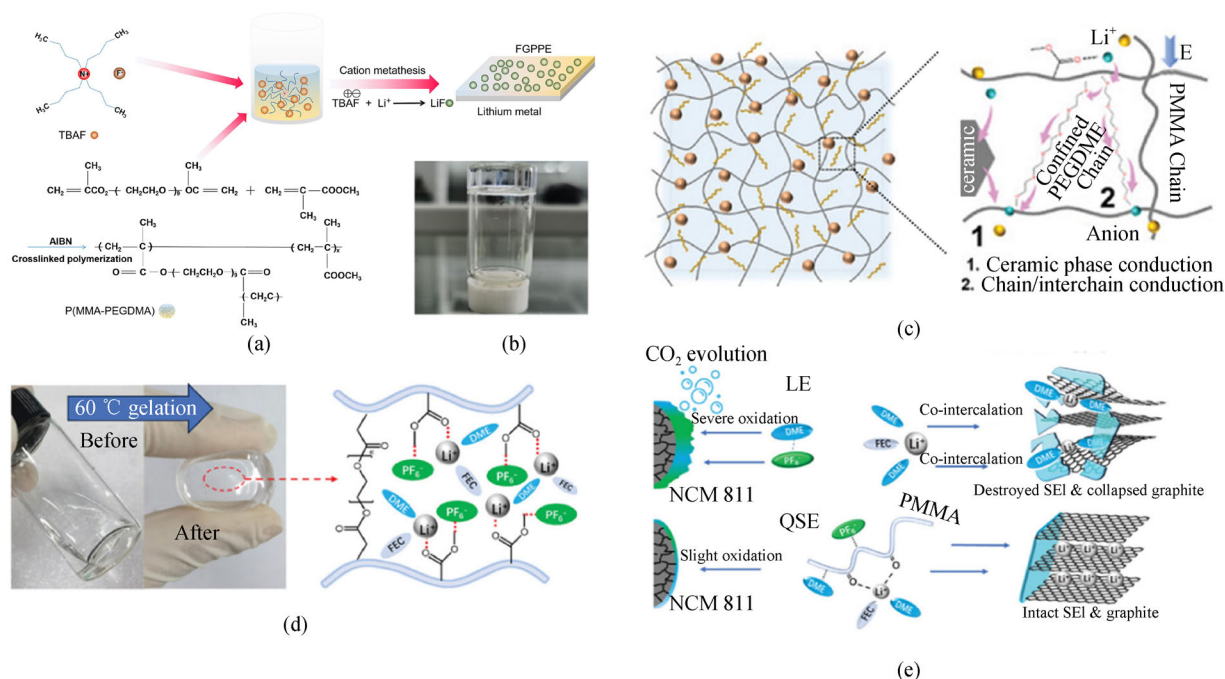


图 32 (a) TBAF 和 P(MMA-PEGDMA) 交联聚合的示意图及其在金属锂表面作用机理产生富氟界面示意图^[154]; (b) GPPE 聚合后的照片^[154]; (c) PEGDME@PMMA 复合电解质示意图及内部锂离子的传导途径^[151]; (d) 聚合后 QSE 的光学照片及其内部分子结构示意图^[161]; (e) 石墨/LE/NCM811 和石墨/QSE/NCM811 电池充电过程中的界面反应示意图^[161]

Fig. 32 (a) Schematic diagram of cross-linked polymerization of TBAF and P(MMA-PEGDMA) and its mechanism of action on lithium metal surface to produce fluorine-rich interface^[154]; (b) Optical photo of FGPPE after polymerization^[154]; (c) Schematic diagram of the PEGDME@PMMA composite electrolyte prepared in this work and the internal Li-ion conduction pathways^[151]; (d) Optical image of the polymerized QSE and schematic diagram of its internal molecular structure^[161]; (e) Schematic of the interfacial behavior during the charging process in graphite/LE/NCM811 pouch cells and graphite/QSE/NCM811 pouch cells^[161]

Li^+ , PEL 在室温下具有较高的离子导($1.19 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (见图 33b)。此外, PEL 电解质弹性应变可达 1000% (见图 33c), 当对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) /PEL/LFP 软包电池多次弯曲测试时, 电池仍可以将 LED 灯点亮, 即使在切割后并暴露在火焰中, 软包电池仍然可以工作, 展示了其卓越的安全性能。类似的, 将 MMA、

三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)共聚制备 GPE(F-GPE) (见图 33d)^[164], 使用 FEC 作为唯一溶剂。由于 FEC 在加热过程中产生的丰富氟自由基, 可以捕获自由基并阻止链式反应, F-GPE 在针刺和绝热速率量热仪测试中表现出优异的安全性(见图 33e)。

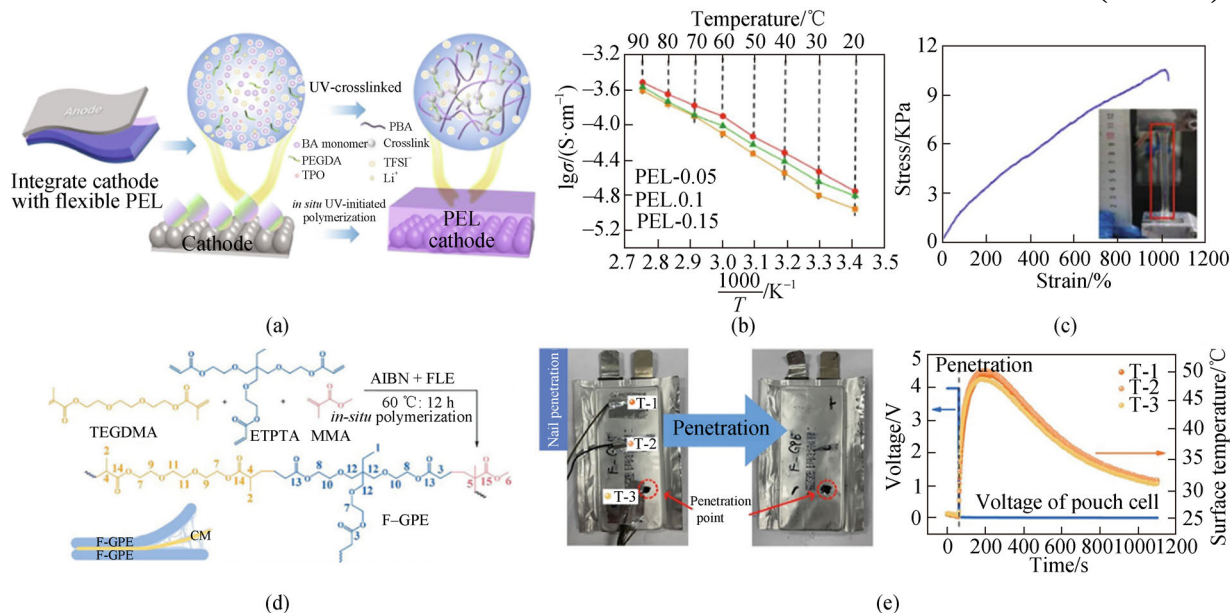


图 33 (a) PEL 电解质原位紫外光引发聚合示意图^[163]; (b) PEL-0.05、PEL-0.1 和 PEL-0.15 的变温离子导电率^[163]; (c) PEL 电解质的拉伸及其应力-应变曲线^[163]; (d) TEGDMA、ETPTA 和 MMA 单体的结构和 F-GPE 聚合物的结构式^[164]; (e) NCM523/F-GPE/石墨软包电池的穿透情况及相应的电压-表面温度变化^[164]

Fig. 33 (a) Schematic diagram of *in-situ* UV polymerization of PEL electrolyte^[163]; (b) Ionic conductivity of PEL-0.05, PEL-0.1 and PEL-0.15^[163]; (c) Tensile and stress-strain curves of PEL electrolyte^[163]; (d) Structure of TEGDMA, ETPTA and MMA monomers and structural formula of F-GPE polymer^[164]; (e) Penetration of NCM523/F-GPE/graphite soft pack cells and the corresponding voltage-surface temperature variation^[164]

尽管上述电解质展现出较好的离子导电率和安全性能, 但依旧存在以下 2 点问题: 1) 当酯基和醚基共聚时, 电解质中含有的醚基($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$)会降低电解质的电化学窗口, 在高电压下容易被氧化, 电解质中含有的酯基($-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$)在匹配锂金属负极时容易被还原, 因此, 酯醚共聚后电解质在更高电压($>4 \text{ V}$)、匹配高负载正极($>15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)或更长寿命循环(>1000 圈)过程中会被分解, 造成容量衰减; 2) 对于原位聚合电解质, 聚合度低的体系内仍然含有未反应的单体, 剩余单体不利于电池的安全性能, 且在高电压下可能会被氧化导致循环性能下降(尤其是在低温或高倍率下)。此外, 大部分聚合过程可能伴随着气泡的产生, 难以保证聚合度的均一化。因此, 高电压 SPEs 的分子结构以及原位聚合工艺还需要进一步优化。

4 总结与展望

SPEs 因其界面接触性好、柔韧性高、结构易于

调控、成本相对较低、与目前的电池产线兼容性高等优势而被认为是将最先产业化的固态电解质体系。在众多 SPEs 体系中, 聚醚电解质和聚酯电解质凭借其相对较高的离子电导率成为研究的热点。本文系统回顾了聚醚基与聚酯基 SPEs 在固态锂电池中的研究进展, 并简要概述了原位聚合策略在实用中需要克服的挑战。

聚醚基 SPEs 与锂负极有很好的相容性, 但其离子电导率较低且抗氧化能力差, 往往只能匹配低电压正极。因此, 通过聚合物进行分子结构设计, 引入功能性基团($-\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 和 $\text{C}=\text{O}$)来降低 SPEs 的 HOMO 值, 提高电解质的抗氧化能力; 通过共聚、共混和复合等策略, 降低分子链的结晶度, 提高聚醚基 SPEs 的离子电导率。聚酯电解质具有优异的抗氧化性, 但聚酯电解质的室温离子导较低, 且与负极的稳定性较差。因此, 探究分子结构-离子导的构效关系, 优化聚合物分子结构来提升聚酯电解质的室温离子导, 引入多功能基团, 构建稳定的 SEI

层等是研究重点。原位聚合工艺的开发不仅兼容了目前的电池生产线,还显著改善了电解质与电极的界面相容性,特别是在含有少量液体的情况下大幅提高了离子电导率,有利于提高固态电池的快充和低温性能。

尽管取得了重要进展,聚醚、聚酯电解质以及原位聚合技术在实现大规模商业化应用之前仍面临一些挑战。如何在提高离子电导率和电化学稳定性的同时保持良好的机械性能和界面相容性,是 SPEs 研发的关键问题。此外,经济性和规模化制备是实现商业化应用的重要考量因素,需要探索更加绿色、高效的制备工艺。

目前, SPEs 在全固态锂离子电池中的发展主要围绕以下几个方面: 1) 设计新的分子结构,探究分子结构-性能的构效关系,提升电解质的离子导和界面稳定性; 2) 运用先进表征技术探究不同 SPEs 体系下的离子传输机制; 3) 由于所有的电化学反应均发生在界面,应深入研究聚合物电解质与正负极界面的相互作用机制,借助原位表征技术实时监测界面行为,通过界面工程提高界面稳定性; 4) 优化多功能复合体系,共混、有机无机复合、加入添加剂等可以在多方面同时改善性能,但不同组分间在不同尺度下的相互作用需要深入研究和利用; 5) 双层或多层 SPEs 可以极大地拓宽电化学窗口,在提高离子电导率的同时应避免两相电解质长期共存下的扩散和界面反应; 6) 探究 SPEs 在转化型正极等正负极体系的应用,形成其在特定场景的优势; 7) 探究锂盐和聚合物的回收方法,进一步降低 SPEs 的制造成本,减少对环境的影响,实现可持续发展,为固态锂离子电池的大规模应用提供更加有利的条件。

为了提高离子电导率,提出了含液态的准固态电解质(QSSEs), QSSEs 的发展目前主要需要解决以下几个问题: 1) 提高聚合物的分子对高电压正极材料和低电压负极材料的稳定性; 2) 提高聚合物分子的锁液能力,抑制界面副反应,提高电池的安全性; 3) 调控聚合物、溶剂和锂盐等组分间的相互作用,优化 Li^+ 的溶剂化结构,实现 Li^+ 的快速迁移。4) 电解质膜厚度和电极活性物质负载量需要尽量接近或超过商用液态电池的指标。此外,在大容量的储能电池的生产中($>200\text{ A}\cdot\text{h}$),由于电芯内部的升温不均一,导致电芯内部的局部不均一,应深入研究各种因素(引发剂活性、引发剂用量、聚合温度)对聚合反应的影响,甚至采用“分步的原位固化”路

线,将聚合物在电池隔膜、正极、负极分别原位固化,再叠片组装固态电池。

综上所述,聚醚电解质、聚酯电解质和原位聚合技术的协同发展,为固态锂电池的商业化应用奠定了重要基础,未来高性能、低成本的 SPEs,特别是原位固化的开发,将有望在短期内大规模的应用,成为最先实用化的固态电池体系。

参考文献:

- [1] LU Y X, RONG X H, HU Y S, et al. Research and development of advanced battery materials in China[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 144–153.
- [2] CHEN R S, LI Q H, YU X Q, et al. Approaching practically accessible solid-state batteries: Stability issues related to solid electrolytes and interfaces[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(14): 6820–6877.
- [3] ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z J, et al. Solid garnet batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(5): 1190–1199.
- [4] CHEN S J, XIE D J, LIU G Z, et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 14: 58–74.
- [5] WANG C H, LIANG J W, KIM J T, et al. Prospects of halide-based all-solid-state batteries: From material design to practical application[J]. *Sci Adv*, 2022, 8(36): eadc9516.
- [6] ZHANG X Y, CHENG S C, FU C K, et al. Advancements and challenges in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Nano Micro Lett*, 2024, 17(1): 2.
- [7] LI W, MA L, LIU S S, et al. Thermally depolymerizable polyether electrolytes for convenient and low-cost recycling of LiTFSI[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(38): e202209169.
- [8] HAO S M, ZHU J X, HE S, et al. Water-in-polymer electrolyte with a wide electrochemical window and recyclability[J]. *Nat Sustain*, 2024, 7: 661–671.
- [9] FENTON D E, PARKER J M, WRIGHT P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, 14(11): 589.
- [10] NAGAOKA K, NARUSE H, SHINOHARA I, et al. High ionic conductivity in poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) dissolving lithium perchlorate[J]. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1984, 22(12): 659–663.
- [11] WATANABE M, TOGO M, SANUI K, et al. Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly(β -propiolactone) and lithium perchlorate[J]. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2908–2912.
- [12] BLONSKY P M, SHRIVER D F, AUSTIN P, et al. Polyphosphazene solid electrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(22): 6854–6855.
- [13] WATANABE M, RIKUKAWA M, SANUI K, et al. Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly(ethylene succinate) and lithium perchlorate[J]. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2902–2908.
- [14] BANNISTER D J, DAVIES G R, WARD I M, et al. Ionic conductivities of poly(methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) complexes with LiSO_3CH_3 [J]. *Polymer*, 1984, 25(11): 1600–1602.
- [15] ALAMGIR M, MOULTON R D, ABRAHAM K M. Li^+ -conductive polymer electrolytes derived from poly(1, 3-dioxolane) and polytetrahydrofuran[J]. *Electrochim Acta*, 1991, 36(5–6): 773–782.
- [16] WEI X Y, SHRIVER D F. Highly conductive polymer electrolytes containing rigid polymers[J]. *Chem Mater*, 1998, 10(9): 2307–2308.

- [17] SMITH M J, SILVA M M, CERQUEIRA S, et al. Preparation and characterization of a lithium ion conducting electrolyte based on poly(trimethylene carbonate)[J]. *Solid State Ion*, 2001, 140(3–4): 345–351.
- [18] YU X Y, XIAO M, WANG S J, et al. Fabrication and characterization of PEO/PPC polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(5): 2718–2722.
- [19] OHNO H, ITO K. Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction[J]. *Chem Lett*, 1998, 27(8): 751–752.
- [20] HU P, DUAN Y L, HU D P, et al. Rigid-flexible coupling high ionic conductivity polymer electrolyte for an enhanced performance of LiMn₂O₄/graphite battery at elevated temperature[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8): 4720–4727.
- [21] WU H, TANG B, DU X F, et al. LiDFOB initiated *in situ* polymerization of novel eutectic solution enables room-temperature solid lithium metal batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(23): 2003370.
- [22] PAN X Y, SUN H, WANG Z X, et al. High voltage stable polyoxalate catholyte with cathode coating for all-solid-state Li-metal/NMC622 batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(42): 2002416.
- [23] LIN Z Y, GUO X W, WANG Z C, et al. A wide-temperature superior ionic conductive polymer electrolyte for lithium metal battery[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104786.
- [24] WANG J C, ZHOU W J, ZHANG N, et al. Review on poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes: key issues, potential solutions, and outlook[J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(19): 18395–18412.
- [25] TAKAHASHI Y, TADOKORO H. Structural Studies of Polyethers, $-(CH_2)_m-O-)_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*, 1973, 6(5): 672–675.
- [26] 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]. *Chem Commun*, 2022, 58(59): 8182–8193.
- [27] 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 Environ Sci*, 2020, 13(5): 1318–1325.
- [28] RONG Z L, SUN Y, YANG M, et al. How the PEG terminals affect the electrochemical properties of polymer electrolytes in lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103066.
- [29] BAO W D, ZHANG Y, CAO L, et al. An H₂O-initiated crosslinking strategy for ultrafine-nanoclusters-reinforced high-toughness polymer-In-plasticizer solid electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(41): e2304712.
- [30] ZHU J, ZHAO R Q, ZHANG J P, et al. Long-cycling and high-voltage solid state lithium metal batteries enabled by fluorinated and crosslinked polyether electrolytes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(17): e202400303.
- [31] YOU D L, LAI Z W, WEI W, et al. High-voltage all-solid-state lithium metal batteries enabled by localized high-salt-concentration in-chain clustering copolymer electrolytes[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(7): 2415464.
- [32] XIONG Z, WANG Z X, ZHOU W, et al. 4.2 V polymer all-solid-state lithium batteries enabled by high-concentration PEO solid electrolytes[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 57: 171–179.
- [33] LI J J, HU H M, FANG W H, et al. Impact of fluorine-based lithium salts on SEI for all-solid-state PEO-based lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(38): 2303718.
- [34] TONG B, SONG Z Y, FENG W F, et al. Design of a teflon-like anion for unprecedentedly enhanced lithium metal polymer batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(15): 2370057.
- [35] SONG Z Y, TIAN M Y, ZHU J, et al. Super SEI-forming anion for enhanced interfacial stability in solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(47): 2410954.
- [36] YANG X F, SUN Q, ZHAO C T, et al. Self-healing electrostatic shield enabling uniform lithium deposition in all-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 194–199.
- [37] WU K, LI A, TAN J, et al. SnF₂-catalyzed lithiophilic–lithiophobic gradient interface for high-rate PEO-based all-solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(44): e202410347.
- [38] 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]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 9150.
- [39] ZHANG H, DENG J H, XU H T, et al. Molecule crowding strategy in polymer electrolytes inducing stable interfaces for all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(31): e2403848.
- [40] LI R Y, HUA H M, YANG X Y, et al. The deconstruction of a polymeric solvation cage: A critical promotion strategy for PEO-based all-solid polymer electrolytes[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(15): 5601–5612.
- [41] LIN D C, LIU W, LIU Y Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte *via in situ* synthesis of monodispersed SiO₂ nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 459–465.
- [42] OU C, YE S Y, LI Z J, et al. The intermolecular interaction enables ordered ion transport in quasi-solid-state electrolyte for ultra-long life lithium-metal battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 67: 103277.
- [43] WANG W K, YANG Y F, YANG J, et al. Neuron-like silicone Nanofilaments@Montmorillonite nanofillers of PEO-based solid-state electrolytes for lithium metal batteries with wide operation temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(34): e202400091.
- [44] PAN K C, ZHANG L, QIAN W W, et al. A flexible ceramic/polymer hybrid solid electrolyte for solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(17): e2000399.
- [45] LI Z, HUANG H M, ZHU J K, et al. Ionic conduction in composite polymer electrolytes: Case of PEO: Ga–LLZO composites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(1): 784–791.
- [46] DU A, LU H T, LIU S S, et al. Breaking the trade-off between ionic conductivity and mechanical strength in solid polymer electrolytes for high-performance solid lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(31): 2400808.
- [47] YU D Y, MIN J, LIN F, et al. Mechanically and thermally robust gel electrolytes built from A charged double helical polymer[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(24): e2312513.
- [48] 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]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(30): e202400477.
- [49] ZHOU W D, WANG Z X, PU Y, et al. Double-layer polymer electrolyte for high-voltage all-solid-state rechargeable batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(4): 1805574.
- [50] YE Q, LIANG H Y, WANG S H, et al. Fabricating a PVDF skin for PEO-based SPE to stabilize the interface both at cathode and anode for Li-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 70: 356–362.
- [51] YI M Y, LI J, WANG M R, et al. Suppressing structural degradation of single crystal nickel-rich cathodes in PEO-based all-solid-state batteries: Mechanistic insight and performance[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 579–588.

- [52] ZHENG J G, SUN C G, WANG Z X, et al. Double ionic-electronic transfer interface layers for all-solid-state lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(34): 18448–18453.
- [53] HALAT D M, SNYDER R L, SUNDARARAMAN S, et al. Modifying Li^+ and anion diffusivities in polyacetal electrolytes: A pulsed-field-gradient NMR study of ion self-diffusion[J]. *Chem Mater*, 2021, 33(13): 4915–4926.
- [54] SONG Z Y, WANG X X, WU H, et al. Bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolyte for rechargeable lithium batteries: A perspective[J]. *J Power Sources Adv*, 2022, 14: 100088.
- [55] LI Z, WANG L, HUANG X D, et al. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI): A prominent lithium salt in lithium-ion battery electrolytes—fundamentals, progress, and future perspectives[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(48): 2408319.
- [56] XU Z, ZHANG X, YANG J, et al. High-voltage and intrinsically safe electrolytes for Li metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 9856.
- [57] QIAO L X, RODRIGUEZ PEÑA S, MARTÍNEZ-IBAÑEZ M, et al. Anion π - π stacking for improved lithium transport in polymer electrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(22): 9806–9816.
- [58] CHEN X, ZHANG Q. Atomic insights into the fundamental interactions in lithium battery electrolytes[J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53(9): 1992–2002.
- [59] ZHOU Q, MA J, DONG S M, et al. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(50): 1902029.
- [60] XU B Y, LI X Y, YANG C, et al. Interfacial chemistry enables stable cycling of all-solid-state Li metal batteries at high current densities[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(17): 6542–6550.
- [61] FANG R Y, XU B Y, GRUNDISH N S, et al. Li_2S_6 -integrated PEO-based polymer electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(32): 17701–17706.
- [62] SHENG O W, ZHENG J H, JU Z J, et al. *In situ* construction of a LiF-enriched interface for stable all-solid-state batteries and its origin revealed by cryo-TEM[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(34): 2000223.
- [63] XU J R, LI J M, LI Y X, et al. Long-life lithium-metal all-solid-state batteries and stable Li plating enabled by *in situ* formation of Li_3PS_4 in the SEI layer[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(34): e2203281.
- [64] WEI Y, LIU T H, ZHOU W J, et al. Enabling all-solid-state Li metal batteries operated at 30 °C by molecular regulation of polymer electrolyte[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(10): 2203547.
- [65] GUO W Q, LIU Q, WU K, et al. Tailoring heterogeneous interfacial chemistry enables long-term cycling of all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103006.
- [66] ZHANG Z, WANG J L, ZHANG S L, et al. Stable all-solid-state lithium metal batteries with Li_3N -LiF-enriched interface induced by lithium nitrate addition[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 229–237.
- [67] SHENG O W, HU H L, LIU T F, et al. Interfacial and ionic modulation of poly(ethylene oxide) electrolyte *via* localized iodization to enable dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(14): 2111026.
- [68] WANG H N, HOU T Y, CHENG H, et al. Bifunctional LiI additive for poly(ethylene oxide) electrolyte with high ionic conductivity and stable interfacial chemistry[J]. *J Energy Chem*, 2022, 71: 218–224.
- [69] ZHOU H Y, OU Y, YAN S S, et al. Supramolecular polymer ion conductor with weakened Li ion solvation enables room temperature all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(35): e202306948.
- [70] CROCE F, APPETECCHI G B, PERSI L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394: 456–458.
- [71] REDDY M J, CHU P P, KUMAR J S, et al. Inhibited crystallization and its effect on conductivity in a nano-sized Fe oxide composite PEO solid electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 535–540.
- [72] ZHANG Y, BAO W D, LI H Y, et al. Incorporating highly dispersed alumina in PEO-based solid electrolytes by vapor phase infiltration for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 28: 101074.
- [73] WANG C, YANG T Q, ZHANG W K, et al. Hydrogen bonding enhanced SiO_2 /PEO composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3400–3408.
- [74] CROCE F, PERSI L, SCROSATI B, et al. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(16): 2457–2461.
- [75] LIU W, LIN D C, SUN J, et al. Improved lithium ionic conductivity in composite polymer electrolytes with oxide-ion conducting nanowires[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(12): 11407–11413.
- [76] FU C K, LOU S F, XU X, et al. Capacity degradation mechanism and improvement actions for 4 V-class all-solid-state lithium-metal polymer batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123665.
- [77] SU Y X, XU F, ZHANG X R, et al. Rational design of high-performance PEO/ceramic composite solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 82.
- [78] LIU L H, CHU L H, JIANG B, et al. $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ nanoparticle-reinforced solid polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Solid State Ion*, 2019, 331: 89–95.
- [79] HU X K, CHENG Y, DONG G Y, et al. Cation framework nanowires enabling composite solid-state electrolyte with anion exchange platform for rapid Li^+ conduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(32): 2316018.
- [80] LI J, CAI Y J, ZHANG F J, et al. Exceptional interfacial conduction and LiF interphase for ultralong life PEO-based all-solid-state batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 108985.
- [81] ZHANG X K, XIE J, SHI F F, et al. Vertically aligned and continuous nanoscale ceramic-polymer interfaces in composite solid polymer electrolytes for enhanced ionic conductivity[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(6): 3829–3838.
- [82] HUANG Z Y, PANG W Y, LIANG P, et al. A dopamine modified $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ /PEO solid-state electrolyte: Enhanced thermal and electrochemical properties[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(27): 16425–16436.
- [83] LI K, WANG J F, SHEN Q Y, et al. Interfacial design strategy for polymeric lithium metal batteries with superfast charge-transfer kinetics[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(27): 2400956.
- [84] NIE K H, WANG X L, QIU J L, et al. Increasing poly(ethylene oxide) stability to 4.5 V by surface coating of the cathode[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(3): 826–832.
- [85] ROSENBAACH D, MÖDL N, HAHN M, et al. Synthesis and comparative studies of solvent-free brush polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(5): 3373–3388.
- [86] WANG Z Y, SHEN L, DENG S G, et al. 10 μm -thick high-strength solid polymer electrolytes with excellent interface compatibility for flexible all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(25): e2100353.
- [87] WANG S, ZHANG L, ZENG Q H, et al. Cellulose microcrystals with brush-like architectures as flexible all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(8):

- 3200–3207.
- [88] ZHOU M H, LIU R L, JIA D Y, et al. Ultrathin yet robust single lithium-ion conducting quasi-solid-state polymer-brush electrolytes enable ultralong-life and dendrite-free lithium-metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(29): e2100943.
- [89] XU H F, YANG D J, NIU Y X, et al. Deciphering and integrating functionalized side chains for high ion-conductive elastic ternary copolymer solid-state electrolytes for safe lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(36): e202406637.
- [90] WANG T Y, ZHANG Y M, HUANG X Y, et al. Designing weakly and strongly solvating polymer electrolytes: Systematically boosting high-voltage lithium metal batteries[J]. *SusMat*, 2024, 4(4): e219.
- [91] QIN S Y, YU Y N, ZHANG J Y, et al. Separator-free *in situ* dual-curing solid polymer electrolytes with enhanced interfacial contact for achieving ultrastable lithium-metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(34): 2301470.
- [92] YAN Y Y, JU J W, DONG S M, et al. *In situ* polymerization permeated three-dimensional Li⁺-percolated porous oxide ceramic framework boosting all solid-state lithium metal battery[J]. *Adv Sci*, 2021, 8(9): 2003887.
- [93] LIN D C, YUEN P Y, LIU Y Y, et al. A silica-aerogel-reinforced composite polymer electrolyte with high ionic conductivity and high modulus[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): e1802661.
- [94] ZHANG Z B, LIU X F, WANG D, et al. Architecting obliquitous and rich ion transport bridges in polymer electrolytes for room temperature long-life solid-state batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 69: 103419.
- [95] AN H W, LIU Q S, AN J L, et al. Coupling two-dimensional fillers with polymer chains in solid polymer electrolyte for room-temperature dendrite-free lithium-metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 358–364.
- [96] ZHANG S M, CHEN W, HAO W, et al. A composite gel polymer electrolyte by incorporating modified POSS endowing inorganic-rich SEI formation and stable cycle life for lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 484: 149499.
- [97] ZHANG K, WU F, WANG X R, et al. 8.5 μm -thick flexible-rigid hybrid solid-electrolyte/lithium integration for air-stable and interface-compatible all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(24): 2200368.
- [98] GONG Y Q, WANG C H, XIN M Y, et al. Ultra-thin and high-voltage-stable bi-phasic solid polymer electrolytes for high-energy-density Li metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109054.
- [99] ZHANG D C, LIU Y X, SUN Z Y, et al. Eutectic-based polymer electrolyte with the enhanced lithium salt dissociation for high-performance lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(44): e202310006.
- [100] YANG H, JING M X, WANG L, et al. PDOL-based solid electrolyte toward practical application: Opportunities and challenges[J]. *Nanomicro Lett*, 2024, 16(1): 127.
- [101] LIU F Q, WANG W P, YIN Y X, et al. Upgrading traditional liquid electrolyte *via in situ* gelation for future lithium metal batteries[J]. *Sci Adv*, 2018, 4(10): eaat5383.
- [102] ZHAO Q, LIU X, STALIN S, et al. Solid-state polymer electrolytes with in-built fast interfacial transport for secondary lithium batteries[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 365–373.
- [103] LI D W, GAO D J, TIAN D H, et al. SnF₂-catalyzed formation of polymerized dioxolane as solid electrolyte and its thermal decomposition behavior[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(6): e202114805.
- [104] YANG S J, YUAN H, YAO N, et al. Intrinsically safe lithium metal batteries enabled by thermo-electrochemical compatible *in situ* polymerized solid-state electrolytes[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(35): e2405086.
- [105] MU K X, WANG D, DONG W L, et al. Hybrid crosslinked solid polymer electrolyte *via in situ* solidification enables high-performance solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(47): e2304686.
- [106] SONG S F, GAO W L, YANG G M, et al. Hybrid poly-ether/carbonate ester electrolyte engineering enables high oxidative stability for quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2022, 23: 100893.
- [107] CHEN X F, QIN C H, CHU F L, et al. Contriving a gel polymer electrolyte to drive quasi-solid-state high-voltage Li metal batteries at ultralow temperatures[J]. *Energy Environ Sci*, 2025, 18(2): 910–922.
- [108] XU P, GAO Y C, HUANG Y X, et al. Solvation regulation reinforces anion-derived inorganic-rich interphase for high-performance quasi-solid-state Li metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(44): e2409489.
- [109] UTOMO N W, DENG Y, ZHAO Q, et al. Structure and evolution of quasi-solid-state hybrid electrolytes formed inside electrochemical cells[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(32): e2110333.
- [110] YANG H, ZHANG B, JING M X, et al. *In situ* catalytic polymerization of a highly homogeneous PDOL composite electrolyte for long-cycle high-voltage solid-state lithium batteries (adv. energy mater. 39/2022)[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(39): 2270162.
- [111] CHEN Y, HUO F, CHEN S M, et al. In-built quasi-solid-state poly-ether electrolytes enabling stable cycling of high-voltage and wide-temperature Li metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(36): 2102347.
- [112] WANG Y X, LI T Y, YANG X F, et al. 2D solid-electrolyte interphase built by high-concentration polymer electrolyte for highly reversible silicon anodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(2): 2303189.
- [113] ZHAO C Z, ZHAO Q, LIU X, et al. Rechargeable lithium metal batteries with an in-built solid-state polymer electrolyte and a high voltage/loading Ni-rich layered cathode[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(12): e1905629.
- [114] DENG H Y, YANG X T, CHEN H H, et al. Superior initiator reactivity and electrochemical properties of In(OTf)₃ over Sn(OTf)₂ for 1, 3-dioxolane based solid polymer electrolyte[J]. *J Energy Storage*, 2024, 100: 113693.
- [115] ZHAO Q, LIU X, ZHENG J X, et al. Designing electrolytes with polymerlike glass-forming properties and fast ion transport at low temperatures[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(42): 26053–26060.
- [116] WANG Z L, WANG Y H, SHEN L Y, et al. Towards durable practical lithium-metal batteries: Advancing the feasibility of poly-DOL-based quasi-solid-state electrolytes *via* a novel nitrate-based additive[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(9): 4084–4092.
- [117] MA Z H, RUAN D G, WANG D Z, et al. Selective methylation of cyclic ether towards highly elastic solid electrolyte interphase for silicon-based anodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(2): e202414859.
- [118] LIU Y, ZOU H Q, HUANG Z L, et al. *In situ* polymerization of 1, 3-dioxane as a highly compatible polymer electrolyte to enable the stable operation of 4.5 V Li-metal batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(12): 6110–6119.

- [119] ZHANG Q K, ZHANG X Q, WAN J, et al. Homogeneous and mechanically stable solid–electrolyte interphase enabled by trioxane-modulated electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Nat Energy*, 2023, 8: 725–735.
- [120] LI Z, YU R, WENG S T, et al. Tailoring polymer electrolyte ionic conductivity for production of low-temperature operating quasi-all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 482.
- [121] CHEN Y, ZHANG Y, NIU J D, et al. Poly(ether-ester)-based solid polymer electrolytes with high Li-ion transference number for high voltage all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(5): 3113–3125.
- [122] CHEN Y H, HSIEH Y C, LIU K L, et al. Green polymer electrolytes based on polycaprolactones for solid-state high-voltage lithium metal batteries[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2022, 43(20): 2200335.
- [123] SUN M J, ZENG Z Q, ZHONG W, et al. *In situ* prepared “polymer-in-salt” electrolytes enabling high-voltage lithium metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(21): 11732–11741.
- [124] ZHANG B H, LIU Y L, PAN X M, et al. Dendrite-free lithium metal solid battery with a novel polyester based triblock copolymer solid-state electrolyte[J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104690.
- [125] ZHOU L Y, LIU S C, LI W, et al. Highly conductive Poly(ϵ -caprolactone) and chitosan based polymer electrolyte for lithium metal battery[J]. *J Power Sources*, 2023, 553: 232271.
- [126] ZHANG B H, LIU Y L, LIU J, et al. “Polymer-in-ceramic” based poly(ϵ -caprolactone)/ceramic composite electrolyte for all-solid-state batteries[J]. *J Energy Chem*, 2021, 52: 318–325.
- [127] SUN H, XIE X X, HUANG Q, et al. Fluorinated poly-oxalate electrolytes stabilizing both anode and cathode interfaces for all-solid-state Li/NMC811 batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(33): 18335–18343.
- [128] XIE X X, ZHANG P, LI X H, et al. Rational design of F-modified polyester electrolytes for sustainable all-solid-state lithium metal batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(9): 5940–5951.
- [129] ZHANG J J, ZHAO J H, YUE L P, et al. Safety-reinforced poly(propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(24): 1501082.
- [130] SÅNGELAND C, HERNÁNDEZ G, BRANDELL D, et al. Dissecting the solid polymer electrolyte-electrode interface in the vicinity of electrochemical stability limits[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(25): 28716–28728.
- [131] MINDEMARK J, TÖRMÄ E, SUN B, et al. Copolymers of trimethylene carbonate and ϵ -caprolactone as electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Polymer*, 2015, 63: 91–98.
- [132] BARBOSA P C, RODRIGUES L C, SILVA M M, et al. Characterization of pTMCnLiPF₆ solid polymer electrolytes[J]. *Solid State Ion*, 2011, 193(1): 39–42.
- [133] KWON S J, KIM D G, SHIM J, et al. Preparation of organic/inorganic hybrid semi-interpenetrating network polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) for all-solid-state lithium batteries at elevated temperatures[J]. *Polymer*, 2014, 55(12): 2799–2808.
- [134] YUE H Y, LI J X, WANG Q X, et al. Sandwich-like poly(propylene carbonate)-based electrolyte for ambient-temperature solid-state lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(1): 268–274.
- [135] WANG C, ZHANG H R, LI J D, et al. The interfacial evolution between polycarbonate-based polymer electrolyte and Li-metal anode[J]. *J Power Sources*, 2018, 397: 157–161.
- [136] COMMARIEU B, PAOLELLA A, COLLIN-MARTIN S, et al. Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries[J]. *J Power Sources*, 2019, 436: 226852.
- [137] XIE X X, WANG Z X, HE S, et al. Influencing factors on Li-ion conductivity and interfacial stability of solid polymer electrolytes, exemplified by polycarbonates, polyoxalates and polymalonates[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(13): e202218229.
- [138] SUN M J, ZENG Z Q, PENG L F, et al. Ultrathin polymer electrolyte film prepared by *in situ* polymerization for lithium metal batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2021, 21: 100785.
- [139] WANG Y, CHEN S S, LI Z Y, et al. *In-situ* generation of fluorinated polycarbonate copolymer solid electrolytes for high-voltage Li-metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 474–483.
- [140] ZHENG F, LI H T, ZHENG Y Z, et al. Trimethyl phosphate-enhanced polyvinyl carbonate polymer electrolyte with improved interfacial stability for solid-state lithium battery[J]. *Rare Met*, 2022, 41(6): 1889–1898.
- [141] YE G, ZHU L J, MA Y, et al. Molecular design of solid polymer electrolytes with enthalpy-entropy manipulation for Li metal batteries with aggressive cathode chemistry[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(40): 27668–27678.
- [142] ZHOU Q J, FU C K, LI R L, et al. Poly (vinyl ethylene carbonate)-based dual-salt gel polymer electrolyte enabling high voltage lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135419.
- [143] WANG P, CHAI J C, ZHANG Z H, et al. An intricately designed poly(vinylene carbonate-acrylonitrile) copolymer electrolyte enables 5 V lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(10): 5295–5304.
- [144] CHAI J C, LIU Z H, MA J, et al. *In situ* generation of poly (vinylene carbonate) based solid electrolyte with interfacial stability for LiCoO₂ lithium batteries[J]. *Adv Sci*, 2017, 4(2): 1600377.
- [145] WANG H C, YANG Y L, GAO C, et al. An entanglement association polymer electrolyte for Li-metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 2500.
- [146] TANG L F, CHEN B W, ZHANG Z H, et al. Polyfluorinated crosslinker-based solid polymer electrolytes for long-cycling 4.5 V lithium metal batteries[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 2301.
- [147] SHAN X Y, MOREY M, LI Z X, et al. A polymer electrolyte with high cationic transport number for safe and stable solid Li-metal batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7(12): 4342–4351.
- [148] BAI M, TANG X Y, ZHANG M, et al. An *in situ* polymerization strategy for gel polymer electrolyte Si||Ni-rich lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 5375.
- [149] PENG H, LONG T R, PENG J, et al. Molecular design for *in situ* polymerized solid polymer electrolytes enabling stable cycling of lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(22): 2400428.
- [150] QIN S P, WU M, ZHAO H S, et al. An *in situ* cross-linked network PMMA-based gel polymer electrolyte with excellent lithium storage performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2024, 199: 197–205.
- [151] TONG R A, HUANG Y L, FENG C, et al. *In-situ* polymerization confined PEGDME-based composite quasi-solid-state electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(30): 2315777.
- [152] XUE J X, LIU F Q, XIANG T Q, et al. *In situ* forming gel polymer electrolyte for high energy-density lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(4): e2307553.
- [153] ZHAI Y F, HOU W S, TAO M M, et al. Enabling high-voltage “superconcentrated ionogel-in-ceramic” hybrid electrolyte with

- ultrahigh ionic conductivity and single Li⁺-ion transference number[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(39): 2205560.
- [154] ZHANG L B, BAI M H, WANG X H, et al. A strong nucleophilic fluorination agent to achieve highly stable *in situ* 3D cross-linked gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 481: 148579.
- [155] MA Q, FU S, WU A J, et al. Designing bidirectionally functional polymer electrolytes for stable solid lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(11): 2203892.
- [156] LI Z, FU J L, ZHOU X Y, et al. Ionic conduction in polymer-based solid electrolytes[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(10): e2201718.
- [157] LI P Y, WANG S Y, HAO J J, et al. Efficiencies of various *in situ* polymerizations of liquid electrolytes and the practical implications for quasi solid-state batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(38): e202309613.
- [158] JU J W, WANG Y T, CHEN B B, et al. Integrated interface strategy toward room temperature solid-state lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(16): 13588–13597.
- [159] LIN Z Y, GUO X W, ZHANG R, et al. Molecular structure adjustment enhanced anti-oxidation ability of polymer electrolyte for solid-state lithium metal battery[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107330.
- [160] HOSSEINIOUN A, NÜRNBERG P, SCHÖNHOF M, et al. Improved lithium ion dynamics in crosslinked PMMA gel polymer electrolyte[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(47): 27574–27582.
- [161] LIU F Z, WANG J Y, CHEN W Y, et al. Polymer-ion interaction prompted quasi-solid electrolyte for room-temperature high-performance lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(45): e2409838.
- [162] YE X, LIANG J N, HU J T, et al. An ultra-thin polymer electrolyte for 4.5 V high voltage LiCoO₂ quasi-solid-state battery[J]. *Chem Eng J*, 2023, 455: 140846.
- [163] LIU C, ZHU F Y, HUANG Z H, et al. An integrate and ultra-flexible solid-state lithium battery enabled by *in situ* polymerized solid electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2022, 434: 134644.
- [164] SUN Q F, WANG S, MA Y, et al. Li-ion transfer mechanism of gel polymer electrolyte with sole fluoroethylene carbonate solvent[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(28): e2300998.

Research Progress on Polymer-Based Solid-State Electrolyte Materials

FU Junjun¹, HAO Jinjin¹, XIE Xiaoxin², ZHOU Weidong¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Institute of Frontier Elastomers, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Compared with inorganic solid-state electrolyte, solid polymer electrolyte (SPEs) is an ideal electrolyte material for solid-state lithium metal batteries due to its high flexibility, excellent processability and good interfacial contact. The ionic conductivity, electrochemical window and interface stability of SPEs with electrodes play a crucial role in the overall performance of solid-state lithium batteries. According to the different electrochemical stability windows, this review represents research progress on two types of typical SPEs systems, *i.e.*, low-voltage stable polyethers and high-voltage stable polyesters. Polyether-based electrolytes, which mainly outlines the problems and challenges faced by four types of polyether, such as poly(ethylene oxide) (PEO), poly(ethylene glycol monomethyl ether acrylate) (pPEGMEA), poly(1,3-oxolane) (PDOL), and polyoxymethylene (POM)-based SPEs. These electrolytes have a better compatibility with lithium metal, but a poor oxidation resistance and a low ionic conductivity at room temperature. The molecular structure design of polymers and the introduction of functional groups (—F, —CN, —C=O) can reduce the HOMO value of SPEs and improve the antioxidant ability of electrolytes. The crystallinity of PEO-SPEs can be reduced *via* compounding, blending and cross-linking with inorganic fillers to improve the ionic conductivity. In addition, the balanced interactions between Li⁺, lithium salts, ether groups, anions and polymer matrix structure also need to be considered to achieve high ionic mobility and ionic conductivity. Polyester electrolytes mainly outline the challenges and solution strategies of four types of polyester, *i.e.*, poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(trimethylene carbonate) (PTMC), poly(propylene carbonate) (PPC) and polyoxalate (POE). This type of electrolyte is a good match for high-voltage cathode materials, but is easily reduced by lithium metal. The construction of a stable solid electrolyte interface membrane (SEI) layer can improve the stability with lithium metal *via* introducing multifunctional groups. In addition, the development of *in-situ* polymerisation processes is also reviewed, considering that solid-state electrolytes suffer from a poor electrode–electrolyte interfacial contact, a low ionic conductivity and complex manufacturing processes. Therefore, this review outlines the advantages and disadvantages of the two types of polyether-based and polyester-based SPEs, and analyzes their key scientific issues as well as recent research progress of the modification methods to provide a reference for future research and practical applications.

Summary and prospects Despite important advances in solid polymer electrolytes (SPEs), polyether and polyester electrolytes and *in-situ* polymerisation technologies still face several challenges before they can be applied commercially. Improving ionic conductivity and electrochemical stability while maintaining good mechanical properties and interfacial compatibility are key issues in the development of SPEs. In addition, the economics and scale-up of preparation are important considerations for commercial applications, and greener and more efficient preparation processes also need to be explored. The development of SPEs in solid-state lithium-ion batteries focuses on the following aspects, *i.e.*, 1) designing new molecular structures, exploring the constitutive relationship between molecular structure and properties, and improving the ionic conductivity and antioxidant properties of

electrolytes, 2) since all electrochemical reactions occur at the interface, constructing a stable cathode-electrolyte (CEI) and SEI membrane between SPEs and cathode and anode to improve the interfacial stability and inhibit the interfacial reactions, 3) improving the ionic conductivity of SPEs through strategies such as grafting, copolymerisation and organic-inorganic composites, and 4) exploring the recycling methods of lithium salts and polymers to further reduce the manufacturing cost of SPEs.

For quasi-solid state electrolytes (QSSEs) with a high ionic conductivity, it is necessary to solve the following problems, i.e., 1) to improve the molecular stability of polymers for high-voltage cathode materials and low-voltage anode materials, 2) to enhance the liquid-locking ability of polymer molecules, inhibit the interfacial side reactions and improve the safety of the battery, 3) to regulate the interactions among the components of polymer, solvent and lithium salt to optimize the solvation structure of Li^+ and achieve the rapid migration of Li^+ , and 4) the electrolyte film thickness and electrode active substance loading must be as close as possible to or exceed the targets of commercial liquid batteries. In addition, the production of large capacity energy storage batteries (i.e., $>200 \text{ A}\cdot\text{h}$), results in local inhomogeneities within the cell due to the inhomogeneous heating within the cell. The influence of various factors (i.e., initiator activity, initiator dosage, and polymerisation temperature) on the polymerisation process should be investigated. The "step-by-step *in-situ* curing" route should be adopted, so that the polymer is cured in the battery separator, cathode and anode, and the polymer is cured in a step-by-step process. The polymer is *in-situ* cured at the battery diaphragm, positive electrode and negative electrode, and then laminated to assemble the solid-state battery. In summary, the synergistic development of polyether electrolyte, polyester electrolyte and *in-situ* polymerisation technology has an important foundation for the commercial application of lithium solid-state batteries. In the future, high-performance, low-cost SPEs, especially the development of *in-situ* curing, are expected to be applied in a large scale, becoming the first practical solid-state battery system.

Keywords polyether-based electrolyte; polyester-based electrolyte; *in situ* polymerization; solid-state lithium batteries