

用于锂离子电池的固态聚合物电解质基质的研究进展

张昊 陈钰 魏剑 冯晓梅 赵甜 高昊楠 张军战

Advances in solid polymer electrolyte matrices for lithium-ion batteries

ZHANG Hao, CHEN Yu, WEI Jian, FENG Xiaomei, ZHAO Tian, GAO Haonan, ZHANG Junzhan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240826.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全固态锂电池有机-无机复合电解质研究进展

Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium batteries

复合材料学报. 2023, 40(4): 1857-1878 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221031.002>

石墨烯基聚合物复合电解质的设计、性能及其应用研究进展

Research progress on design, performance and application of graphene based polymer composite electrolytes

复合材料学报. 2021, 38(3): 680-697 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201126.002>

固态锂电池用有机-无机复合电解质的研究进展

Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for solid-state lithium batteries

复合材料学报. 2024, 41(1): 1-15 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230921.002>

纳米SiO₂微球在PMMA凝胶聚合物电解质中的尺寸效应及其在全固态电致变色器件中的应用

Size effect of nano SiO₂ microspheres in PMMA gel polymer electrolyte and its application in all-solid-state electrochromic devices

复合材料学报. 2021, 38(5): 1446-1454 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200914.001>

铝离子电池电解质的研究进展

Research progress of electrolytes for aluminum ion batteries

复合材料学报. 2024, 41(10): 5012-5030 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240203.002>

三维网络填料增强聚合物基复合材料导热性能的研究进展

Research progress on thermally conductive polymer matrix composites reinforced by three-dimensional network fillers

复合材料学报. 2024, 41(7): 3301-3321 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231208.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

用于锂离子电池的固态聚合物电解质基质的研究进展



分享本文

张昊, 陈钰, 魏剑, 冯晓梅, 赵甜, 高昊楠, 张军战*

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: 固态聚合物电解质 (SPE) 因具有安全性高、机械强度高与电极界面接触性良好等优势, 在固态锂离子电池中有更广泛的应用前景。聚合物基质在 SPE 中作主体, 起着骨架支撑和促进锂离子的解离和运输作用, 是 SPE 中不可缺少的部分。本文综述了目前对聚合物基质最新的改性策略, 以提升 SPE 的电化学性能和力学性能。通过调节聚合物基质结构、形貌、制备工艺及添加无机填料方面来改善聚合物基质的结晶度和锂离子传输通道, 提升 SPE 的电化学性能, 有望为固态锂离子电池商业化做出贡献。

关键词: 固态聚合物电解质; 聚合物基质; 结构形貌改性; 无机填料; 制备工艺

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)05-2442-15

Advances in solid polymer electrolyte matrices for lithium-ion batteries

ZHANG Hao, CHEN Yu, WEI Jian, FENG Xiaomei, ZHAO Tian, GAO Haonan, ZHANG Junzhan*

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Solid state polymer electrolyte (SPE) has a wider application prospect in solid state lithium ion batteries due to its advantages of high safety, high mechanical strength and good contact with electrode interface. Polymer matrix is an indispensable part of SPE as the main body, which plays the roles of skeleton support and promotion of lithium ion dissociation and transport. This paper reviews the latest modification strategies of polymer matrix to enhance the electrochemical and mechanical properties of SPE. Improving the crystallinity and lithium ion transport channels of the polymer matrix by modifying its structure, morphology, preparation process, and addition of inorganic fillers to enhance the electrochemical performance of SPE is expected to contribute to the commercialisation of solid-state lithium-ion batteries.

Keywords: solid polymer electrolyte; polymer matrices; structural morphology modification; inorganic fillers; preparation process

为了实现“碳达峰”、“碳中和”的目标, 发展低碳、环保、安全的能源储能技术是我国解决能源危机和环境问题的关键^[1-2]。锂离子电池 (Lithium ion batteries, LIBs) 由于其能量密度高、循环寿命长、工作温度范围宽、充电效率高、环境友好及质量轻等优点, 被广泛运用在电子设备当中, 成为最有前途的储能技术之一^[3-4]。目前储

能技术中常用的锂离子电池使用碳酸酯基类的有机电解液^[5-6], 易挥发且易燃, 一旦泄露存在起火爆炸的隐患, 在循环过程中, 有机电解液的分解、挥发及副反应造成电池容量衰减, 缩短使用寿命^[7-8], 因此, 寻找电化学性能优异、安全稳定的电解质材料成为提高锂离子电池安全性及循环性能的关键^[9]。

收稿日期: 2024-07-03; 修回日期: 2024-07-29; 录用日期: 2024-08-06; 网络首发时间: 2024-08-26 17:13:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240826.003>

基金项目: 陕西省科技厅重点研发项目 (2023-YBGY-500)

Key Research and Development Programs of Shaanxi Province (2023-YBGY-500)

通信作者: 张军战, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为多孔陶瓷、陶瓷材料快速烧结工艺 E-mail: xajzzhang@126.com

引用格式: 张昊, 陈钰, 魏剑, 等. 用于锂离子电池的固态聚合物电解质基质的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2442-2456.

ZHANG Hao, CHEN Yu, WEI Jian, et al. Advances in solid polymer electrolyte matrices for lithium-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2442-2456(in Chinese).

1 固态聚合物电解质

按照物理形态，锂离子电池的电解质可分为液态电解质与固态电解质两类。相比于液态电解质，固态电解质具有以下优势：在安全方面，固态电解质能有效防止液态电解质在高温或冲击下的热失控现象，避免正负极直接接触造成短路^[10]；在电化学性能方面，固态电解质可抑制锂枝晶的生长，提高电池的循环寿命。在容量方面，固态电解质可与锂金属负极搭配，显著提高电池的能量密度(>500 W·h/kg)^[11-12]。

固态电解质(Solid state eletrolyte, SSE)主要分为无机陶瓷电解质、聚合物电解质两类。无机陶瓷电解质主要包含氧化物、硫化物、钠超离子导体等类型。常见的聚合物电解质主要有固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质两类。本文通过汇总文献中各类电解质的性能，整理出电解质性能雷达图，见图1。无机陶瓷电解质的室温离子电导率较高，在较宽的温度范围内电化学稳定性良好，机械强度高，安全性能好，但脆性大，加工难度高，与电极间的界面兼容性普遍较差，影响离子传输过程，降低了电池循环性能^[11](图1(a)~1(c))。对于聚合物电解质来说，由于聚合物粘附/内聚能力高、柔韧性好，相比固态电解质，具有更

优异的界面相容性，相比凝胶态电解质，则具有更好的安全性和更高的机械强度(图1(d)~图1(e))^[13-15]。

固态聚合物电解质(Solid polymer electrolyte, SPE)是不含电解液的体系，可以视作一种离子交换膜，具有良好的离子透过率和选择渗透性。从组成上讲，SPE主要由聚合物基质和锂盐两部分组成(图2)^[16]。从图中可以看出，聚合物基质通常充当主体材料，同时作为锂离子运动的载体，赋予电解质良好的机械强度和柔韧性，而锂盐则作为载流子，溶解在基质中。

根据文献内容汇总^[17-18]，认为理想的SPE至少应满足以下8个条件：(1)较高的室温离子电导率($\geq 1.0 \times 10^{-5}$ S/cm)，以满足锂电池的商业需求；(2)良好的机械强度(≥ 30 MPa)有利于电池的加工装配；(3)较高的电化学稳定窗口(≥ 4.0 V)；(4)较好的热稳定性($\geq 150^\circ\text{C}$)；(5)较高的锂离子迁移数(接近1)；(6)良好的电极/电解质界面接触；(7)较高的介电常数($\epsilon > 8$)促进锂离子运输和解离；(8)与电极界面的接触性好。

从文献中可知，制约SPE大规模商业生产的瓶颈是条件(1)、(3)和(6)，即提高离子电导率、拓宽电化学稳定性窗口并改善电极和电解质之间的界面接触，而决定这些性能的关键就是SPE中

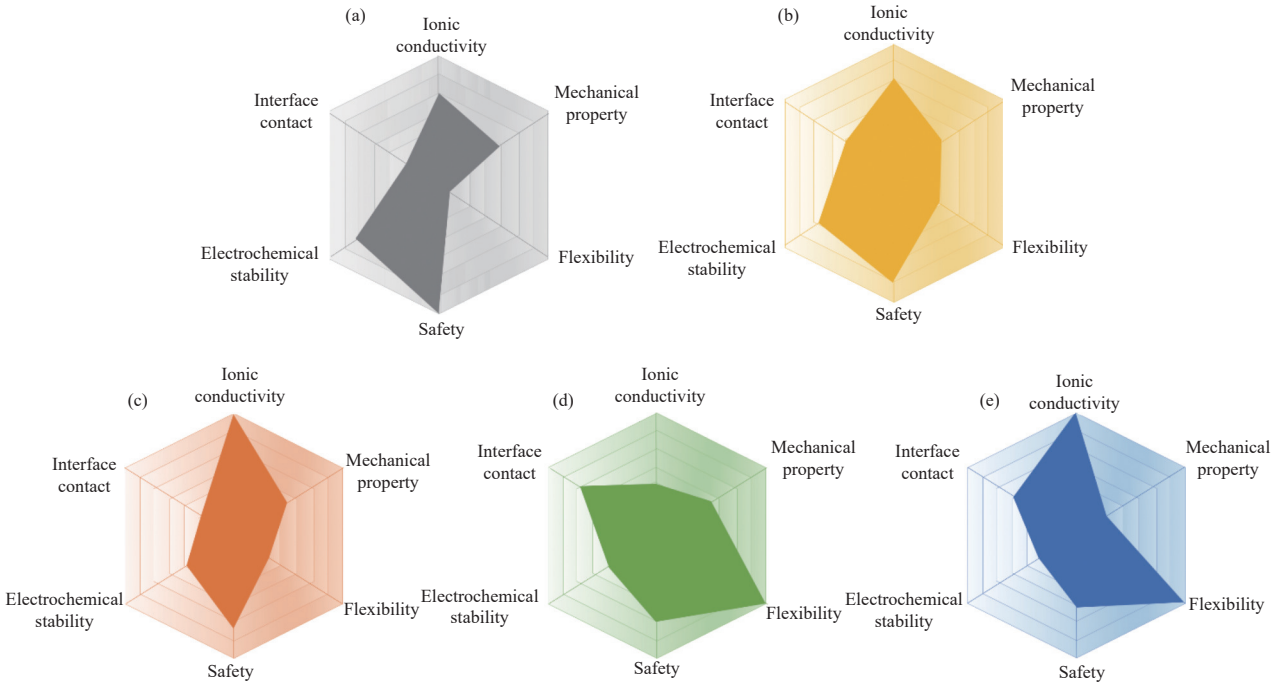
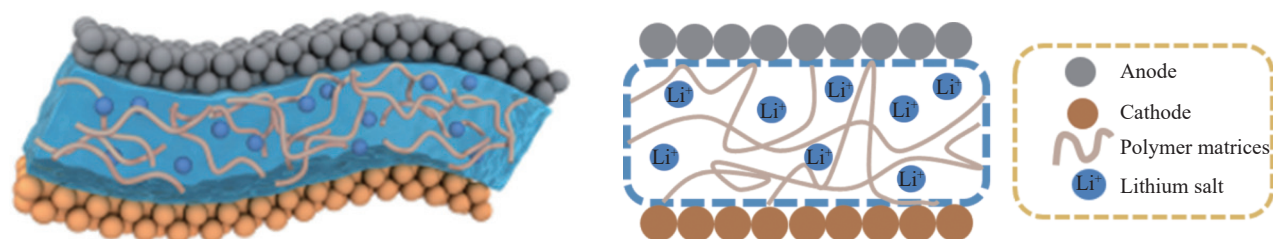


图1 固态电解质性能的雷达图：氧化物固态电解质(a)、硫化物固态电解质(b)、NASICON型固态电解质(c)、固态聚合物电解质(d)、凝胶聚合物电解质(e)^[13-15]

Fig. 1 Radar chart of solid electrolyte performance: Oxide solid electrolyte (a), sulfide solid electrolyte (b), NASICON solid electrolyte (c), solid polymer electrolyte (d) and gel polymer electrolyte (e)^[13-15]

图2 固态聚合物电解质的结构示意图^[16]Fig. 2 Structure diagram of solid polymer electrolyte^[16]

的聚合物基质。

2 聚合物基质

作为 SPE 的主体材料, 聚合物基质起支撑骨架作用, 主要特点是成膜性能好、机械强度高、电化学稳定窗口宽, 有利于 Li^+ 的解离与运输^[18]。

自 1970 年 PEO 基固态聚合物材料首次被运用在电池领域以来, 研究人员发展了多种聚合物体系(图 3), 主要有聚环氧乙烷 (PEO)、聚丙烯腈 (PAN)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 等^[17, 19]。

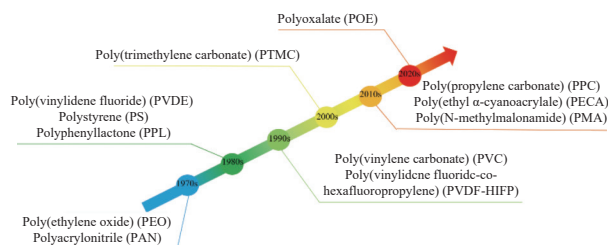


图3 聚合物基质的发展史

Fig. 3 Development history of polymer matrix

2.1 PEO 基固态聚合物电解质

聚环氧乙烷 (PEO) 基 SPE 具有很高稳定性及与锂负极良好的兼容性^[20]。PEO 的链段柔软, 易于加工, 同时介电常数相对较高 ($\epsilon=8$), 有利于锂离子迁移^[21]。作为半结晶的聚合物, PEO 非结晶相区域的醚氧原子与 Li^+ 形成配位, 提高了锂盐与基体的相容性, 有利于 Li^+ 的运输^[22], 但是, PEO 的室温结晶度高 (70%~80%)、离子电导率较低 ($\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$) 和机械性能差, 制约了它的大规模应用^[23]。

2.2 PAN 基固态聚合物电解质

聚丙烯腈 (PAN) 基 SPE 具有较高的电化学稳定性和较高的锂离子迁移数 (约为 0.5 左右) 及高的介电常数 ($\epsilon=36.6$), 有利于锂盐的解离, 可以匹配高电压正极 (如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 等) 和锂金属负极, 兼具高能量密度和高安全性^[24]。在 PAN 中, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键与 Li^+ 发生配位, 从而

加速锂盐溶解, 并抑制锂枝晶的生长, 具有很大的应用潜力^[25]。然而 PAN 的界面阻抗较高, 导致其界面相容性较差, 且室温离子电导率偏低 ($10^{-8}\sim 10^{-5} \text{ S/cm}$)^[26]。

2.3 PVDF 基固态聚合物电解质

聚偏氟乙烯 (PVDF) 基 SPE 具有优异的机械加工性能和粘弹性, 因此与电极之间的接触性好, 同时具有较高的介电常数 ($\epsilon=8.4$) 和较宽的工作温度范围 ($-40^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$), 有助于锂盐的解离, 并保持 SPE 在高温下的稳定性, 从而提升电池安全性^[27-28]。PVDF 的主要缺点是结晶度高而离子电导率低 ($<10^{-5} \text{ S/cm}$), 难以在锂离子电池中大规模应用^[29]。

综上所述, 目前常见的聚合物基质都饱受离子电导率较低且机械性能不佳的困扰, 研究人员提出了交联、共混、添加无机纳米填料、优化几何结构、改善制备工艺等方式来解决以上问题。

3 聚合物基质改性策略

3.1 交联改性和共混改性

交联改性是通过将聚合物分子结构的简单交联, 可以提升 SPE 的离子电导率和电化学稳定性。臧玉莉等^[30]采用化学交联对类聚环氧乙烷 (PEO) 进行纳米复合改性, 降低 PEO 基质的结晶度, 将离子电导率提高到 $7.51\times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 组装的准固态电池在 2 C 电流密度下循环 700 圈, 容量保持率依然有 97.2%, 具有优异的循环稳定性。Choi 等^[29]使用原位交联法制备环氧乙烷 (EO)/环氧丙烷 (PO) 共聚物作为聚合物基底, 将其应用于 4 V 级的锂离子聚合物电池中, 利用 SPE 与电极之间的界面电阻小的优点, 增强了电化学稳定性, 实现了稳定的长期循环。

共混改性是通过将不同的聚合物进行共混, 可以阻止聚合物分子链段的结晶重排, 破坏聚合物基质的排列规整性, 增强体系链段运动, 降低

体系的结晶度和玻璃化转变温度，提高了 SPE 的离子电导率和热稳定性^[13, 31-33]。He 等^[33]以聚丙烯腈(PAN)/聚乙烯醇(PVA)共混膜为基膜，制备了 PAN/PVA 复合聚合物电解质，相较于纯的 PAN 基聚合物电解质，离子电导率和热稳定性有了明显提高，且电化学窗口高达 5.28 V，组装的锂对称电池的循环稳定性好。Reddeppa 等^[34]将聚氯乙烯(PVC)与聚环氧乙烷(PEO)共混，离子电导率在 30℃ 为 2.56×10^{-5} S/cm，在 90℃ 可达 5.01×10^{-3} S/cm。Zou 等^[35]开发了一种聚苯并咪唑(PBI)和 PEO 共混的 SPE，利用 PBI 的刚性骨架结构和独特的阻燃性及 PBI 与 PEO 之间分子相互作用增强了 SPE 的热稳定性和机械性能，室温离子电导率达到 5.7×10^{-4} S/cm，电化学稳定窗口为 4.45 V，锂离子迁移数达到 0.639。Xue 等^[13]总结了 PEO 与其他聚合物基质共混，并添加合适的锂盐形成复合聚合物电解质(表 1)。从表中可以看出，两种聚合物基质进行共混，提高了聚合物的离子电导率，其中 PEO 与 PVDF 共混后，30℃ 时离子电导率达到 4.9×10^{-3} S/cm，媲美液态电解质。结果表明，通过两种聚合物基质的共混，可以降低体系的结晶度，提升离子电导率。

表 1 聚环氧乙烷(PEO)与其他聚合物共混后离子电导率^[13]
Table 1 Ionic conductivity of polyethylene oxide (PEO) after blending with other polymers^[13]

Polymer matrix	Lithium salt	Temperature/ ℃	Ionic conductivity/ (S·cm ⁻¹)
PEO/MEEP	LiBF ₄	25	4.0×10^{-6}
PEO/PES	LiClO ₄	25	1.0×10^{-5}
PEO/PET	LiClO ₄	25	2.0×10^{-5}
PEO/PVDF	LiClO ₄	30	2.6×10^{-5}
PEO/PVDF	LiTFSI	30	4.9×10^{-3}

Notes: MEEP—Polydiethylene glycol monomethyl ether phosphonitrile; PES—Polyether sulfone; PET—Polyethylene terephthalate; PVDF—Polyvinylidene fluoride; LiTFSI—Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZO)+Polyethylene oxide (PEO).

3.2 添加无机填料

除了共混之外，在聚合物基质中加入无机纳米填料，为锂离子迁移提供额外的路径，形成复合固态聚合物电解质(CPE)，也可以有效提高电化学性能^[36-37]。此外，利用无机填料的高机械模量，还可以为 SPE 提供更好的拉伸性能，抵抗电池循环过程中枝晶生长带来的安全问题^[38-39]。根据无机纳米填料的作用，可以分为惰性填料、活性填料和功能性填料 3 类。

3.2.1 惰性填料

惰性填料(Al₂O₃^[40]、SiO₂^[41]、ZrO₂^[42]等)主要作用是减少聚合物基体的结晶度、促进锂盐溶解，提高离子电导率和锂离子迁移数来改善 SPE 的性能。

Wang 等^[43]设计了在氢键化 PEO 表面形成富含羟基的 SiO₂ 的 CPE，通过 SiO₂ 降低 PEO 的结晶度，提高了离子电导率(1.8×10^{-4} S/cm)和锂离子迁移数($t_{\text{Li}^+}=0.42$)。组装的固态电池在 0.5 C 的充放电下具有 161.2 mA·h/g 的高放电比容量，且循环 400 圈后仍有 88% 的容量保持率。

3.2.2 活性填料

活性填料(Li₇La₃Zr₂O₇^[44-46]、Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃^[47-48]、Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃^[49-50]等)主要通过参与锂离子运输过程，提高了离子电导率和机械强度(图 4)。CPE 中的 Li⁺传输路径主要有以下 3 种：(1)无机填料；(2)聚合物基体链段运动^[51]；(3)无机填料-聚合物链界面相^[52]。

Zhang 等^[46]制备了 PEO-LiClO₄-Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂基复合固态电解质(图 5(a))，具有良好的电化学窗口(4.7 V)，室温离子电导率高达 6.74×10^{-4} S/cm，在室温 0.1 mA/cm² 的电流密度下可稳定循环超过 1 000 h，组装的全固态电池在室温 0.5 C 的充放电下循环 240 圈后的容量保持率可达到 92.6%。Wang 等^[50]采用 NaCl 为模板，构建 3D 互联多孔 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP)框架与 PEO 形成渗流网络，此外，3D 多孔 LATP 不仅为 Li⁺提供了快速传输通道，还可以改善 CPE 的机械强度，在 60℃ 时，CPE 的离子电导率高达 7.47×10^{-4} S/cm，组装的 Li/Li 对称电池可以稳定循环超过 1 000 h(图 5(b))。说明添加合适的无机纳米填料辅助构建持久界面可提升电池的电化学性能，作者认为三维多孔陶瓷骨架与聚合物复合，提高复合固态聚合物电解质的机械强度，为锂离子传输提供快速传输通道，同时抑制了锂枝晶的生长。

3.2.3 功能性无机填料

传统无机陶瓷填料与聚合物基体之间的空间电荷层，对离子电导率提高的范围有限，而某些金属填料和功能性填料可以为 Li⁺传输提供更多的途径，弥补 SPE 的不足^[53-54]。金属有机框架材料(MOF)中的不饱和金属位点可以与阴离子相互作用，促进了锂离子的传输^[55-56]。且 MOF 的周期性晶体结构和有组织的通道可以抑制锂枝晶生长^[57-60]。

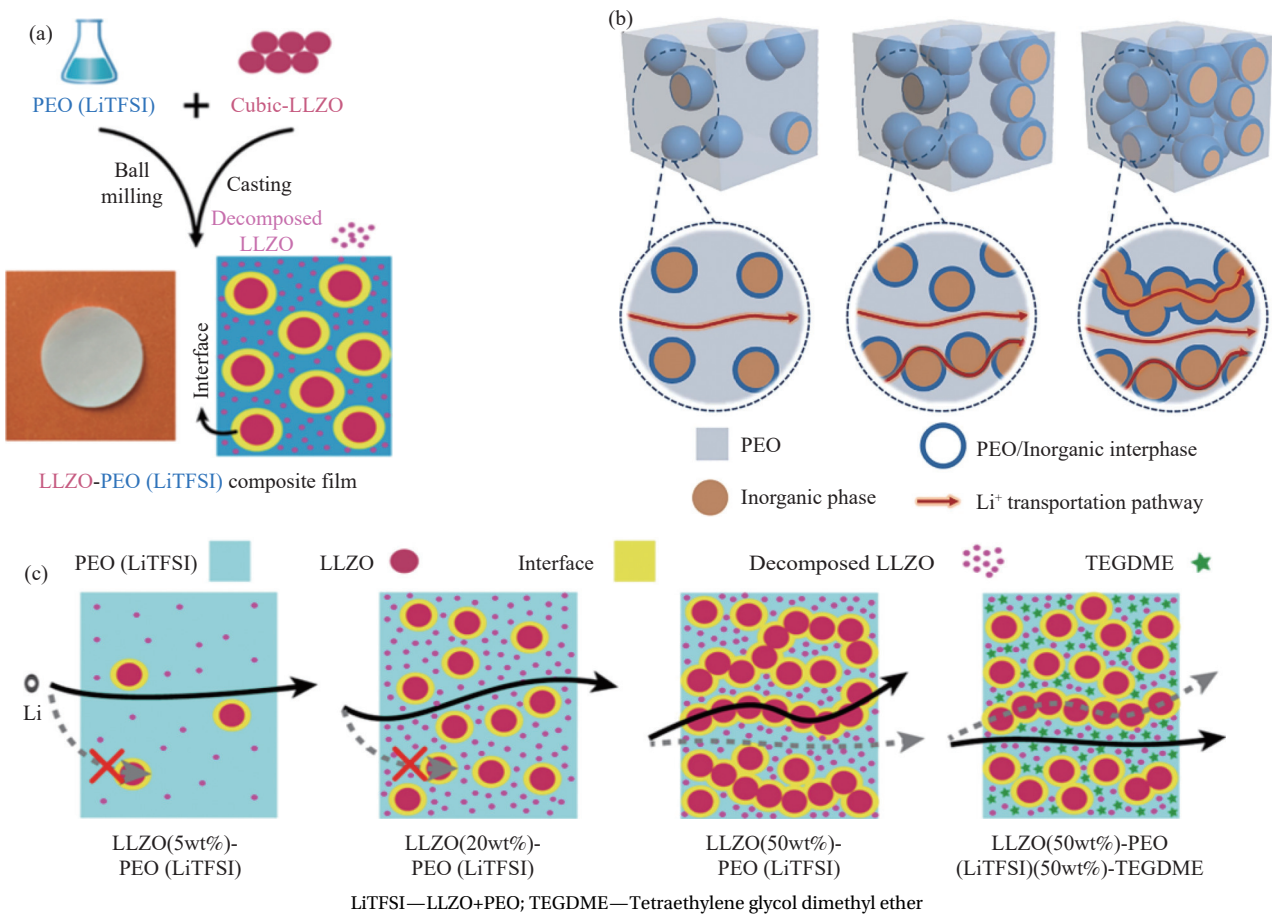
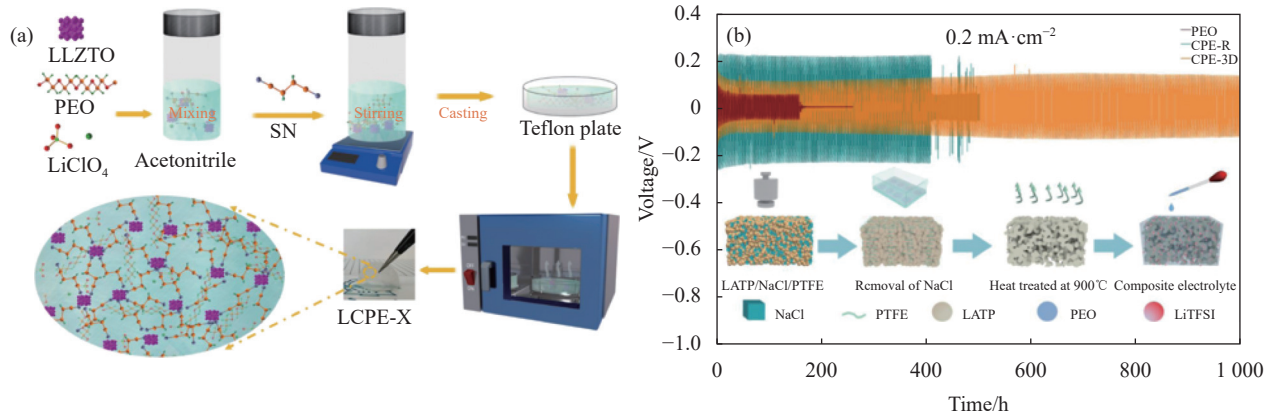


图 4 (a) 无机填料 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 与聚环氧乙烷 (PEO) 形成复合固态聚合物电解质 (CPE) 示意图^[52]; (b) Li^+ 分布在 PEO 基体中、PEO 基体和 PEO/陶瓷界面处、PEO 基体和陶瓷相及 PEO/陶瓷界面处的传导途径示意图^[61]; (c) Li^+ 在 LLZO-PEO-LiTFSI 不同比例的复合电解质中的路径示意图^[52]

Fig. 4 (a) Inorganic filler $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) and polyethylene oxide (PEO) form composite solid polymer electrolyte (CPE) diagram^[52]; (b) Conduction pathway diagram of Li^+ distributed in the PEO matrix, PEO matrix and PEO/ceramic interface, PEO matrix and ceramic phase and PEO/ceramic interface^[61]; (c) Path diagram of Li^+ in LLZO-PEO-LiTFSI composite electrolyte with different proportions^[52]



SN—Succinonitrile; LCPE—PEO+SN; PTFE—Polytetrafluoroethylene; CPE-R—Random LATP particles and PEO; CPE-3D—3D LATP particles and PEO

图 5 采用溶液浇铸法制备 PEO- LiClO_4 - $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 复合固态电解质流程示意图 (a)^[46] 及制备三维多孔导 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 骨架和抑制锂枝晶生长示意图 (b)^[50]

Fig. 5 Schematic diagram of preparation of PEO- LiClO_4 - $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) composite solid electrolyte by solution casting process (a)^[46] and preparation of three-dimensional porous $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) skeleton and inhibition of lithium dendrite growth (b)^[50]

Yuan 等^[56] 采用具有铁电性和离子导电性的 LiTaO_3 陶瓷导体作为功能填料，与 PVDF 制备了 CPE，离子电导率达到 $4.90 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ，其组装的锂对称电池在 0.1 mA/cm^2 下可稳定循环超过 4 000 h。

作者认为 LiTaO_3 的铁电性抑制了空间电荷层的形成，从而促进锂均匀沉积/剥离，提高了电池的循环寿命，且 LiTaO_3 可提供额外的 Li^+ 传输通道，最终提高了 CPE 的离子电导率。Shi 等^[57] 将 PVDF 与惰性填料 BaTiO_3 (BTO)、活性填料 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (BTO-LLTO) 纳米线合成 PVDF 基 CPE，并通过密度泛函理论计算了 Li^+ 迁移过程中 BTO 与 LLTO 的能量变化 (图 6(a))。计算结果表明，极化的电介质 BaTiO_3 极大地促进了锂盐的解离，更多的 Li^+ 通过界面局部自发地转移到耦合的 LLTO 纳米线上，从而实现了 Li^+ 的高效传输。该 CPE 的离子电导率达到 $8.2\times 10^{-4}\text{S/cm}$ ，其组装的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)/PVBL/Li 固态电池在 180 mA/g 的电流

密度下可稳定循环超 1 500 次，软包电池也表现出优异的电化学性能和安全性能，见图 6(b)。

Huang 等^[58] 合成了不同氟量的氟修饰锆-MOF ($\text{Zr-BDC-F}_x(x=0, 2, 4)$)，与 PVDF-六氟丙烯 (HFP) 组装成 CPE，通过 Zr-BDC- F_4 中氟位点的化学络合稳定了 PVDF-HFP 链的 β 相和无序振荡状态，促进 Li^+ 的高效传输性能并抑制了锂枝晶生长。Jiang 等^[59] 通过草酸镍修饰 PVDF 表面形貌，形成致密化表面的 CPE (图 7(a) 和图 7(b))，随后加入 ZIF-8(MOF)，该 CPE 在室温下离子电导率达到 $1.5\times 10^{-4}\text{S/cm}$ ，锂离子迁移数达到 0.833。

综上所述，功能性材料加入到聚合物电解质中，可以有效增强离子电导率和电池寿命，为未

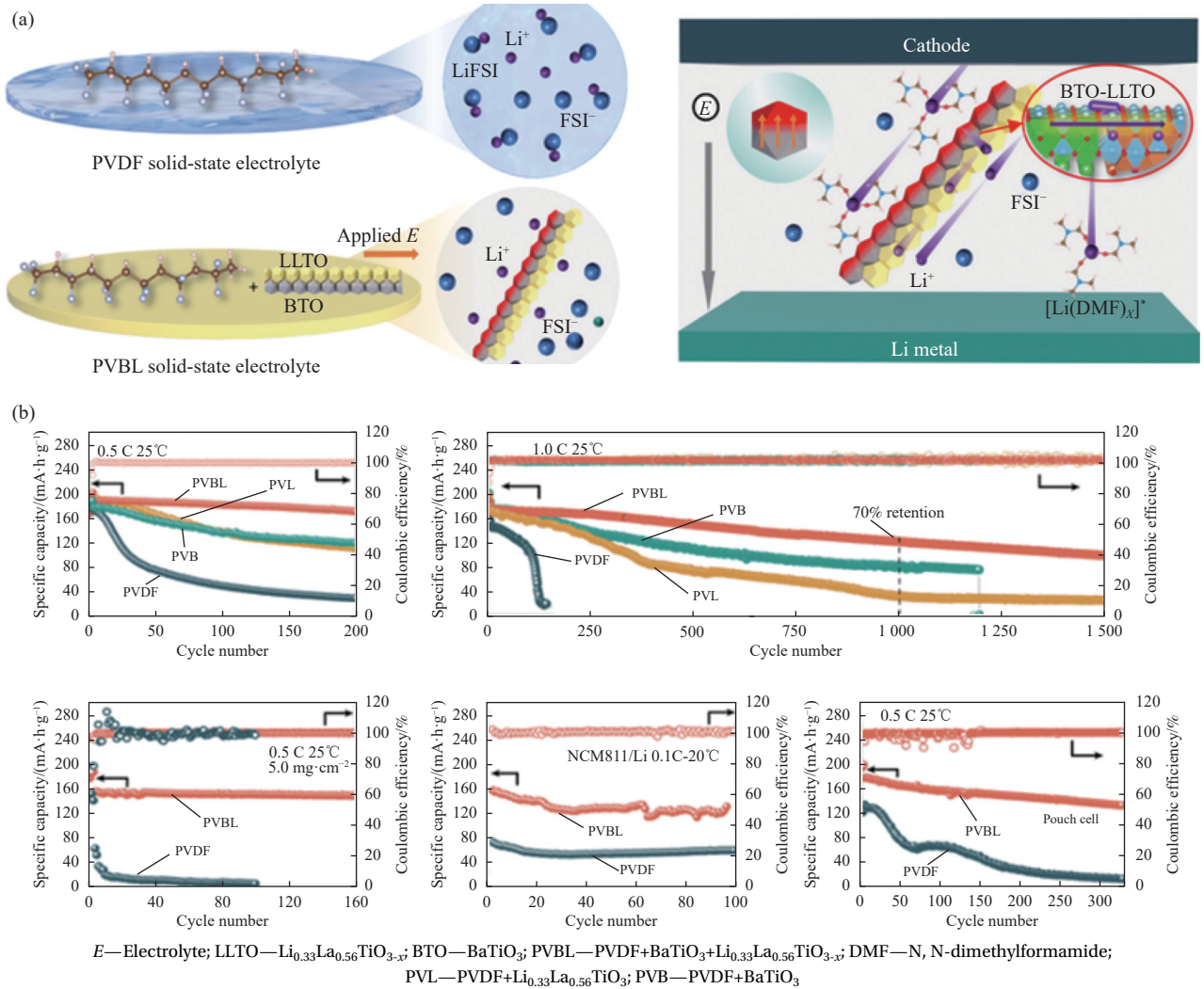


图 6 (a) 聚偏氟乙烯 (PVDF) 和 PVBL 电解质中 Li^+ 的状态及耦合的 $\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_{3-x}$ (BTO-LLTO) 在 $\text{PVDF}+\text{BaTiO}_3+\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (PVBL) 电解质中 Li 盐的解离示意图; (b) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)/PVBL/Li 固态电池循环测试示意图^[57]

Fig. 6 (a) Schematic representation of Li^+ states in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and PVBL electrolytes and dissociation of coupled $\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_{3-x}$ (BTO-LLTO) Li salts in $\text{PVDF}+\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (PVBL) electrolyte; (b) Cycle test diagram of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)/PVBL/Li solid-state battery^[57]

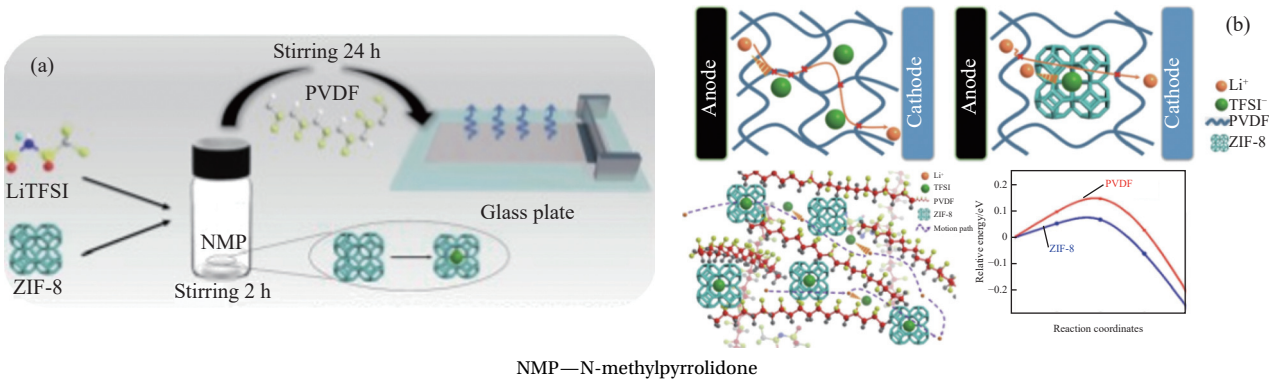


图 7 (a) ZIF-8+PVDF+LiTFSI (CEPZ) 制备过程示意图; (b) Li⁺在 CPEZ 中可能的传输路径示意图^[59]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the preparation process of ZIF-8+PVDF+LiTFSI (CEPZ); (b) Schematic diagram of the possible transmission path of Li⁺ in CPEZ^[59]

来复合固态聚合物电解质提供了新的发展方向^[60]。

3.3 优化几何结构

除了共混与掺杂之外，研究人员还通过优化 SPE 的几何结构破坏聚合物电解质链段的排列规整性，降低其结晶度，改善界面接触性，提高离子电导率的思路^[31]。刘汉奎等^[25]制备 PEO-PAN-PEO 三明治结构的聚合物电解质，利用 PEO 基聚合物电解质膜的柔韧性，在 PAN 与电极之间充当界面层，组装的全固态电池在 0.1 C 下的初始放电比容量达到 153 mA·h/g，循环 40 周后的容量保持率为 88%。显著提高了离子电导率和电池性能。Wang 等^[61]利用 PEO 与阳极之间良好的界面接触性，设计了 PEO/Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) 的双层复合电解质(图 8)，通过 PEO 中的 O 原子与 PAN 中的氰基形成氢键，削弱阳极的钝化作用，改善了界面相容性；同时掺杂无机纳米 LATP，增强 CPE 的离子电导率，提升了电池的循环性能。

Zhang 等^[62]使用表面改性的阳极 Al₂O₃ 多孔模板 (AAO) 作为陶瓷支架，PEO 为传输介质，制备了具有密集排列、垂直排列和连续纳米陶瓷-聚合物界面的 AAO-聚合物复合电解质 (APCE)，见图 9(a)、图 9(b))。在该 CPE 中，Li⁺沿连续的陶瓷/聚合物垂直排列的界面运输，不会发生锂枝晶的穿透，显著提高了其离子电导率 (5.82×10⁻⁴ S/cm) (图 9(c))。

具有超支化、星形、枝状和刷状等非线性拓扑结构的聚合物电解质具有高度支化的特征^[63]，其具有更多的锂离子传输通道、更低的结晶度和更好的柔韧性^[64-66]。Wang 等^[67]采用原子转移自由基聚合 (Atom transfer radical polymerization, ATRP) 制备了一种具有刷状结构的纤维素基全固态聚合物电解质 (CSSPE)。CSSPE 具有优异的机械性能 (拉伸率>150%)，且在不同的电流密度下具有良好的循环稳定性，见图 10(a)。此外，组装的全固态电池在 0.2 C 下循环 450 次后，容量保持率

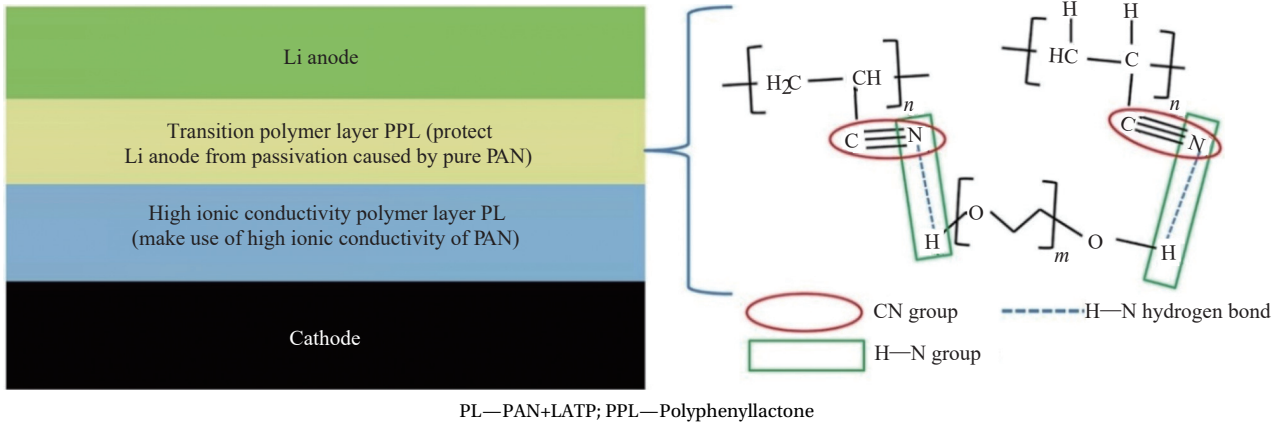


图 8 PEO/聚丙烯腈 (PAN)-Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) 的双层复合电解质制备流程和 C≡N 基团与 O 原子通过氢键作用的钝化机制示意图^[61]

Fig. 8 Preparation process of PEO/polyacrylonitrile (PAN)-Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) double-layer composite electrolyte and the passivation mechanism of C≡N group and O atom through hydrogen bonding are illustrated^[61]

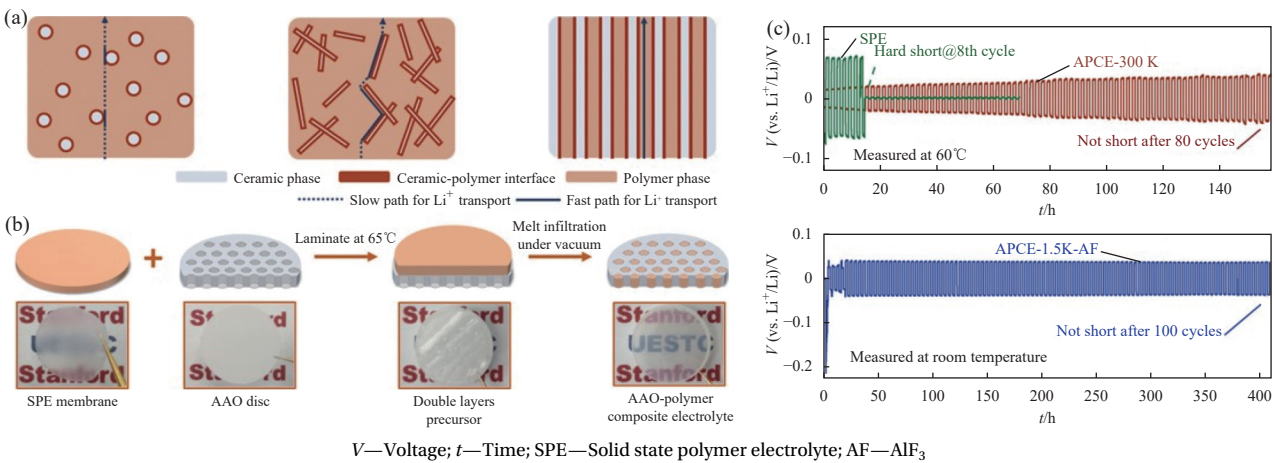


图9 阳极氧化铝 (AAO)-聚合物复合电解质 (APCE) 的结构设计和电化学性能测试：内部锂离子传输通道示意图 (a)、复合电解质的制备工艺示意图 (b)、APCE 的在 0.25 mA/cm² 电流密度下测得的锂对称电池中锂沉积/剥离示意图 (c)^[62]

Fig. 9 Structure design and electrochemical performance test of anodized aluminum oxide (AAO)-polymer composite electrolyte (APCE): Schematic diagram of internal lithium ion transport channel (a), preparation process of composite electrolyte (b), lithium deposition/stripping in lithium symmetric battery measured by APCE at a current density of 0.25 mA/cm² (c)^[62]

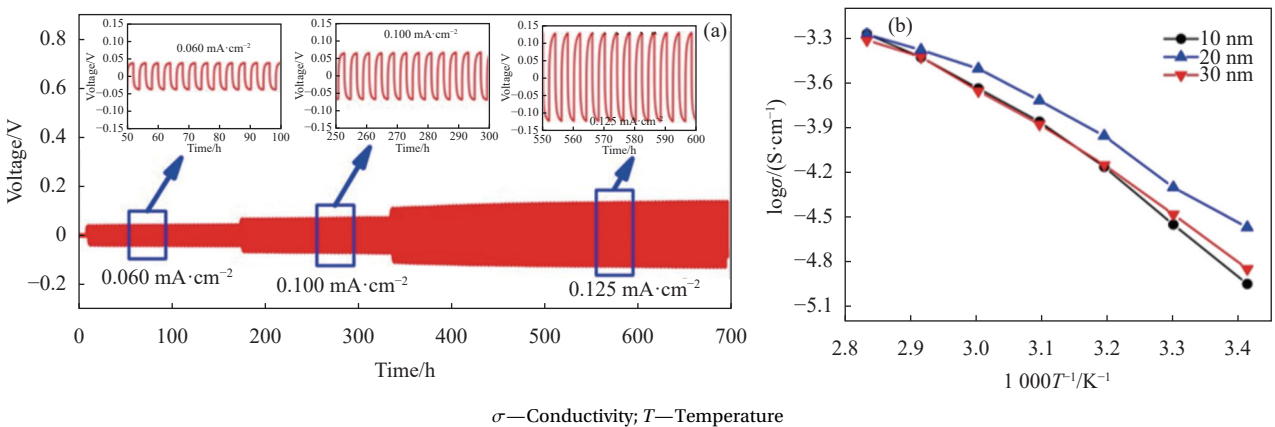


图 10 (a) Li/纤维素基全固态聚合物电解质 (CSSPE)/Li 电池在不同电流密度下的沉积/剥离测试^[67]；(b) 添加不同粒径 TiO₂ 后的离子电导率^[64]

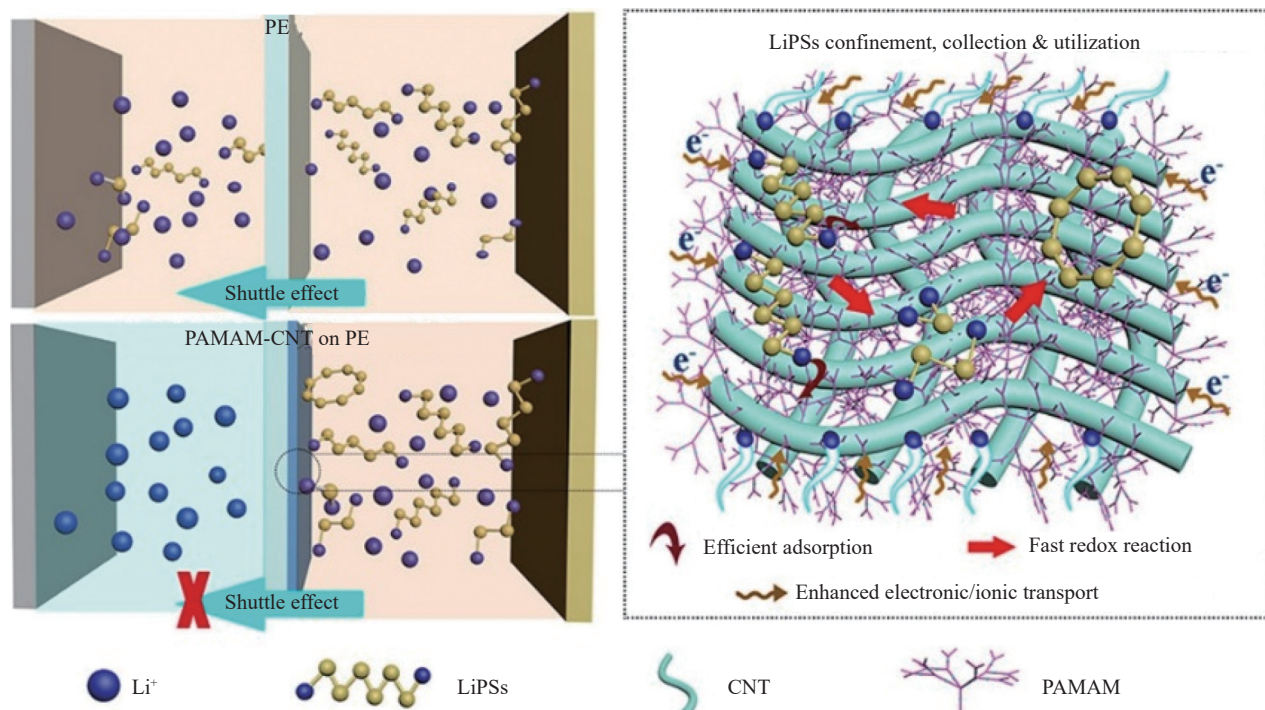
Fig. 10 (a) Deposition/stripping test of Li/cellulose based solid polymer electrolyte (CSSPE)/Li battery at different current densities^[67]；
(b) Ionic conductivity after adding TiO₂ with different particle sizes^[64]

为 140 mA·h/g。

Ren 等^[64] 首先采用 ATRP 合成了由超支化聚苯乙烯 (HBPS) 为大分子引发剂、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯 (PEGMA) 为单体的超支化星形聚合物 HBPS-(PPEGMA)_x，再添加一定含量的 TiO₂ 制备复合聚合电解质。研究表明，超支化星形聚合物 HBPS-(PPEGMA)_x 的结晶度较低，其离子电导率明显高于线性 PEO 基聚合物电解质。且当 TiO₂ 含量为 15wt%、粒径为 20 nm 时，所制备的复合聚合物电解质在 30℃ 时离子电导率为 9×10⁻⁵ S/cm，见图 10(b)。

除了加入 TiO₂ 外，碳纳米管也可提高聚合物电解质的电化学性能。Li 等^[65] 通过化学接枝法

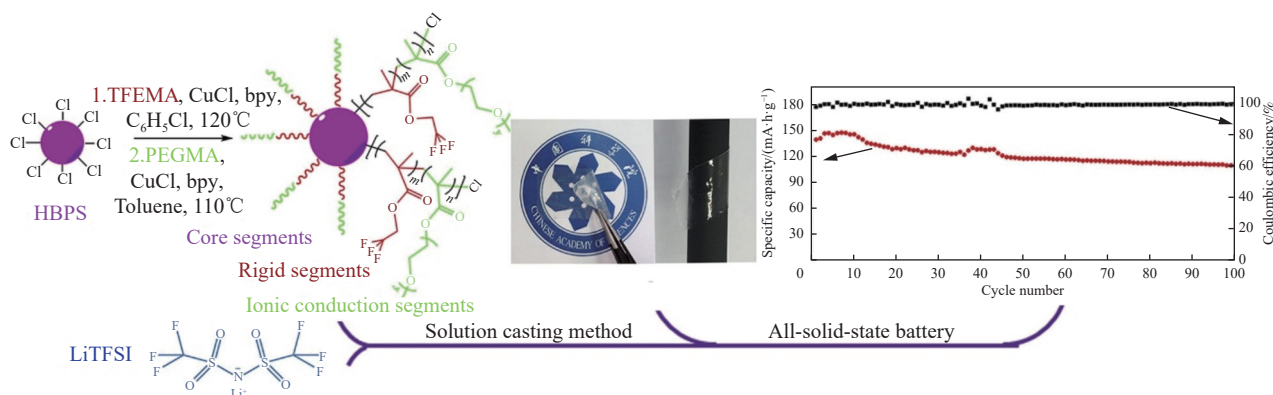
成功制备了超支化聚酰胺-改性多壁碳纳米管 (PAMAM-CNTs) 复合电解质 (图 11)，并将其作为锂离子的多功能中间层。组装的锂硫电池在 2 C 下循环 1 200 次后容量衰减率为 0.037%，能量效率高达 86%，具有优异的循环稳定性和较高的能量效率。说明树枝状结构和碳纳米管的存在，提高了电池循环过程中的电化学稳定性，有效地吸附和增强锂硫电池中的氧化还原反应。Xu 等^[66] 通过 ATRP 合成了含氟星型超支化结构的聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸三氟乙酯-嵌段-聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯臂的固态聚合物电解质 (HBPS-(PTFEMA-b-PPEGMA)₂₇)/LiTFSI，见图 12。由于树枝状星型结构和含氟链段良好的机械强度，所



PE—Polyethylene; LiPSs—Lithium polysulfides; PAMAM—Hyperbranched poly(amidoamine)-modified multiwalled carbon nanotube

图 11 PAMAM-CNT 作电池中间层的机制示意图^[65]

Fig. 11 Mechanism diagram of PAMAM-CNT as the intermediate layer of the battery^[65]



TFEMA—Trifluoroethyl methacrylate; bpy—Block-poly; PEGMA—Polytrifluoroethyl methacrylate; HBPS—Hyperbranched polystyrene

图 12 制备固态聚合物电解质超支化聚苯乙烯核和聚甲基丙烯酸三氟乙酯嵌段-聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯臂 ((HBPS-(PTFEMA-b-PPEGMA)₂₇)/LiTFSI) 及循环性能示意图^[66]

Fig. 12 Preparation of solid polymer electrolyte hyperbranched polystyrene-(polytrifluoroethyl methacrylate-b-polytrifluoroethyl methacrylate)₂₇/lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ((HBPS-(PTFEMA-b-PPEGMA)₂₇)/LiTFSI) and cycle performance diagram^[66]

制备的 SPE 机械性能和电化学性能表现良好。在 25℃ 时, 离子电导率达到 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 且具有较宽的电化学窗口 (4.9 V)。组装的全固态锂离子电池在 60℃、0.1 C 电流密度下的放电容量为 147.2 mA·h/g, 表明含氟星形聚合物电解质具有良好的综合性能。

以上结果说明, 通过优化陶瓷相和聚合物基体的几何结构, 可以显著提高复合电解质的离子

电导率和循环性能, 为开发高能量密度和高安全性的锂电池提供了新的思路。

3.4 制备工艺

除了上述改性工艺之外, 制备工艺对 SPE 的性能也有较大的影响。Osman 等^[68] 将 PAN 与三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_3) 和三氟甲磺酸钠 (NaCF_3SO_3) 混合, 采用溶液浇铸法制备了 SPE 薄膜, 其室温离子电导率可达到 $7.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。康树森等^[69] 通过

旋涂法制备聚环氧乙烷-聚丙烯腈-聚甲基丙烯酸甲酯 (PEO-PAN-PMMA) 复合 SPE, 离子电导率达到 4×10^{-4} S/cm, 与电极的界面稳定性好, 与高压正极 LiCoO_2 组装成全固态电池后在 0.1 C 下循环 100 周的放电比容量达到 119.51 mA·h/g。徐疆兰^[70] 采用静电纺丝技术制备了聚丙烯腈/聚氨酯/聚碳酸丙烯酯 (PAN/TPU/PPC) 基 SPE, 这种膜具有良好的成膜性、热稳定性和电化学性能。此外, 采用原位聚合技术可以构建无枝晶的电解质结构, 提供更多的锂离子传输通道, 抑制锂枝晶生成, 提高循环稳定性, 改善界面接触^[71-72]。Lei 等^[73] 通过原位紫外光聚合技术制备了金属有机骨架 (ZIF-8) 复合梳状甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯聚合物电解质 (MCPE)。由于多孔 ZIF-8 纳米填料已经原位聚合技术的存在, 所制备的 MCPE 具有优异的机械性能, 有利于抑制锂枝晶生长且组装的全固态电池在 30℃ 和 0.5 C 下放电比容量为 116 mA·h/g。Jin 等^[74] 通过硅烷改性的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3(\text{Si@LATP})$ 与 PVDF 采用原位聚合方式制备一种含有 Li^+ 渗透导电网络的 CPE, 见图 13。结果表明, $\text{Si@LATP}/\text{PVDF}$ 复合的三维纤维网络作为离子调节骨架, 不仅提高了机械强度 (抗拉强度=15.3 MPa), 还促进了 Li^+ 的快速传输, 提高了离子电导率 (25℃ 时达到 1.06×10^{-3} S/cm) 和锂离子迁移数 ($t_{\text{Li}^+}=0.82$)。得益于原位聚合技术, 保证了电极内部连续的锂

离子传导通道及改善了电解质与电极的界面相容性, 组装的准固态 $\text{LiFePO}_4//\text{CPE}/\text{Li}$ 电池在 0.5 C 下循环 200 次后容量保持率为 99.9%, 具有优异的循环稳定性。

何双莉等^[75] 采用静电纺丝和原位聚合相结合的方法制备三维网络结构的 PAN-LiTFSI- SiO_2 纳米纤维膜, 构建三维多孔结构利于原位聚合用混合液的均匀浸润, 并通过添加 SiO_2 降低 PAN 的结晶度, 提高了离子电导率和电化学性能。结果表明, 当 PAN 质量分数为 8wt% 时, 制备的聚合物电解质后期放电比容量可维持在 150 mA·h/g 以上, 且具有较稳定的库伦效率。

热致相分离法 (Thermally induced phase separation, TIPS) 是一种制备聚合物微孔膜的重要方法。在高温下形成均相溶液, 在低温下固-液分离, 从而形成微孔结构的聚合物材料^[76]。Li 等^[77] 采用表面接枝法将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝到多孔聚偏氟乙烯 (PVDF) 表面, 制备了 PVDF/PMMA 微孔膜 (图 14(a))。微孔膜经活化后的离子电导率在室温下可高达 6.1×10^{-3} S/cm, 电化学窗口可达到 5 V, 具有良好的电化学稳定性 (图 14(b))。Ma 等^[76] 通过 TIPS 制备 PVDF/PMMA 基聚合物电解质共混微孔膜, 随着 PMMA 聚合物用量的增加, 膜的形貌从蜂窝状转变成网络状 (图 14(c)), 在 25℃ 时离子电导率高达 3.38×10^{-3} S/cm, 电化学窗口可

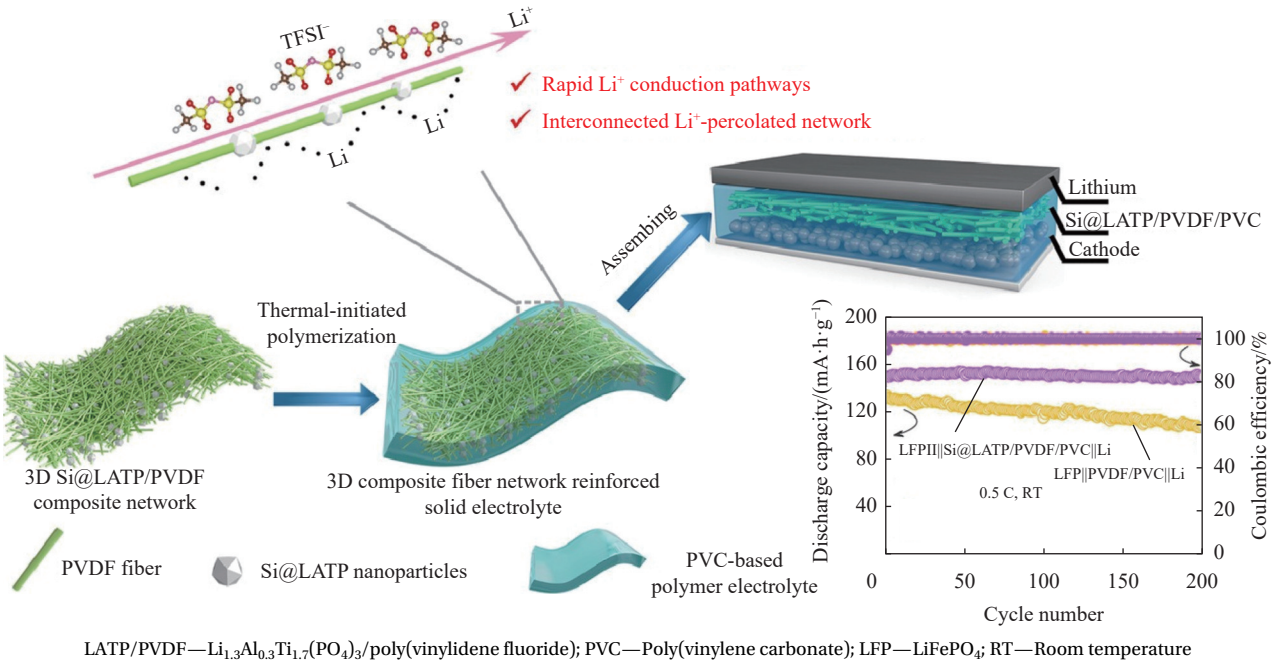
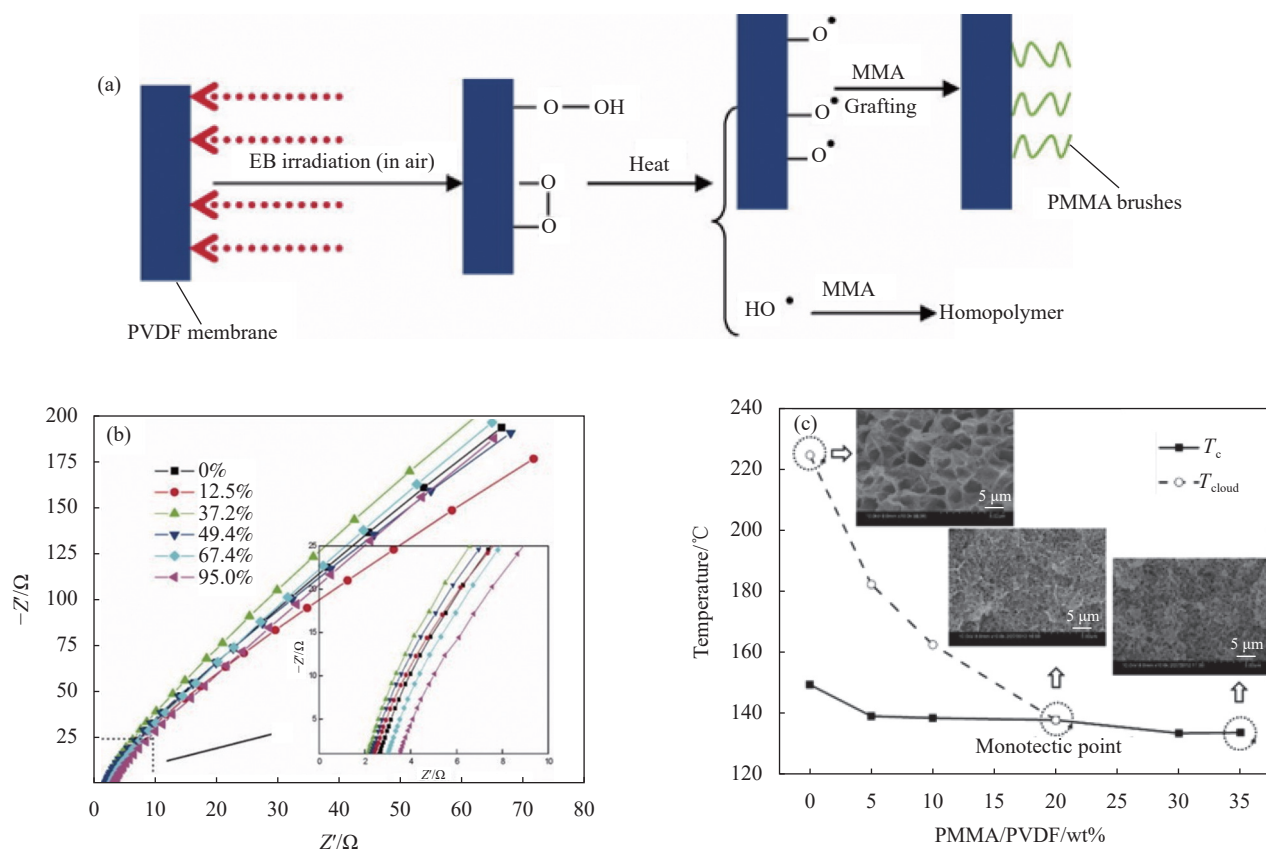


图 13 3D 复合纤维网增强复合固态聚合物电解质 (CPE) 的制备示意图^[74]

Fig. 13 Preparation diagram of 3D composite fiber network reinforced composite solid polymer electrolyte (CPE)^[74]



EB irradiation—Electron-beam irradiation; MMA—Methyl methacrylate; T_c —Crystallization temperature; T_{cloud} —Cloud point; PMMA—Poly (methyl methacrylate); Z' —The real part of impedance; $-Z''$ —The imaginary part of impedance

图 14 PVDF-PMMA 接枝共聚过程示意图 (a)^[77]、PVDF-PMMA 复合膜的离子电导率示意图 (b)^[77]、PMMA/PVDF 共混膜横截面的 SEM 图像 (c)^[76]

Fig. 14 Diagram of PVDF-PMMA graft copolymerization process (a)^[77], ion conductivity diagram of PVDF-PMMA composite membrane (b)^[77], and SEM images of PMMA/PVDF blend membrane cross section (c)^[76]

达到 4.7 V。

以上结果表明,通过优化制备工艺,可以提升 SPE 的离子电导率,增强电化学稳定性,有利于高性能的锂离子电池的生产。

4 总结及未来展望

固态电解质被认为是替代液态电解质、生产固态锂离子电池的关键因素之一。本文主要综述了常见聚合物基质在固态聚合物电解质 (SPE) 中的作用及相应的改性策略。通过调节聚合物基质结构、形貌、制备工艺及添加无机填料等方面来改善聚合物基质的结晶度和锂离子传输通道,达到提升 SPE 的电化学性能,有望为固态锂离子电池的商业化生产做出贡献。

尽管目前研究人员普遍采用通过改性聚合物基质来提升 SPE 的机械性能和电化学性能,但在以下方面仍存在一些挑战。

(1) 深入研究离子传输机制。在 SPE 中, Li^+ 的

传输机制、惰性填料在锂盐解离中的作用等机制仍有待明确。可以通过先进的表征技术,如原位 DRT 技术和 X 射线计算机断层扫描 (XCT) 等,并结合计算模拟技术,更加全面地分析离子传输机制,为高性能 SPE 的开发提供理论指导。

(2) 界面相容性。由于锂电池充放电过程中电极会产生体积变化,尤其是锂金属作为负极时,体积膨胀可能会导致电池短路。尽管聚合物基质具有良好的柔韧性,仍需要改进 SPE 的结构设计,如构建双层、三明治等结构,提高机械性能,扩大电化学稳定窗口,增强界面接触稳定性,进而提高全固态电池的电化学性能。

(3) 拓扑聚合物。非线性拓扑结构的聚合物电解质受到聚合物分子量及官能团的影响。控制聚合物分子量,提高官能团数。此外采用合适的技术设计新结构的拓扑聚合物提高电池性能。

(4) 离子电导率。制约固态锂离子电池大规模商业生产的主要瓶颈是 SPE 的离子电导率仍然低

于传统的液态电解质。可以通过无机-有机复合固态聚合物电解质 (CPE) 及电解质和锂盐的阴离子相互作用等改性策略, 提供更多 Li⁺ 的运输通道, 从而提高离子电导率。

(5) SPE 膜厚度。目前, SPE 膜的厚度 (100~200 μm) 仍远高于商业聚丙烯隔膜的厚度 (30 μm)。为了提高电池的能量密度, 需要开发具有良好机械性能和电化学性能的超薄电解质, 以降低电解质膜的厚度。

参考文献:

[1] 王葛廉, 计文希, 陈婧, 等. 锂电池用固态电解质研究进展 [J]. 高分子通报, 2019(9): 1-14.
WANG Gelian, JI Wenxi, CHEN Jing, et al. Research progress of solid electrolyte for lithium battery[J]. Polymer Bulletin, 2019(9): 1-14(in Chinese).

[2] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y, et al. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 451-468.

[3] 邢宝林, 鲍倜傲, 李旭升, 等. 锂离子电池用石墨类负极材料结构调控与表面改性的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15063-15068.
XING Baolin, BAO Chou'ao, LI Xusheng, et al. Research progress on structure regulation and surface modification of graphite anode materials for lithium ion batteries[J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15063-15068(in Chinese).

[4] MA S, JIANG M, TAO P, et al. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review[J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2018, 28(6): 653-666.

[5] 詹元杰, 武悻达, 晓威, 等. 基于碳酸酯基电解液的 4.5 V 电池 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 319-330.
ZHAN Yuanjie, WU Yida, XIAO Wei, et al. 4.5 V Li-ion battery with a carbonate ester-based electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(2): 319-330(in Chinese).

[6] 吴晨, 周颖, 朱晓龙, 等. 锂金属电池用高浓度电解液体系研究进展 [J]. 物理化学学报, 2021, 37(2): 36-52.
WU Chen, ZHOU Ying, ZHU Xiaolong, et al. Research progress on high concentration electrolytes for Li metal batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(2): 36-52(in Chinese).

[7] DU G, ZHENG L, ZHANG Z, et al. Overview of research on thermal safety of lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(3): 500-505.

[8] ZHANG J, DONG T, YANG J, et al. Research progress,

challenge and perspective of all-solid-state polymer lithium batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(5): 861-868.

[9] MINDEMARK J, LACEY M J, BOWDEN T, et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺ conducting solid polymer electrolytes[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 81: 114-143.

[10] LIU J, YUAN H, LIU H, et al. Unlocking the failure mechanism of solid state lithium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(4): 2100748.

[11] CHEN X, GUAN Z, CHU F, et al. Air-stable inorganic solid-state electrolytes for high energy density lithium batteries: Challenges, strategies, and prospects[J]. Information Material, 2022, 4(1): 12248.

[12] MA J, CHEN B, WANG L, et al. Progress and prospect on failure mechanisms of solid-state lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 392: 94-115.

[13] XUE Z, HE D, XIE X. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(38): 19218-19253.

[14] ZHAO N, KHOKHAR W, BI Z, et al. Solid garnet batteries[J]. Joule, 2019, 3(5): 1190-1199.

[15] DUAN H, ZHENG H, ZHOU Y, et al. Stability of garnet-type Li ion conductors: An overview[J]. Solid State Ionics, 2018, 318: 45-53.

[16] FAN X, ZHONG C, LIU J, et al. Opportunities of flexible and portable electrochemical devices for energy storage: Expanding the spotlight onto semi-solid/solid electrolytes[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(23): 17155-17239.

[17] 谷琪, 刘夏夏, 周鑫宇, 等. 用于锂金属电池的聚合物固态电解质的研究进展 [J]. 化学学报, 2024, 82(4): 449-457.
GU Qi, LIU Xiaxia, ZHOU Xinyu, et al. Recent progress on polymer solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. Atca Chimica Sinica, 2024, 82(4): 449-457(in Chinese).

[18] 王青磊, 王涵, 马静, 等. 聚环氧乙烷聚合物固态电解质的现状及改性策略 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 165-173.
WANG Qinglei, WANG Han, MA Jing, et al. Current situation and modification strategy of poly(ethylene oxide) polymer solid state electrolyte[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(4): 165-173(in Chinese).

[19] 宋彦, 马静, 秦恩博, 等. 聚合物固态电解质的研究进展 [J]. 盐湖研究, 2023, 52(10): 1-12.
SONG Yan, MA Jing, QIN Enbo, et al. Research progress of polymer solid electrolyte[J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, 52(10): 1-12(in Chinese).

[20] MANTHIRAM A, YU X, WANG S. Lithium battery

- chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(10): 16103.
- [21] 王永勤, 薛旭金, 郭贤慧, 等. PEO 基聚合物电解质的研究进展[J]. *塑料工业*, 2017, 45(9): 1-8.
- WANG Yongqin, XUE Xujin, GUO Xianhui, et al. Research progress on PEO-based polymer electrolyte[J]. *China Plastics Industry*, 2017, 45(9): 1-8(in Chinese).
- [22] WANG R, MEI H, REN W, et al. New progress of the research on the modification of PEO polymer matrix and its high-performance solid polymer electrolyte materials[J]. *Materials Review*, 2016, 30(6A): 63-67.
- [23] ZHAO X D, ZHU W, LI J R, et al. Research progress in PEO based polymer electrolytes of all solid state lithium ion battery[J]. *Materials Review*, 2014, 28(7): 13-17, 44.
- [24] YU X Y, LI M, WEI L, et al. Application of polyacrylonitrile in the electrolytes of lithium metal battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(3): 390-406.
- [25] 刘汉奎, 刘芹, 贾维尚, 等. PEO-PAN-PEO 三明治结构新型固态聚合物电解质的研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2018, 55(4): 833-837.
- LIU Hankui, LIU Qin, JIA Weishang, et al. A novel all-solid-state polymer electrolyte based on PEO-PAN-PEO sandwich structure[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2018, 55(4): 833-837(in Chinese).
- [26] 唐致远, 王占良. 聚丙烯腈基聚合物电解质[J]. *化学通报*, 2002, 65(6): 379-384.
- TANG Zhiyuan, WANG Zhanliang. Polyacrylonitrile-based polymer electrolyte[J]. *Chemistry*, 2002, 65(6): 379-384(in Chinese).
- [27] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1-2): 1-27.
- [28] KANG G, CAO Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 145-165.
- [29] CHOI W, KANG Y, KIM I J, et al. Stable cycling of a 4 V class lithium polymer battery enabled by in situ cross-linked ethylene oxide/propylene oxide copolymer electrolytes with controlled molecular structures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(30): 35664-35676.
- [30] 臧玉莉, 石琨, 邹雷, 等. 3D 交联复合结构凝胶聚合物电解质制备研究[J]. *电源技术*, 2022, 46(1): 30-33.
- ZANG Yuli, SHI Kun, ZOU Lei, et al. Preparation of 3D cross-linked gel composite polymer electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 46(1): 30-33(in Chinese).
- [31] 张政, 贾弼超, 贺艳兵. PVDF 基聚合物固态电解质的组成与改性研究[J]. *电池工业*, 2024, 28(3): 1-13.
- ZHANG Zheng, JIA Bichao, HE Yanbing. Composition and modification designs of PVDF-based polymer solid-state electrolytes[J]. *Chinese Battery Industry*, 2024, 28(3): 1-13(in Chinese).
- [32] 薄扩, 李志义, 魏伟, 等. 超临界法制备 PVDF-HFP-PEO 共混聚合物电解质及其性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(12): 229-234.
- BAO Kuo, LI Zhiyi, WEI Wei, et al. Preparation of PVDF-HFP-PEO blending polymer electrolyte by supercritical method and study on its properties[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(12): 229-234(in Chinese).
- [33] HE C, LIU J, LI J, et al. Blending based polyacrylonitrile/poly(vinyl alcohol) membrane for rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 560: 30-37.
- [34] REDDEPPA N, SHARMA A K, RAO V V R N, et al. Preparation and characterization of pure and KBr doped polymer blend (PVC/PEO) electrolyte thin films[J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 112: 57-62.
- [35] ZOU L, SHI K, LIU H, et al. Polybenzimidazole-reinforced polyethylene oxide-based polymer-in-salt electrolytes enabling excellent structural stability and superior electrochemical performance for lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142794.
- [36] 宋鑫, 高志浩, 骆林, 等. 全固态锂电池有机-无机复合电解质研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 1857-1878.
- SONG Xin, GAO Zhihao, LUO Lin, et al. Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 1857-1878(in Chinese).
- [37] 刘聪, 钟霖峰, 宫萧琪, 等. 固态锂电池用有机-无机复合电解质的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2024, 41(1): 1-15.
- LIU Cong, ZHONG Linfeng, GONG Xiaoqi, et al. Research progress of organic-inorganic composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2024, 41(1): 1-15(in Chinese).
- [38] TANG S, GUO W, FU Y. Advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries and beyond[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000802.
- [39] LIANG H, WANG L, WANG A, et al. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: A review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 42.
- [40] 李香莉, 肖凯军, 郭祀远. PVDF/Al₂O₃ 杂化膜的制备与性能表征[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(7): 112-116.

- LI Xiangli, XIAO Kaijun, GUO Siyuan. Preparation and characterization of hybrid PVDF/ Al_2O_3 membrane[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2010, 38(7): 112-116(in Chinese).
- [41] GU D M, LI Y C, YANG L, et al. Research on the electrochemical properties of $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4\text{-SiO}_2\text{-SCA}$ [J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68(22): 2367-2372.
- [42] CROCE F, SETTIMI L, SCROSATI B. Superacid ZrO_2 -added, composite polymer electrolytes with improved transport properties[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(2): 364-368.
- [43] WANG C, YANG T, ZHANG W, et al. Hydrogen bonding enhanced SiO_2/PEO composite electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(7): 3400-3408.
- [44] NGUYEN Q H, PARK M G, NGUYEN H L, et al. Cubic garnet solid polymer electrolyte for room temperature operable all-solid-state-battery[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 5849-5863.
- [45] HUANG J, HUANG Y, ZHANG Z, et al. $\text{Li}_{6.7}\text{La}_3\text{Zr}_{1.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_{12}$ reinforced PEO/PVDF-HFP based composite solid electrolyte for all solid-state lithium metal battery[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 15011-15018.
- [46] ZHANG X, FU C, CHENG S, et al. Novel PEO-based composite electrolyte for low-temperature all-solid-state lithium metal batteries enabled by interfacial cation-assistance[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 121-131.
- [47] LIU K, ZHANG R, SUN J, et al. Polyoxyethylene (PEO)|PEO-perovskite|PEO composite electrolyte for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46930-46937.
- [48] ZHU P, YAN C, DIRICAN M, et al. $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ ceramic nanofiber-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(10): 4279-4285.
- [49] ZHAI H, XU P, NING M, et al. A flexible solid composite electrolyte with vertically aligned and connected ion-conducting nanoparticles for lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 3182-3187.
- [50] WANG G, LIU H, LIANG Y, et al. Composite polymer electrolyte with three-dimensional ion transport channels constructed by NaCl template for solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 1212-1219.
- [51] SU Y, XU F, ZHANG X, et al. Rational design of high-performance PEO/ceramic composite solid electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 82.
- [52] ZHENG J, HU Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 4113-4120.
- [53] WANG X, ZHAO C, LIU B, et al. Creating edge sites within the 2D metal-organic framework boosts redox kinetics in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(42): 2201960.
- [54] SUN W, TANG X, YANG Q, et al. Coordination-induced interlinked covalent-and metal-organic-framework hybrids for enhanced lithium storage[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(37): 1903176.
- [55] SHEN L, WU H B, LIU F, et al. Creating lithium-ion electrolytes with biomimetic ionic channels in metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(23): 1707476.
- [56] YUAN Y, CHEN L, LI Y, et al. Functional LiTaO_3 filler with tandem conductivity and ferroelectricity for PVDF-based composite solid-state electrolyte[J]. *Energy Materials and Devices*, 2023, 1(1): 9370004.
- [57] SHI P, MA J, LIU M, et al. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(6): 602-610.
- [58] HUANG W, WANG S, ZHANG X, et al. Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemically stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(52): 2310147.
- [59] JIANG Y, XU C, XU K, et al. Surface modification and structure constructing for improving the lithium ion transport properties of PVDF based solid electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136245.
- [60] FURUKAWA H, CORDOVA K E, KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [61] WANG X, HAO X, XIA Y, et al. A polyacrylonitrile (PAN)-based double-layer multifunctional gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 37-47.
- [62] ZHANG X, XIE J, SHI F, et al. Vertically aligned and continuous nanoscale ceramic-polymer interfaces in composite solid polymer electrolytes for enhanced ionic conductivity[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(6): 3829-3838.
- [63] LIU Y, ZENG Q, LI Z, et al. Recent development in topological polymer electrolytes for rechargeable lithium

- batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(15): 2206978.
- [64] REN S, ZHENG T, ZHOU Q, et al. Preparation and ionic conductivity of composite polymer electrolytes based on hyperbranched star polymer[J]. *Ionics*, 2014, 20: 1225-1234.
- [65] LI S, ZHANG H, CHEN W, et al. Toward commercially viable Li-S batteries: Overall performance improvements enabled by a multipurpose interlayer of hyperbranched polymer-grafted carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 25767-25774.
- [66] XU H, WANG A, LIU X, et al. A new fluorine-containing star-branched polymer as electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. *Polymer*, 2018, 146: 249-255.
- [67] WANG S, ZHANG L, ZENG Q, et al. Cellulose microcrystals with brush-like architectures as flexible all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(8): 3200-3207.
- [68] OSMAN Z, MDISA K B, AHMAD A, et al. A comparative study of lithium and sodium salts in PAN-based ion conducting polymer electrolytes[J]. *Ionics*, 2010, 16: 431-435.
- [69] 康树森, 杨程响, 杨泽林, 等. 旋涂法制备 PEO-PAN-PMMA 三组分共凝胶聚合物电解质 [J]. *化学学报*, 2020, 78(12): 1441-1447.
- KANG Shusen, YANG Chengxiang, YANG Zelin, et al. Blending based PEO-PAN-PMMA gel polymer electrolyte prepared by spaying casting for solid-state lithium metal batteries[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, 78(12): 1441-1447(in Chinese)
- [70] 徐疆兰. 锂离子电池用 PAN/TPU/PPC 三元凝胶聚合物电解质的制备与研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
- XU Jianglan. Preparation and study of ternary PAN/TPU/PPC gel polymer electrolytes for lithium ion battery[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2019(in Chinese).
- [71] VIJAYAKUMAR V, ANOTHUMAKKOL B, KURUNGO S, et al. In situ polymerization process: An essential design tool for lithium polymer batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2708-2788.
- [72] HUANG S, CUI Z, QIAO L, et al. An in-situ polymerized solid polymer electrolyte enables excellent interfacial compatibility in lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 820-827.
- [73] LEI Z, QIU Q, SHEN J, et al. Room-temperature solid-state lithium metal batteries using metal organic framework composited comb-like methoxy poly (ethylene glycol) acrylate solid polymer electrolytes[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(10): 2100336.
- [74] JIN Y, ZONG X, ZHANG X, et al. Constructing 3D Li⁺ percolated transport network in composite polymer electrolytes for re-chargeable quasi-solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 433-444.
- [75] 何双莉, 苏子秋, 李德阳, 等. PAN 基耐高压聚合物电解质的制备及性能研究 [J]. *北京服装学院学报 (自然科学版)*, 2022, 42(2): 27-32.
- HE Shuangli, SU Ziqiu, LI Deyang, et al. Preparation and performance of PAN-based high voltage polymer electrolyte[J]. *Journal of Beijing Institute of Fashion Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 42(2): 27-32(in Chinese).
- [76] MA T, CUI Z, WU Y, et al. Preparation of PVDF based blend microporous membranes for lithium ion batteries by thermally induced phase separation: I. Effect of PMMA on the membrane formation process and the properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444: 213-222.
- [77] LI Z, WEI J, SHAN F, et al. PVDF/PMMA brushes membrane for lithium-ion rechargeable batteries prepared via preirradiation grafting technique[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(7): 751-758.