



聚环氧乙烷基电解质结构设计与离子传输机制研究进展

郑肖杰¹, 俞尚长¹, 何奇霖², 董盼盼^{2,3}, 杨维清^{2,3}

(¹西南交通大学, 化学学院, 四川 成都 610031; ²西南交通大学, 材料先进技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 四川 成都 610031; ³西南交通大学, 前沿科学研究院, 四川 成都 610031)

图片摘要:

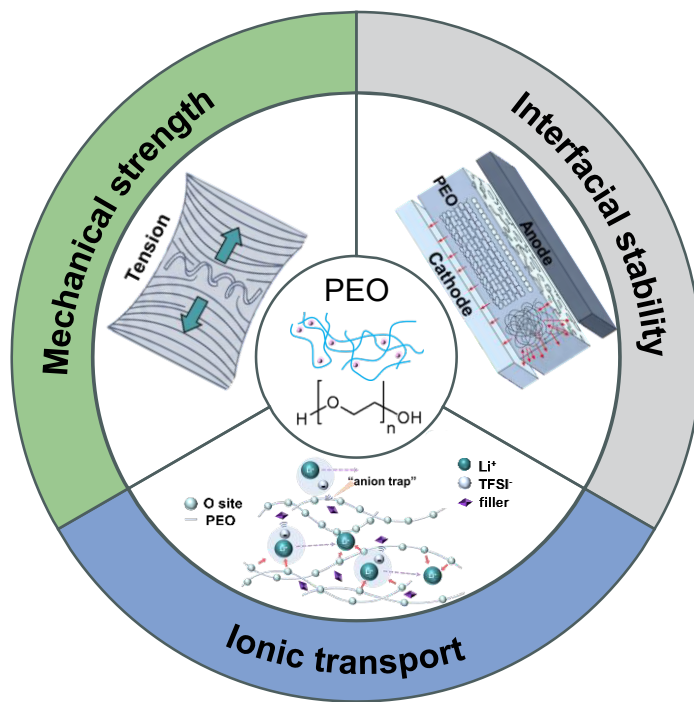


Table of content

摘要: 针对聚环氧乙烷 (PEO) 基固态电解质中离子电导率、机械强度与界面稳定性难以兼顾的核心瓶颈及其突破策略, 本文从聚合物本体结构设计出发, 介绍了四种改性方法: 深共晶溶剂原位增塑, 通过与 PEO 链段竞争配位 Li⁺, 弱化 Li⁺ 与醚氧相互作用, 提升离子电导率与锂离子迁移数; 离子液体封装于交联网络, 构建聚合物与离子液体双重传导路径, 增强界面稳定性; 硫醇-烯点击化学构建半互穿网络, 引入短链增塑剂降低链段运动能垒, 并采用双盐体系原位构筑富 LiF 界面层; 热压层合制备锂化有机纳米纤维增强网络, 利用氢键与界面快速传输通道协同提升离子电导率与力学性能。在复合电解质设计中, 阐述了三种协同增强策略: 金属有机框架中开放金属位点对 TFSI⁻ 的强配位固定, 促进锂盐解离并提高锂离子迁移数; 热塑性聚氨酯与二维锂镁硅酸盐钠米片的复合, 通过 Lewis 酸位点固定阴离子并抑制 PEO 结晶; Janus 层调控 LLZTO/PEO 界面化学相容性, 同时解

收稿日期: 2026-04-30; 修改稿日期: 2026-05-27。

基金项目: 四川省自然科学基金 (2025ZNSFSC1413), 中国博士后科学基金 (GZC20241407)。

第一作者: 郑肖杰 (2004—), 男, 学士, 主要从事聚合物电解质研究, E-mail: 2445658993@qq.com; 通信作者: 董盼盼, 副研究员, 主要从事固态电池材料和器件研究, E-mail: panpan.dong@swjtu.edu.cn。

引用本文: 郑肖杰, 俞尚长, 何奇霖, 等. 聚环氧乙烷基电解质结构设计与离子传输机制研究进展[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-22.

Citation: ZHENG Xiaojie, YU Shangchang, HE Qinlin, et al. Progress in Structural Design and Ion Transport Mechanisms of PEO-Based Electrolytes[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-22.

决填料团聚、阴离子迁移及界面副反应。针对硅碳负极界面,提出了预浸润处理构建连续聚合物离子传导网络,显著提升活性材料利用率与循环稳定性。本研究系统揭示了PEO基电解质中离子传输的多尺度调控机制,为高比能全固态锂金属电池的理性设计提供了实验依据与理论支撑,并对复合聚合物电解质的产业化发展方向进行了展望。

关键词: 聚环氧乙烷; 固态电解质; 结构设计; 离子传输机制; 全固态锂金属电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0372

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-22

Progress in Structural Design and Ion Transport Mechanisms of PEO-Based Electrolytes

ZHENG Xiaojie¹, YU Shangchang¹, HE Qinlin², DONG Panpan^{2,3}, YANG Weiqing^{2,3}

(¹School of Chemistry, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China; ²Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China; ³Research Institute of Frontier Science, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China)

Abstract: Poly(ethylene oxide) (PEO)-based solid-state electrolytes face a long-standing trade-off among ionic conductivity, mechanical strength, and interfacial stability. This study summarizes recent progress in breaking this bottleneck through structural design and ion transport mechanism modulation of PEO-based electrolytes. For polymer bulk structure design, we introduce four modification methods: (i) in situ formation of deep eutectic solvents weakens Li⁺-ether oxygen coordination via competitive binding, significantly increasing ionic conductivity and Li⁺ ion transference number; (ii) encapsulation of ionic liquids in cross-linked networks constructs dual polymer and ionic liquid conduction pathways and enhances interfacial stability; (iii) thiol-ene click chemistry builds a semi-interpenetrating network with short-chain plasticizers to lower chain motion energy barriers, and a dual-salt system in situ forms a LiF-rich interface layer; (iv) thermal lamination produces lithiated organic nanofiber-reinforced composite electrolytes, where hydrogen bonding and interfacial fast-transport channels synergistically improve ionic conductivity and mechanical strength. Regarding composite electrolyte design, we elaborate three synergistic strategies: (i) exposed metal sites in metal-organic frameworks strongly anchor TFSI⁻, promoting lithium salt dissociation and raising Li⁺ ion transference number; (ii) thermoplastic polyurethane combined with two-dimensional lithium magnesium silicate nanosheets uses Lewis acid sites to fix anions and suppress PEO crystallization; (iii) a Janus layer regulates chemical compatibility at the LLZTO/PEO interface, resolving filler agglomeration, anion migration, and interfacial side reactions. To address the silicon-carbon anode interface, we propose a pre-infiltration treatment that builds a continuous polymer ion conduction network, markedly improving active material utilization and cycling stability. Collectively, these studies systematically reveal multi-scale ion transport regulation mechanisms in PEO-based electrolytes, providing experimental evidence and theoretical support for rational design of high-specific-energy all-solid-state lithium metal batteries. Finally, we prospect the industrial development direction of composite polymer electrolytes.

Keywords: poly(ethylene oxide); solid-state electrolyte; structural design; ion transport mechanism; all-solid-state lithium-metal batteries

0 引言

当今便携式电子设备、电动汽车及大规模储能系统的迅猛发展，对二次电池的能量密度和安全性提出了日益严苛的要求。其中，锂离子电池作为主流技术，正逐步逼近其发展极限。传统锂离子电池受限于石墨负极的理论比容量 (372 mAh g^{-1})，其能量密度已接近约 260 Wh kg^{-1} 的实用化瓶颈，难以满足未来长续航电动汽车 ($350\text{-}500 \text{ Wh kg}^{-1}$) 等应用场景的需求^[1]。以锂金属为负极，因其极高的理论比容量 (3860 mAh g^{-1}) 和低电化学电位，被认为是突破能量密度上限的关键路径之一^[2]。然而，锂金属与商业化液态有机电解液之间的热力学不稳定性，导致了不可控的枝晶生长、不稳定的固态电解质界面，以及存在严重的安全隐患如电解液泄露、燃烧乃至热失控等问题长期制约着高比能全固态锂金属电池的实用化进程^[3, 4]。

依据电解质中液态组分的质量分数，锂电池可大致划分为液态电池、半固态电池、准固态电池和全固态电池四大类别。全固态电池采用固态电解质完全替代液态电解液，从本质上消除了易燃、易泄漏的安全风险，同时凭借其宽电化学窗口和本征的锂枝晶抑制潜力，为高比能全固态锂金属电池的构筑提供了根本性的解决方案^[5, 6]。在固态电解质的三大类别：无机固态电解质、固态聚合物电解质及复合电解质中，聚合物基固态电解质因其优异的柔韧性、易于加工成型和与电极材料良好的界面兼容性，被认为是最具实用化潜力的体系之一^[7]。

然而，聚合物基固态电解质的实用化发展长期受困于一项核心的共性科学问题：离子电导率、机械强度与界面稳定性难以兼顾的制约关系^[8-10]。目前报道的聚合物电解质在室温下的离子电导率通常为 $10^{-5}\text{-}10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，远低于无机固态电解质的水平 ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上)，这主要源于聚合物链段在室温下的运动能力受限以及锂离子与链段配位位点之间的强相互作用^[11, 12]。提升离子电导率通常需要增加聚合物基体的非晶区比例，但这往往以牺牲机械强度为代价^[13, 14]；而足够的机械模量是抑制锂枝晶刺穿的关键保障，过软的聚合物电解质难以有效阻挡

锂枝晶的扩展^[15, 16]。与此同时，聚合物电解质在与高电压正极匹配时，其有限的电氧化稳定性极易引发界面分解反应，导致电池性能急剧衰退^[17, 18]；而在锂金属负极一侧，聚合物基体与锂金属之间的副反应以及充放电过程中电极/电解质界面的动态接触失效，进一步加剧了界面的不稳定性^[19, 20]。这三项性能指标之间相互制约、此消彼长的关系，成为聚合物基全固态锂金属电池迈向实用化的关键瓶颈。

在上述各类聚合物固态电解质中，PEO基固态电解质材料是最早被提出并迄今研究最为深入的^[21]。PEO凭借其独特的链段柔顺性、对锂盐优良的溶解能力以及成本低廉、易于成膜等综合优势，始终占据着聚合物固态电解质研究的核心位置^[22, 23]。其离子传输的基本机制被广泛认为遵循经典的链段运动协同模型：锂离子通过与PEO链段上的醚氧原子反复配位和解配位，随链段的热运动实现迁移^[24]。这一机理使PEO基电解质成为剖析前文所述核心共性难题内在根源的典型模型体系：室温下链段运动受限所导致的高结晶度、离子电导率与机械强度之间的此消彼长、以及有限的氧化稳定性等共性问题，均在该体系中得到了最为集中的体现^[25, 26]。因此，围绕PEO基电解质的结构设计与离子传输机制开展系统研究，对于突破聚合物电解质实用化瓶颈具有先导性和示范性意义。

针对上述长期制约PEO基电解质实用化发展的关键问题，近年来，通过动态键设计、多位点交联及共价功能化等策略，聚合物电解质已经在协同提升离子电导率、机械强度与界面稳定性方面取得了显著进展^[27-29]。本综述立足于作者所在团队在PEO基电解质结构设计与离子传输机制领域近年来的系统研究积累，聚焦于这一经典基体材料体系的内在瓶颈及其突破路径，系统呈现PEO基电解质在离子电导率、机械强度与界面稳定性提升方面的设计思路与实施效果。本综述旨在为PEO基全固态锂金属电池的理性设计提供来自本团队研究实践的系统性参考，并为同领域研究者提供可借鉴的实验思路与理论依据，以期为下一代高比能全固态锂金属电池的理性设计与实用化发展提供理论依据

与系统性参考。

1 聚环氧乙烷基电解质结构与离子传输

对室温下链段运动受限导致的结晶度高、离子电导率与机械强度相互制约以及氧化稳定性不足等关键瓶颈，研究者从聚合物链结构设计层面提出了一系列调控策略。共聚改性策略通过嵌段共聚和接枝共聚等方式破坏 PEO 链的规整排列，显著抑制结晶行为，降低玻璃化转变温度，从而增强链段运动能力并提升离子电导率^[30, 31]。交联网络策略通过引入化学交联点构建三维聚合物网络，在保持优异力学强度和抑制锂枝晶穿刺能力的同时，交联结构可抑制结晶并保留链段运动自由度^[32, 33]。新兴的超分子交联策略，如聚轮烷基滑动交联网络，赋予电解质动态自适应能力，可同时兼顾机械耐久性、界面兼容性和离子传输性能^[34, 35]。盐化学调控策略通过设计单离子导体聚合物结构，将阴离子共价固定于聚合物主链，显著提高锂离子迁移数并减轻浓度极化效应^[36, 37]。添加剂定向优化策略通过引入增塑剂^[38, 39]、离子液体^[40, 41]等功能添加剂，降低体系结晶度、促进锂盐解离，同时调控电解质/电极界面化学，抑制界面副反应。在工艺措施方面，溶液浇铸法是最为成熟的常规制备方法^[42]；热压法可在高温下促进组分均匀混合与致密化成膜^[43]；静电纺丝技术则可制备高比表面积的纳米纤维膜，有效抑制结晶并构建连续的离子传输路径^[44]。此外，原位聚合法通过将液态前驱体直接注入电池体系后聚合固化，可实现电解质与电极之间的紧密界面接触，显著降低界面阻抗^[45, 46]。近年来，基于焓熵协同调控的热力学设计新视角也为高性能 PEO 基电解质的开发提供了更为系统化的理论指导^[47, 48]。

上述策略共同推动了 PEO 基固态电解质从单一优化向多功能协同提升的转变，为高比能全固态电池的发展奠定了坚实的材料基础。基于此，本团队近年来从聚合物本体的结构与工艺调控两个维度开展了一系列系统研究，将从分子链结构设计出发，到网络拓扑构筑，再到界面工艺优化，形成了系统性的研究体系，以下将逐一展开深入分析。

1.1 深共晶溶剂增塑

针对 PEO 基电解质中 Li⁺ 与醚氧原子强配位所导致的离子对聚集严重、链段运动能力受限及锂离子迁移数低等核心瓶颈^[49, 50]，本团队首次提出并报道了一种基于深共晶溶剂 (DES) 的原位增塑策略

[图 1(a)]^[51]。与传统离子液体 (IL) 增塑剂不同，本工作选用由双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 与 N,N-二甲基甲磺酰胺 (DMMSA) 以 1:3 摩尔比构成的单一 Li⁺ 体系 DES。该设计的关键在于，DMMSA 分子中的磺酰胺基团能够提供竞争性配位点，有效弱化 PEO 链段上醚氧原子 (EO) 与 Li⁺ 之间的强相互作用[见图 1(a2)]，从而从根源上打破离子传输的动力学限制。

DSC 分析表明[见图 1(b)]，PEO-LiTFSI 体系在约 60°C 处呈现明显的 PEO 结晶熔融峰，结晶度高达 40.5%。而引入 DES 后的 PEO-DES-3，该熔融峰完全消失，结晶度骤降至 25.7%，证明 DES 的增塑作用极大地抑制了 PEO 链段的规整排列，增加了非晶区比例，为 Li⁺ 的快速迁移提供了结构基础。离子电导率测试结果显示[见图 1(c)]，在 60°C 下，PEO-DES-3 电解质的离子电导率达到 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，相较于传统 PEO-LiTFSI 体系的 $8.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 提升了约 160%。

为深入揭示其微观机理，本团队进行了 MD 模拟计算。MD 模拟中的 RDF 分析[见图 1(d)]定量展示了 Li⁺ 与不同来源氧原子的配位概率。结果显示，在 PEO-DES 体系中，Li⁺ 与 DMMSA 中氧原子的配位峰显著，同时与 PEO 中醚氧的配位强度相对减弱。更重要的是，配位数统计[见图 1(e)]表明，DES 的引入使得 Li⁺ 与 TFSI 阴离子上氧原子的平均配位数从 PEO-LiTFSI 体系中的约 0.8 显著降低至趋近于 0，这直接证实了 DMMSA 不仅削弱了 EO-Li⁺ 作用，更促进了 LiTFSI 离子对的高效解离，释放出更多自由 Li⁺。这一机理的直接效果体现在锂离子迁移数 (t_{Li^+}) 的显著提升上。如[图 1(f)]所示，PEO-DES-3 电解质的 t_{Li^+} 高达 0.33，不仅高于 PEO-LiTFSI 的 0.28，更是离子液体增塑体系 (PEO-IL, $t_{\text{Li}^+}=0.14$) 的 2.36 倍。这充分证明了基于单一 Li⁺ 的 DES 设计能有效抑制阴离子迁移，缓解浓差极化，从而促进均匀的锂沉积。

优异的离子传输动力学与高的 t_{Li^+} 共同赋予了 PEO-DES 电解质优异的界面稳定性。Li/Li 对称电池测试[图 1(g)]显示，PEO-LiTFSI 体系在 0.2 mA cm⁻² 的电流密度下仅循环约 50 小时便发生短路，而 PEO-DES 体系可稳定循环超过 200 小时，且极化电压保持平稳。基于此，本团队组装了 LiFePO₄/Li 全固态电池进行性能评估。如[图 1(h)]所示，在

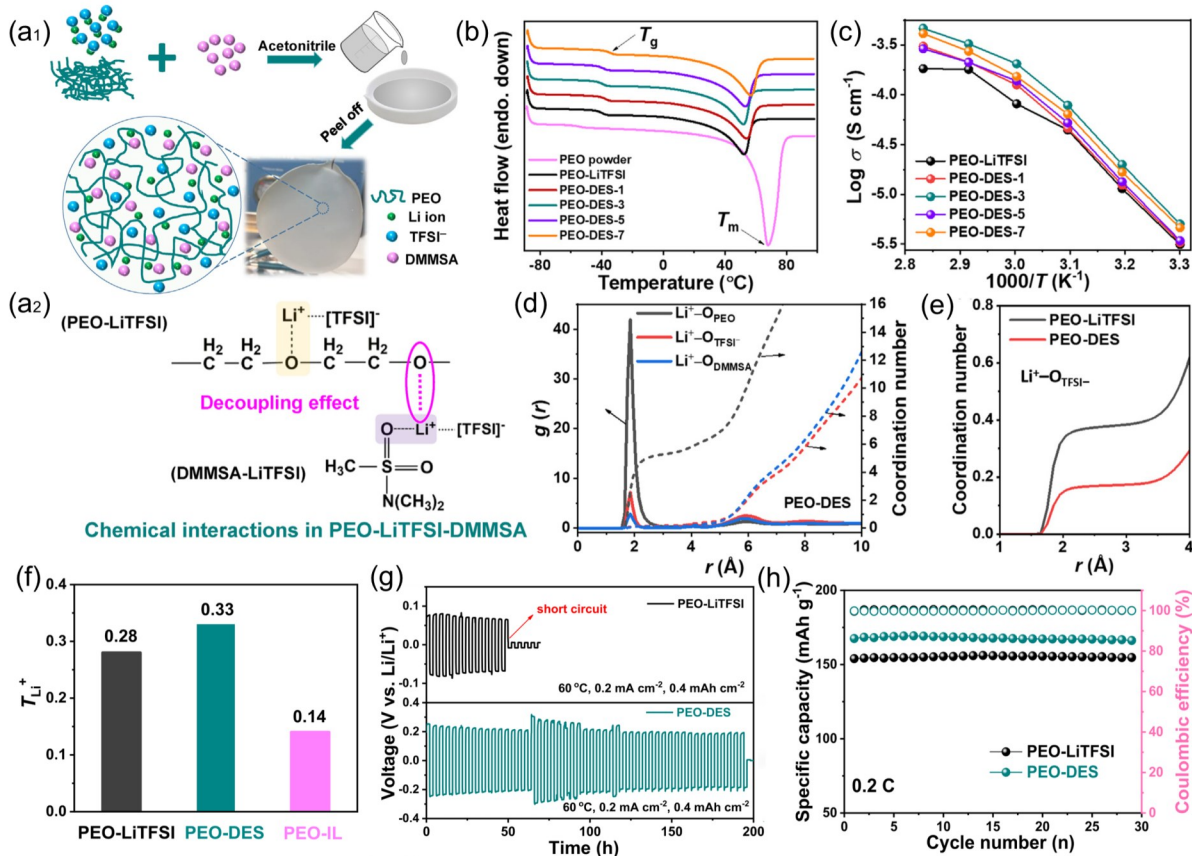


图1 (a) 溶液浇铸法制备PEO-DES电解质膜的流程示意图；(a₂) DMMSA与Li⁺竞争配位削弱EO-Li⁺相互作用的化学机制图；(b) PEO-LiTFSI与PEO-DES电解质的差示扫描量热(DSC)曲线；(c) PEO-LiTFSI与PEO-DES电解质的变温离子电导率曲线；(d) 分子动力学模拟(MD)得到的Li⁺与O原子(来自PEO、TFSI、DMMSA)的径向分布函数(RDF)；(e) PEO-LiTFSI与PEO-DES体系中Li⁺与TFSI上O原子的配位数对比；(f) PEO-LiTFSI、PEO-DES与PEO-IL电解质的锂离子迁移数对比；(g) 采用PEO-LiTFSI与PEO-DES电解质的Li/Li对称电池在60°C、0.2 mA cm⁻²的电流密度下的电压-时间曲线；(h) 固态Li||SPE||LFP电池在60°C、0.2C倍率下的循环性能

Fig. 1 (a.) Schematic illustration of the solution-casting fabrication process for PEO-DES electrolyte membranes. (a₂) chemical interaction diagram showing competitive coordination of DMMSA with Li⁺, weakening EO-Li⁺ interaction. (b) DSC curves of PEO-LiTFSI and PEO-DES electrolytes. (c) temperature-dependent ionic conductivity of PEO-LiTFSI and PEO-DES electrolytes. (d) radial distribution functions between Li⁺ and O atoms (from PEO, TFSI, DMMSA) obtained from molecular dynamics simulations. (e) comparison of coordination numbers between Li⁺ and O atoms on TFSI in PEO-LiTFSI and PEO-DES systems. (f) comparison of Li-ion transference numbers of PEO-LiTFSI, PEO-DES, and PEO-IL electrolytes. (g) voltage-time profiles of Li/Li symmetric cells with PEO-LiTFSI and PEO-DES electrolytes at 60°C and a current density of 0.2 mA cm⁻². (h) cycling performance of solid-state Li||SPE||LFP cells at 60°C and 0.2 C rate

60°C、0.2 C倍率下，PEO-DES基电池展现出高达168 mAh g⁻¹的首圈放电比容量，且在100次循环后容量保持稳定，优于PEO-LiTFSI基电池（约151 mAh g⁻¹）。

该工作首次系统报道了非质子型DES在PEO基固态电解质中的应用潜力，通过竞争配位机制同时实现了离子电导率、锂离子迁移数与界面相容性的协同提升，为本领域提供了全新的增塑与锂离子-链段配位弱化设计思路。

1.2 离子液体封装交联网络

除了引入深共晶溶剂调控配位环境外，从聚合物基体的拓扑结构设计入手，同样是打破离子电导率与机械强度之间制约关系的有效途径。线性PEO在室温下易结晶，导致离子电导率极低，且其与锂金属负极的界面相容性差，易引发枝晶生长^[52, 53]。针对上述问题，本团队设计并制备了一种离子液体(Pyr₁₄TFSI)封装的交联聚合物电解质(C-SPE-IL)。通过原位热聚合策略，离子液体被

均匀封装于三维交联PEO网络中,形成了聚合物基体与离子液体相相互交织的复合结构^[54]。该结构在保持交联网络良好机械强度的同时,显著提升了离子电导率与界面稳定性。

如[图2(a₁)]所示,该电解质的前驱体由PEGMEA与PEGDA两种含双键的丙烯酸酯单体、LiTFSI、Pyr₁₄TFSI离子液体及AIBN热引发剂组成。在60℃下加热30分钟即可发生自由基聚合,形成[见图2(a₂)]所示的三维交联PEO网络。所得C-SPE-IL膜透明、自支撑且无相分离。AFM形貌图[见图2(b₁)]与相图[见图2(b₂)]显示,离子液体在聚合物基体中实现了均匀的纳米级分散,无任何相分离现象。SEM表面图像[见图2(c₁)]及不同区域的EDS分析[见图2(c₂)]进一步证实了离子液体在交联网络中的均匀封装。

PALS结果[见图2(d)]表明,C-SPE-IL的自由体积平均半径和自由体积分数均显著高于未添加离子液体的交联聚合物(C-SPE),证明离子液体作为体积调节剂有效增大了聚合物链段的自由体积,促进了链段运动。DFT计算[见图2(e)]进一步量化了相互作用能:Pyr₁₄⁺与聚合物的结合能(1.36 eV)高于Li⁺与聚合物的结合能(0.99 eV)。这表明Pyr₁₄⁺阳离子更倾向于配位在醚氧位点上,从而削弱了Li⁺与聚合物链的配位强度,迫使更多Li⁺从聚合物链上解离并释放到离子液体相中。NMR谱[见图2(f)]显示,C-SPE仅出现单峰,而C-SPE-IL中的⁷Li信号因自旋-自旋耦合干扰分裂为双峰,明确证实了两种不同的Li⁺化学环境与传导路径:一是Li⁺沿聚合物链的跳跃迁移,二是Li⁺从聚合物链解离后进入离子液体相的自由迁移。

MSD结果[见图2(h)]定量揭示了不同体系中Li⁺的迁移能力。离子液体体系中Li⁺的自扩散系数高达 $206.77 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,而交联聚合物体系($0.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)优于线性聚合物体系($0.06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)。这充分证明了交联网络结构本身可增加非晶区比例、提升链段运动能力,而离子液体的引入则提供了额外的快速传导通道。得益于上述多重传导机制,C-SPE-IL在30℃下的离子电导率达到 $3.98 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$,远高于C-SPE($5.79 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)和线性PEO电解质($8.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)。其 t_{Li^+} 为0.14,略低于C-SPE的0.18,归因于Pyr₁₄⁺阳离子与Li⁺之间的竞争迁移。

在界面稳定性方面,该工作创新性地比较了非原位与原位聚合两种电池组装方式。如[图2(g)]所示,采用原位聚合的C-SPE-IL基Li/Li对称电池在 0.2 mA cm^{-2} 、60℃下可稳定循环超过200小时,极化电压仅为57 mV;相比之下,采用非原位方式组装的C-SPE(不含离子液体)对称电池的极化电压高达263 mV。XPS分析[见图2(i)]显示,原位循环后的锂金属表面富集了LiF与Li₃N等无机组分,形成了稳定的固态电解质界面(SEI)层,有效抑制了锂枝晶生长并促进了均匀的锂沉积。基于上述优势,采用原位C-SPE-IL组装的LiFePO₄/Li全固态电池展现出优异的电化学性能。如[图2(j)]所示,在60℃、0.5 C倍率下,电池首圈放电比容量达 158 mAh g^{-1} ,循环150圈后容量保持率高达95.6%。即使在35℃的较低温度下,电池仍可提供 140 mAh g^{-1} 的初始容量,并在100圈循环后保持82.9%的容量保持率。

综上所述,本工作提出了离子液体封装交联PEO网络的设计策略。其核心机理在于:Pyr₁₄⁺阳离子优先与聚合物醚氧位点配位,削弱Li⁺-O相互作用,促使更多Li⁺从聚合物链段解离并进入离子液体相,从而构建了链段配位迁移与离子液体相自由扩散并行的双重离子传导路径。同时,采用原位热聚合技术,实现了电解质与电极之间的紧密共形接触,并诱导形成了富含LiF与Li₃N的无机SEI层,抑制了锂枝晶生长。

1.3 点击化学构建半互穿网络

针对线性PEO链段室温下易结晶、离子传动力学迟缓,以及传统交联策略中链段运动与机械强度难以兼顾的瓶颈^[55,56],本团队引入硫醇-烯点击化学,设计了一种高度均匀的半互穿聚合物网络电解质(SIPE)。该SIPE以三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMPMP)与聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)之间的硫醇-烯点击反应构筑三维交联网络骨架,同时将线性短链聚乙二醇二甲醚(PEGDME)作为增塑剂均匀嵌入其中,并且PEGDME在SIPE中形成了均匀、连续的纳米域,未出现相分离,这为Li⁺提供了连续、快速的传输通道[见图3(a)]^[57]。

该均匀的SIPE结构显著优化了离子传输的物理化学环境。与未添加PEGDME的交联PEO(C-PEO)相比,SIPE的玻璃化转变温度(T_g)从

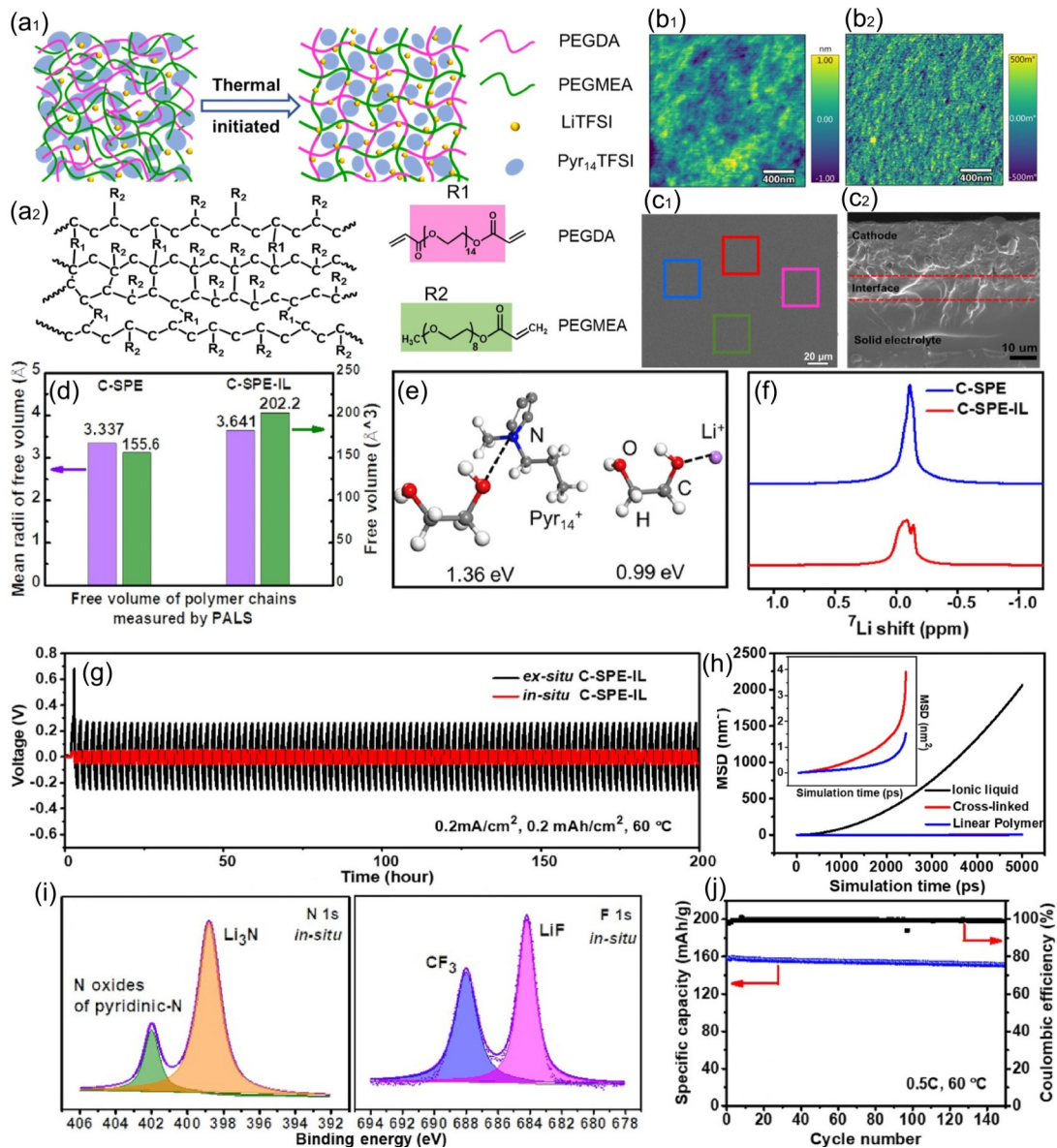


图 2 (a₁) C-SPE-IL 原位热聚合制备过程示意图; (a₂) 三维交联聚合物网络的化学结构; (b₁) C-SPE-IL 的原子力显微镜形貌图 (AFM); (b₂) C-SPE-IL 的原子力显微镜相图 (AFM); (c₁) C-SPE-IL 的表面扫描电镜图像 (SEM); (c₂) C-SPE-IL 不同区域的能谱分析图 (EDS); (d) C-SPE 与 C-SPE-IL 的自由体积平均半径 (紫色) 与自由体积分数 (绿色) (PALS); (e) 基于密度泛函理论计算的聚合物-Li⁺与聚合物-Pyr₁₄⁺结合能 (DFT); (f) C-SPE 与 C-SPE-IL 的固态 ⁷Li 核磁共振谱 (NMR); (g) 非原位与原位锂对称电池在 60 °C、0.2 mA cm⁻² 电流密度下的锂剥离/沉积曲线; (h) 离子液体、交联聚合物与线性聚合物体系中 Li⁺ 的均方位移 (MSD) 曲线; (i) 原位锂对称电池循环 5 圈后锂金属表面的 N 1s 与 F 1s 的 X 射线光电子能谱; (j) 全固态 LiFePO₄ || 原位 C-SPE-IL || Li 电池在 60 °C、0.5 C 与 35 °C、0.5 C 下的循环性能

Fig. 2 (a₁) Schematic of the in-situ thermal polymerization process for C-SPE-IL. (a₂) Chemical structure of the three-dimensional cross-linked polymer network. (b₁) AFM morphology image of C-SPE-IL. (b₂) AFM phase diagram of C-SPE-IL. (c₁) SEM image of the surface view of C-SPE-IL. (c₂) EDS spectra from different regions of C-SPE-IL. (d) Mean radii (purple) and fractional free volume (green) of C-SPE and C-SPE-IL. (e) DFT-calculated binding energies of polymer-Li⁺ and polymer-Pyr₁₄⁺ systems. (f) Solid-state ⁷Li NMR spectra of C-SPE and C-SPE-IL. (g) Li plating/stripping profiles of ex-situ and in-situ lithium symmetric cells at 60 °C and a current density of 0.2 mA cm⁻². (h) Mean square displacement (MSD) results of Li⁺ in ionic liquid, cross-linked polymer, and linear polymer systems. (i) N 1s and F 1s XPS spectra of Li metal from in-situ Li/Li cells after 5 cycles. (j) Cycling performances of all-solid-state LiFePO₄||in-situ C-SPE-IL||Li batteries at 60 °C、0.5 C rate and 35 °C、0.5 C rate.

-39°C显著降低至-58°C，结晶度大幅下降。并且 PALS 进一步表明，SIPE 的自由体积半径 (2.76 Å) 与自由体积分数 (173.95 Å³) 均高于 C-PEO (2.43 Å, 138.29 Å³)，证实 PEGDME 短链有效活化了聚合物链段运动。得益于此，SIPE-1-1 (PEGDME 与聚合物基体质量比 1:1) 在 30°C 下的离子电导率达到 $1.78 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [见图 3(b)]，远高于 C-PEO 的 $2.14 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ，其活化能低至 0.21 eV， t_{Li^+} 高达 0.53。

为揭示 SIPE 中离子传导的微观机制，本团队结合 DFT 计算与 MD 模拟。DFT 计算表明[图 3(c)]，PEGDME 对 Li⁺ 的吸收能 (-6.02 eV) 低于 C-PEO (-6.89 eV)，即结合更弱，说明 PEGDME 更易解离锂盐并释放自由 Li⁺，同时 Li⁺ 在其配位环境中的迁移能垒更低。MSD 曲线[见图 3(d)]进一步证实，在 LiTFSI/PEGDME 体系中 Li⁺ 的扩散动力学显著优于 LiTFSI/C-PEO 体系。上述结果共同揭示，均匀分散的 PEGDME 短链不仅作为增塑剂增大了非晶区，更作为高效的 Li⁺ 解离与快速传输介质，协同提升了 SIPE 的离子电导率与锂离子迁移数。

进一步，为提升电解质与高电压正极及锂金属负极的界面稳定性，本团队在 SIPE 中引入了 LiTFSI 与二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB) 双盐体系，命名为 D-SIPE。LSV 测试表明[见图 3(e)]，D-SIPE 的氧化稳定电位从 SIPE 的 4.0 V 显著提升至 4.5 V (相较于 Li/Li⁺ 参比电极)，满足了高压正极的基本要求。在 Li/Li 对称电池测试中[见图 3(f)]，D-SIPE 展现出长达 900 小时的稳定锂沉积/剥离循环，而 SIPE 在约 500 小时后即发生短路。XPS 分析[见图 3(g)]证实，D-SIPE 循环后的锂金属负极表面形成了富含 LiF 的 SEI 层。LiF 具有高界面能、高机械强度和优异的 Li⁺ 传导性，能有效抑制锂枝晶生长并钝化界面。LiF 作为 SEI 的关键组分，具有良好的 Li⁺ 传导性与化学稳定性，能有效抑制锂枝晶生长并稳定电极界面。该富含 LiF 的 SEI 层主要源于 LiDFOB 在负极侧的优先还原分解。同时，在正极侧，LiDFOB 的氧化产物可形成含硼和含氟的物种的刚性界面层，保护正极结构。

得益于 SIPE 的高效离子传输网络与 D-SIPE 的优异界面稳定化能力，所组装的固态 Li/LiFePO₄ 电池在 60°C、0.5 C 倍率下[见图 3(h)]展现出卓越的长循环性能：首圈比容量约为 130 mAh g⁻¹，在前

30 圈活化过程中逐渐提升至 150 mAh g⁻¹，经 300 次循环后容量保持率仍高达 88%。作为对比，使用单一锂盐 SIPE 的电池初始容量仅 80 mAh g⁻¹，且 50 次循环后即快速衰减。此外，D-SIPE 基电池还表现出优异的倍率性能，在 0.1 C 至 1.0 C 的不同倍率下均能保持较高的放电比容量。

综上所述，本工作首次将硫醇-烯点击化学应用于半互穿聚合物网络电解质的设计，实现了 PEGDME 短链在交联 PEO 基体中的高度均匀分散，有效破解了离子电导率与链段运动之间的制约关系。同时，LiDFOB/LiTFSI 双盐策略的原位界面调控作用，在锂负极表面构筑了富含 LiF 的坚固 SEI 层，显著提升了锂金属的界面稳定性。

1.4 热压层合构建锂化有机纳米纤维增强网络

聚合物基固态电解质的实用化进程长期受困于离子电导率与机械强度之间的协同难题。传统溶液浇铸法在将聚合物溶液渗透入多孔骨架时，常因纳米孔的毛细管张力导致填充不均匀、局部缺陷及界面剥离，从而限制复合电解质性能的充分发挥^[58, 59]。针对这一难题，本团队运用了一种真空辅助热压层合技术，以 PEO 基电解质为基体，以锂化有机纳米纤维膜 (LOF) 为增强相，成功制备出结构致密、界面结合牢固的复合固态电解质 (LOF-CPE) [见图 4(a),(b)]^[60]。

LOF 膜的构建分为三步：首先通过静电纺丝制备柔性聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维膜 (孔隙率约 80%)，继而利用聚乙烯亚胺 (bPEI) 与 PAN 表面氰基 (-C≡N) 的化学接枝反应引入胺基官能团，最后在 LiI 溶液中进行 Li⁺ 的动态吸附，获得锂化有机纳米纤维膜。FTIR 显示，接枝后 PAN 的 -C≡N 特征峰 (2242 cm⁻¹) 消失，同时出现 C=N (1644 cm⁻¹) 与 N-H (1559 cm⁻¹) 新峰，证实 bPEI 成功供价接枝于纤维表面；XPS 中 Li 1s 峰 (55.5 eV) 的出现则确证了 bPEI 对 Li⁺ 的有效配位[见图 4(f)]。所制 LOF 膜具有均匀的暗黄色外观、优异的柔韧性及约 450 nm 的纤维直径，纤维间孔径约 2 μm，为后续 PEO 熔体的充分浸渍提供了三维通道。

热压层合过程中，将 LOF 膜夹持于两片 PEO/LiTFSI 电解质膜之间，于真空、加热及施加压力的条件下使熔融 PEO 渗入纤维网络，经冷却后形成聚合物与纤维相互贯穿的致密复合膜。SEM 显示，LOF-CPE 表面光滑无缺陷，截面中 PEO 完全填充

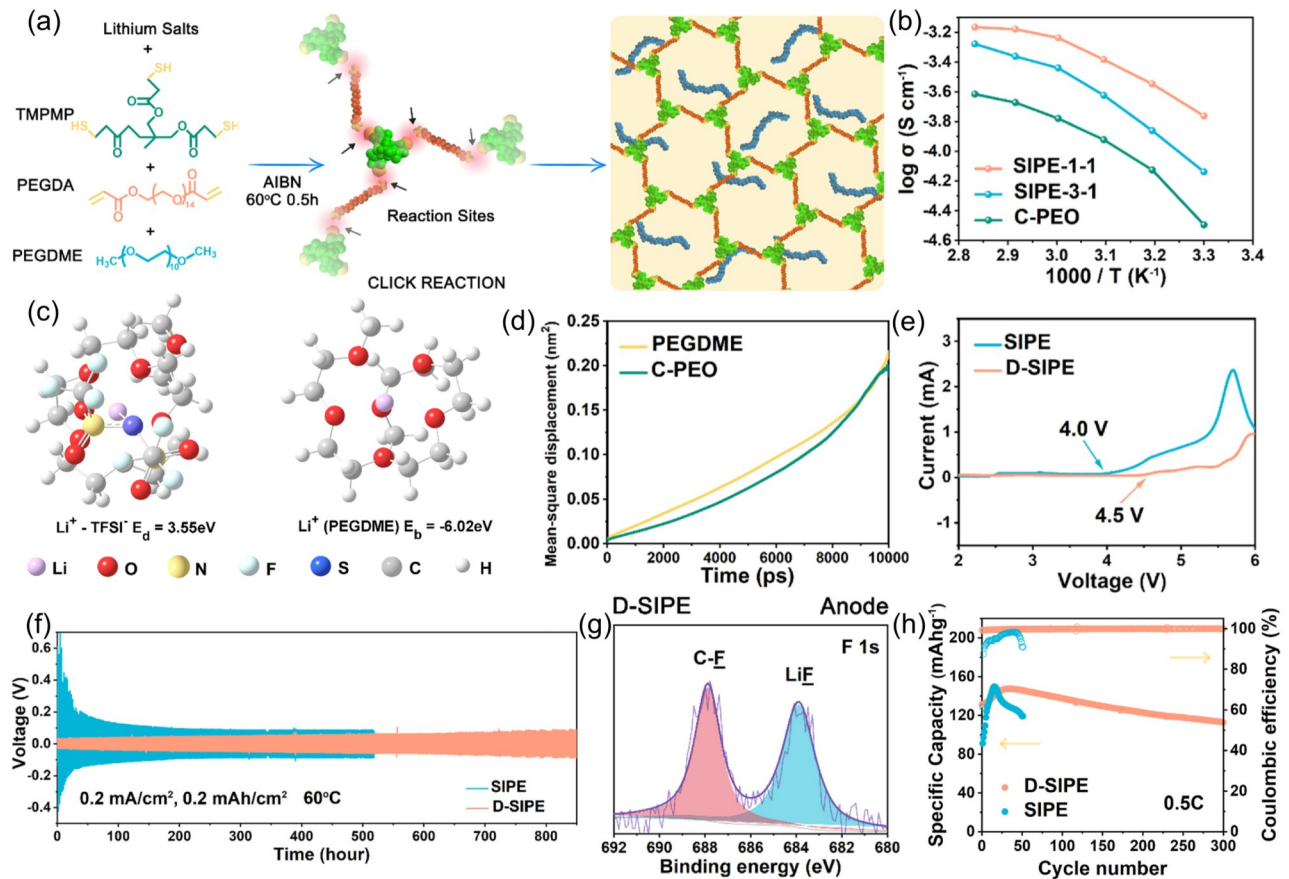


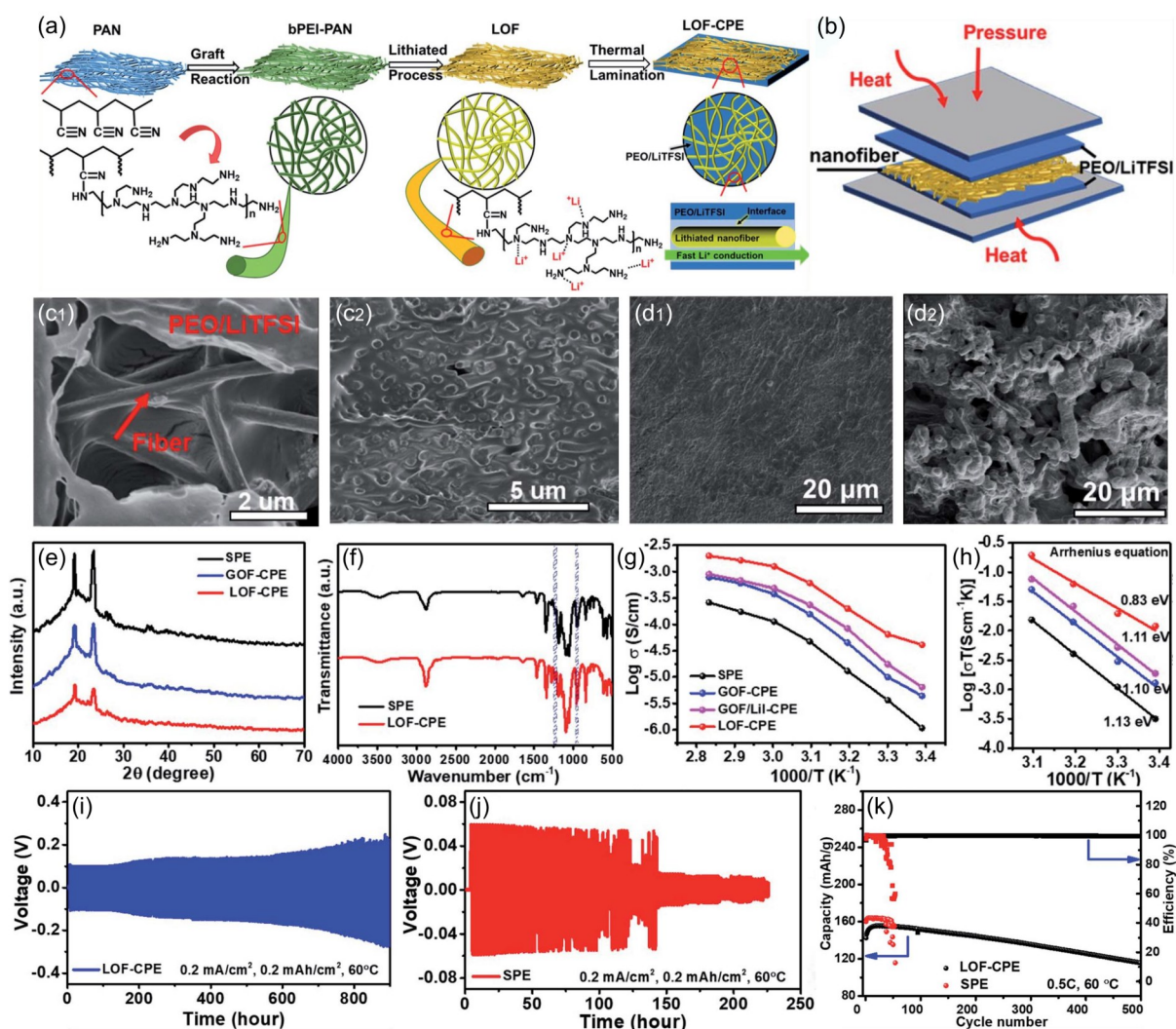
图3 (a) 半互穿聚合物电解质 (SIPE) 的合成策略与结构示意图; (b) C-PEO、SIPE-3-1 与 SIPE-1-1 的离子电导率对比; (c) LiTFSI/PEGDME 配合物与 Li⁺/PEGDME 配合物的分子结构, 原子颜色: H 白、C 灰、O 红、Li 紫、N 蓝、S 黄、F 青; (d) LiTFSI/PEGDME 与 LiTFSI/C-PEO 体系的 MSD 曲线. (e) SIPE 与 D-SIPE 的线性扫描伏安 (LSV) 曲线; (f) 使用 SIPE 与 D-SIPE 的锂对称电池在 60°C、0.2 mA cm⁻² 的电流密度下的剥离/沉积循环测试; (g) 循环后锂金属负极的高分辨 F 1s XPS 谱图; (h) 60°C 下 0.5 C 倍率时使用 SIPE 与 D-SIPE 的固态 Li/LiFePO₄ 电池的循环性能 (1.0 C = 170 mA g⁻¹)

Fig. 3 (a) Synthetic strategy and structural illustration of the semi-interpenetrating polymer electrolyte (SIPE). (b) Ionic conductivity comparison of C-PEO, SIPE-3-1, and SIPE-1-1. (c) Molecular structures of LiTFSI/PEGDME complex and Li⁺/PEGDME complex. Atom colors: H white, C gray, O red, Li purple, N blue, S yellow, F cyan. (d) MSD curves of LiTFSI/PEGDME and LiTFSI/C-PEO systems. (e) Linear sweep voltammetry (LSV) profiles of SIPE and D-SIPE. (f) Plating/stripping cycling measurements of symmetric lithium cells with SIPE and D-SIPE at 60°C and a current density of 0.2 mA cm⁻². (g) High-resolution F 1s XPS spectra of the cycled lithium metal anode. (h) Cycling performances of solid-state Li/LiFePO₄ cells with SIPE and D-SIPE at 0.5 C and 60°C (1.0 C = 170 mA g⁻¹).

纤维间隙, 形成厚度约 120 μm 的无孔结构, 且纤维与基体界面紧密嵌合[见图4(c₁), (c₂)]. 与之对照, 传统溶液浇铸所得复合膜 (LOF-CPE-CS) 表面存在明显缺陷, 截面中心区域出现分层与脱粘. 力学测试表明, LOF-CPE 的极限拉伸应力达 8.9 MPa, 杨氏模量为 111.4 MPa, 显著高于 LOF-CPE-CS (7.0 MPa 和 65.9 MPa), 并优于多数已报道的纳米纤维/纳米片增强复合电解质体系. 这一优异的力学性能归因于热压工艺赋予的完整纤维/聚合物

界面以及三维纤维网络的承载与增韧作用.

更为关键的是, LOF 的引入从两方面显著提升了离子传导能力. 其一, LOF 表面的 bPEI 链段富含胺基 (-NH₂), 可与 PEO 链中的醚氧 (C-O-C) 形成氢键相互作用. XRD 图谱显示, LOF-CPE 中 PEO 的特征结晶衍射峰强度较 SPE 显著减弱[见图4(e)]. FTIR 中 C-O-C 伸缩振动峰由 950 cm⁻¹ 蓝移至 960 cm⁻¹、由 1228 cm⁻¹ 蓝移至 1240 cm⁻¹, 进一步证实了氢键的存在[图4(f)]. 结晶度的抑制增加了



注: 的电流密度下的恒流锂沉积/剥离曲线. (j)使用 SPE 的锂对称电池在 60°C 、 0.2 mA cm^{-2} 的电流密度下的恒流锂沉积/剥离曲线. (k) $\text{LiFePO}_4||\text{Li}$ 全固态电池在 0.5C 、 60°C 下的循环性能.

图 4 (a) LOF-CPE 的制备流程示意图; (b) 热压层合工艺将聚合物电解质与纳米纤维膜复合的示意图; (c₁) LOF-CPE 的 SEM 图像; (c₂) LOF-CPE 中聚合物与纳米纤维紧密嵌合的截面 SEM 图像; (d₁) 使用 LOF-CPE 循环 150 小时后锂负极表面的 SEM 图像; (d₂) 使用 SPE 循环 150 小时后锂负极表面的 SEM 图像; (e) SPE、GOF-CPE 与 LOF-CPE 的 XRD. (f) SPE 与 LOF-CPE 的红外光谱 (FTIR); (g) SPE、GOF-CPE、GOF/Li-CPE 与 LOF-CPE 的离子电导率对比 ($30 - 80^{\circ}\text{C}$); (h) 根据 Arrhenius 方程 ($20 - 50^{\circ}\text{C}$) 拟合得到的四种电解质的活化能; (i) 使用 LOF-CPE 的锂对称电池在 60°C 、 0.2 mA cm^{-2}

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the preparation process of the LOF-CPE. (b) Schematic illustration of the thermal lamination process for integrating polymer electrolyte with nanofiber membrane. (c₁) SEM image of the LOF-CPE surface. (c₂) SEM image showing the intimate polymer/nanofiber combination in the cross-section of LOF-CPE. (d₁) SEM image of the Li anode surface after 150 h cycling with LOF-CPE. (d₂) SEM image of the Li anode surface after 150 h cycling with SPE. (e) XRD patterns of SPE, GOF-CPE, and LOF-CPE. (f) FTIR spectra of SPE and LOF-CPE. (g) Ionic conductivity comparison of SPE, GOF-CPE, GOF/Li-CPE, and LOF-CPE from 30 to 80°C . (h) Activation energies of the four electrolytes calculated by the Arrhenius equation from 20 to 50°C . (i) Galvanostatic Li plating/stripping profiles of a Li symmetric cell with LOF-CPE at 60°C and a current density of 0.2 mA cm^{-2} . (j) Galvanostatic Li plating/stripping profiles of a Li symmetric cell with SPE at 60°C and a current density of 0.2 mA cm^{-2} . (k) Cycling performances of $\text{LiFePO}_4||\text{Li}$ solid-state batteries at 0.5C rate and 60°C .

非晶区比例, 促进了聚合物链段运动, 为 Li^+ 的快速迁移提供了有利的局域环境。其二, bPEI 上胺基

对 Li^+ 具有化学吸附作用, 伪二阶动力学模型拟合结果 ($R^2 > 0.99$) 表明该吸附为化学配位过程。LOF

膜不仅作为三维骨架提供连续的界面渗流通道，其本身亦携带额外的活性 Li^+ ，从而在纤维/聚合物界面处构筑了高浓度的 Li^+ 富集区，形成高速离子传导通路。

变温离子电导率测试表明[见图 4(g)]，LOF-CPE 在 30°C 下的离子电导率达 $7.41 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ，较 SPE ($4.07 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) 提升逾一个数量级，亦显著高于未锂化的 GOF-CPE ($9.55 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) 及额外添加等量 Li^+ 的 GOF/Li-CPE ($1.74 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)。这一对比直接证实：LOF 对离子电导率的提升不仅源于其对 PEO 结晶的抑制，更关键的是其自身提供的活性 Li^+ 及三维连通界面通道。在 60°C 下，LOF-CPE 的离子电导率高达 $1.60 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。由 Arrhenius 方程 ($20\text{-}50^\circ\text{C}$) 拟合所得活化能 E_a 显示，LOF-CPE 的 E_a 为 0.83 eV ，远低于 SPE (1.13 eV)、GOF-CPE (1.10 eV) 及 GOF/Li-CPE (1.11 eV) [见图 4(h)]，表明 LOF 的引入有效降低了 Li^+ 迁移的能垒。

电化学稳定性方面，LSV 显示 LOF-CPE 的电化学窗口拓宽至 5.1 V （相较于 Li/Li^+ 参比电极），高于 SPE 的 4.8 V 。锂对称电池测试中[图 4(i),(j)]，采用 LOF-CPE 的电池在 0.2 mA cm^{-2} 电流密度下可稳定循环超过 900 小时，极化电压平稳；而 SPE 基电池仅约 140 小时后即因内部短路而电压骤降。循环后锂金属负极的 SEM 图像显示，LOF-CPE 保护的锂表面光滑致密，无枝晶生长；而 SPE 体系则出现大量不规则锂枝晶与不均匀沉积[见图 4(d₁), (d₂)]。这归因于 LOF-CPE 的高机械强度与高锂离子迁移数协同抑制了锂枝晶的成核与扩展。最后，以 LiFePO_4 为正极组装的全固态电池在 60°C 、 0.5 C 倍率下，LOF-CPE 基电池可稳定循环 500 圈，容量保持率达 82%，初始放电比容量约 145 mAh g^{-1} ；而 SPE 基电池在 40 圈内即发生容量骤降[见图 4(k)]。

综上，该工作通过热压层合工艺与锂化有机纳米纤维的结构设计，成功在 PEO 基体系中同时实现了高离子电导率、优异力学性能与长效循环稳定性。

1.5 预锂化与预浸润改性硅碳负极界面

微米级硅负极因其高理论比容量和低工作电位而备受关注，但其在循环过程中的巨大体积变化及与液态电解液之间不稳定的界面反应，严重制约了

其实际应用^[61,62]。将硅基负极与固态电解质配对使用，被认为是解决上述问题的有效途径之一。然而，在全固态锂电池中，硅负极与聚合物电解质之间的固-固界面接触往往不够充分，导致活性材料利用率低、锂离子传输路径不连续，进而限制了电池的容量发挥与循环稳定性。针对这一瓶颈，本团队系统研究了微米级多孔硅/碳复合负极在 PEO 基全固态锂电池中的界面工程问题，设计并制备了三种类型的 Si/C 电极：原始电极、液态电解液预锂化电极以及聚合物电解质预浸润电极，并与 PEO-LiTFSI 及 PEO-IL 两种聚合物电解质进行配对研究[见图 5(a₁), (a₂)]^[63]。

研究发现，电解质本身的机械稳定性对电池性能的影响远高于离子电导率。尽管 PEO-IL 电解质因离子液体的增塑作用而展现出更高的离子电导率， 60°C 下其离子电导率为 0.83 mS cm^{-1} 高于 PEO-LiTFSI 的 0.21 mS cm^{-1} ，但其在 60°C 下变得粘稠甚至部分熔化，机械强度显著下降，其拉伸强度为 PEO-IL 为 1.5 MPa ，低于 PEO-LiTFSI 的 1.77 MPa 。SEM 观察表明，经过倍率性能测试后，PEO-IL 电解质与锂金属负极之间出现了明显的间隙[图 5(b₃), (b₄)]，而 PEO-LiTFSI 则保持了完整的膜结构和良好的界面接触[见图 5(b₁), (b₂)]。电化学阻抗谱进一步证实，PEO-IL 电池的界面电阻远高于 PEO-LiTFSI 电池[见图 5(c₁)]。这一结果直接导致：尽管 PEO-IL 基电池在低电流密度下 (200 mA g^{-1}) 因较高的离子电导率而表现出更高的比容量 (大约 3000 mAh g^{-1})，但在高电流密度下 ($600\text{-}800 \text{ mA g}^{-1}$) 其容量急剧衰减至 250 mAh g^{-1} ，而 PEO-LiTFSI 基电池在 800 mA g^{-1} 下仍能保持大约 1300 mAh g^{-1} 的可逆容量[见图 5(c₂), (d₁), (d₂)]。上述结果表明，在 60°C 下，电解质的机械稳定性是决定 Si/C 电极倍率性能的主导因素。

基于上述发现，本团队选择机械性能更优的 PEO-LiTFSI 作为后续研究的电解质体系，进一步考察电极预处理对电化学性能的影响。预锂化处理通过将原始 Si/C 电极与锂金属负极及液态电解液组装成半电池，首次放电至 0.01 V （相较于 Li/Li^+ 参比电极），在电极内部原位生成 Li_xSi 合金相。该合金相不仅可作为连续的锂离子传导路径，其伴随的体积膨胀还为电极创造了额外的孔隙空间，有利于后续与固态电解质的界面接触。预浸润处理则通过

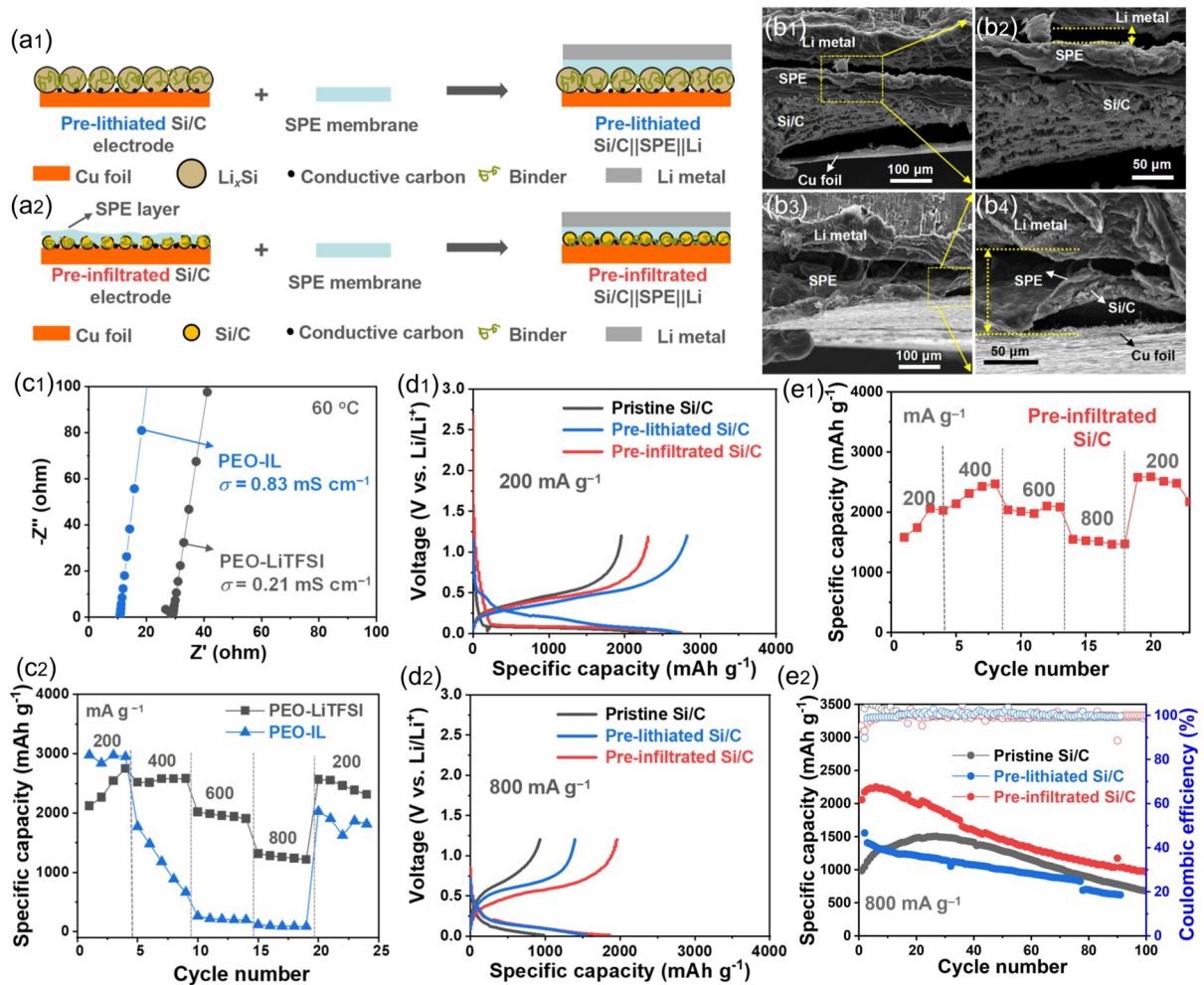


图 5 (a₁) 采用预锂化 Si/C 电极的全固态锂电池结构示意图; (a₂) 采用预浸润 Si/C 电极的全固态锂电池结构示意图; (b₁, b₂) PEO-LiTFSI 电解质下 Si/C||SPE||Li 截面的 SEM 图像; (b₃, b₄) PEO-IL 电解质下 Si/C||SPE||Li 截面的 SEM 图像; (c₁) 60 °C 下 SS||SPE||SS 电池的 Nyquist 图 (PEO-LiTFSI 与 PEO-IL 对比); (c₂) 原始 Si/C 电极在不同电流密度下的倍率性能 (PEO-LiTFSI 与 PEO-IL 对比); (d₁) 原始 Si/C 电极与 PEO-LiTFSI 电解质在不同电流密度下的电压曲线; (d₂) 原始 Si/C 电极与 PEO-IL 电解质在不同电流密度下的电压曲线; (e₁) 预浸润 Si/C 电极与 PEO-LiTFSI 电解质在不同电流密度下的倍率性能 (200 - 800 mA g⁻¹ 及往返); (e₂) 原始、预锂化与预浸润 Si/C 电极在 800 mA g⁻¹ 下的循环性能

Fig. 5 (a₁) Schematic of all-solid-state lithium battery configuration using a prelithiated Si/C electrode. (a₂) Schematic of all-solid-state lithium battery configuration using a preinfiltrated Si/C electrode. (b₁, b₂) Cross-sectional SEM images of Si/C||SPE||Li with PEO-LiTFSI electrolyte. (b₃, b₄) Cross-sectional SEM images of Si/C||SPE||Li with PEO-IL electrolyte. (c₁) Nyquist plots of SS||SPE||SS cells with PEO-LiTFSI and PEO-IL electrolytes at 60 °C. (c₂) Rate performances of pristine Si/C electrodes with PEO-LiTFSI and PEO-IL electrolytes under various current densities. (d₁) Voltage profiles of pristine Si/C electrodes with PEO-LiTFSI electrolyte under various current densities. (d₂) Voltage profiles of pristine Si/C electrodes with PEO-IL electrolyte under various current densities. (e₁) Rate performance of preinfiltrated Si/C electrode with PEO-LiTFSI electrolyte under various current densities (200-800 mA g⁻¹ and back). (e₂) Cycling performance of pristine, prelithiated, and preinfiltrated Si/C electrodes at a current density of 800 mA g⁻¹.

将 PEO-LiTFSI 溶液直接浇铸于原始电极表面并真空干燥, 使聚合物电解质渗透至电极内部, 从而在电极内部预先构建三维连通的离子传导网络。

长期循环稳定性测试进一步验证了预浸润处理的有效性[见图 5(e₂)]。在 800 mA g⁻¹ 下, 循环过程

中界面接触的逐步改善, 原始电极虽在前 30 圈内容量逐渐上升至约 1500 mAh g⁻¹, 但后续容量快速衰减。预锂化电极则表现出持续衰减的趋势, 100 圈后比容量降至 620 mAh g⁻¹。相比之下, 预浸润电极展现出优异的循环稳定性, 初始比容量超过

2000 mAh g⁻¹, 100 圈后仍保持约 1000 mAh g⁻¹, 平均库仑效率高于 98.9%。此外, 预浸润电极在循环过程中的极化电压 (0.37 mV) 低于原始电极 (0.57 mV) 和预锂化电极 (0.58 mV) [见图 5(d₁-d₂)], 进一步证实了其内部优化的离子传输动力学。倍率性能测试表明, 即使经历高电流密度循环后, 预浸润电极在电流密度返回 200 mA g⁻¹ 时仍能恢复超过 2500 mAh g⁻¹ 的比容量 [见图 5(e, f)], 充分证明了该结构设计的可逆性与稳定性。

综上所述, 本工作揭示了 PEO 基电解质机械稳定性对微米级 Si/C 负极全固态电池电化学性能的主导作用, 并证实预浸润处理策略通过在电极内部构建连续的聚合物离子传导网络, 可显著提升活性材料利用率、降低极化并延长循环寿命。

2 聚环氧乙烷基复合电解质结构设计与离子传输

尽管聚合物链结构设计可从体相层面改善 PEO 的离子传输性能, 但单一聚合物体系在室温离子电导率、机械强度和界面稳定性之间往往难以实现协同最优。复合电解质策略通过将 PEO 基体与无机/有机填料进行多相复合, 借助各组分之间的协同效应实现性能的跨尺度调控, 已成为该领域的研究主流。无机填料可分为惰性填料和活性填料, 二者通过不同的作用机制提升复合电解质的综合性能^[64]。惰性填料作为 Lewis 酸性位点与锂盐阴离子及 PEO 链段中的醚氧基团发生 Lewis 酸碱相互作用, 促进锂盐解离并增加自由锂离子浓度, 同时填料的物理阻隔效应可抑制 PEO 结晶^[65, 66]。活性填料不仅具备上述功能, 其自身的高离子电导率可提供额外的锂离子传输路径, 在填料/聚合物界面处形成高导电性的界面渗流通道^[67, 68]。另外, 有机填料同样可通过调控 PEO 结晶行为和界面结构来改善电化学性能。在填料的形貌与分布设计方面, 零维纳米填料凭借纳米尺度的粒径提供极高的比表面积, 可在 PEO 基体中引入大量界面相互作用位点, 通过 Lewis 酸碱作用促进锂盐解离并抑制 PEO 结晶, 有效增加自由锂离子浓度^[69]; 一维纳米填料以其高长径比的形貌优势, 能够在聚合物基体中构建长程连续的离子传输通道, 同时作为力学增强骨架抑制锂枝晶穿刺^[70]; 二维纳米片以其超薄的平面结构提供极高的比表面积和丰富的活性位点, 能够有效吸附阴离子、促进锂盐解离, 同时沿平面方向为锂离子提供低能垒的快速迁移路径^[71]; 三维互穿网

络结构通过构建连续贯通的骨架网络, 可在 PEO 基体中形成体相均匀的快速离子传导通道, 同时实现力学增强与界面稳定性的协同优化^[72]。在工艺措施方面, 复合电解质的制备方法决定了填料在聚合物基体中的分散状态和界面结合质量。溶液混合-浇铸法操作简便, 但填料易发生团聚沉降, 影响体系均匀性^[73]。熔融共混法通过高温剪切混合可改善填料分散性^[74]。静电纺丝-热压复合法可制备三维连续纤维骨架结构, PEO 熔融浸渍填充后形成填料骨架与聚合物基体相互贯穿的复合电解质, 显著提升离子电导率和机械性能^[72]。此外, 界面修饰层策略通过在电极表面构建 PEO 基柔性界面层, 可有效缓解电极/电解质之间的界面不稳定性, 抑制副反应和枝晶生长^[75, 76]。

综合而言, PEO 基复合电解质的研究正从单一填料的简单共混向多组分、多尺度、多功能的设计方向发展, 填料-聚合物界面的精准调控与新型复合结构的设计将是未来突破性能瓶颈的关键所在。基于此, 本团队近年来围绕 PEO 基复合电解质的设计与界面调控, 开展了三类典型的功能填料改性研究, 分别从填料的本质功能化、多组分协同复合以及界面化学设计三个层面提供了系统的实验依据与机理认识, 以下将进行详细阐述。

2.1 金属有机框架的金属位点配位阴离子

PEO 基电解质的离子电导率与 t_{Li^+} 长期受限于聚合物链段的高结晶度以及锂盐阴离子 (如 TFSI⁻) 的自由迁移^[77, 78]。针对上述瓶颈, 本团队提出利用金属有机框架 (MOF) 中暴露的金属位点作为路易斯酸中心, 通过吸附 TFSI⁻ 阴离子, 实现自由 Li⁺ 的高效释放与快速迁移。我们设计并制备了基于 Cu-MOF-74 的衍生填料 Li-MOF, 并将其均匀分散于 PEO-LiTFSI 基体中, 构建了复合聚合物电解质 Li-MOF/PEO [见图 6(a₁), (a₃)]^[79]。

Cu-MOF-74 具有由 Cu²⁺ 节点与 2,5-二羟基对苯二甲酸配体构成的一维孔道结构, 其孔径约 2.76 nm, 比表面积高达 923.27 m² g⁻¹。通过热活化去除孔道内配位的 DMF 分子后, 暴露出丰富的 Cu²⁺ 金属位点。进一步与 LiTFSI 在 DMF 中热处理, TFSI⁻ 可选择性地配位于 EMSs, 形成稳定的 Cu (TFSI)₂ 表面物种, 而 Li⁺ 则被释放进入孔道或聚合物基体。氮气吸附测试显示, 锂化后 Li-MOF 的比表面积降至 17.42 m² g⁻¹, 证实 TFSI⁻ 已成功负载于

MOF孔道内。XPS分析进一步确认，N 1s谱图中归属于Cu(TFSI)₂的峰面积显著强于LiTFSI，且Cu 2p谱图中出现了对应于Cu⁺-TFSI⁻相互作用的特征峰(944.3 eV)，证明EMSs对TFSI⁻的强配位能力。

DFT计算进一步揭示了该配位作用的热力学本质[见图6(a₄), (a₅)]。结果表明，TFSI⁻在Cu-MOF-74单个EMS上的吸附能为-1.679 eV，显著低于DMF分子，说明TFSI⁻在锂化处理过程中可有效置换孔道内配位的DMF，优先占据EMSs，形成稳定的阴离子固定化结构。该配位作用从根源上抑制了TFSI⁻在电场下的迁移，同时促进LiTFSI离子对解离，从而显著提升了自由Li⁺浓度与 t_{Li^+} 。

实验结果显示，40 wt% Li-MOF/PEO复合电解质的 t_{Li^+} 由PEO/LiTFSI体系的0.14提升至0.36，室温(30℃)离子电导率达到 $5.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ，较PEO/LiTFSI体系($5.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)提高一个数量级以上。DSC与XRD分析表明，Li-MOF的引入使PEO基体的结晶度由PEO/LiTFSI体系的32.7%进一步降至18.3%， T_g 从-42.3℃降至-45.6℃，链段运动能力显著增强。

在Li/Li对称电池测试中[见图6(c₁)]，Li-MOF/PEO在0.2 mA cm⁻²、60℃下可稳定循环超过800 h，极化电压平稳；而纯PEO体系在200 h内即发生短路[见图6(b₁)]。循环后锂金属负极的SEM图像显示[见图6(c₂), (c₃)]，Li-MOF/PEO保护的锂表面致密光滑，无枝晶生长；纯PEO体系则出现大量不规则枝晶与裂纹。此外，采用Li-MOF/PEO组装的LiFePO₄/Li全固态电池在0.5 C、60℃下初始放电比容量为161 mAh g⁻¹，循环300圈后仍保持152 mAh g⁻¹，容量保持率达95%，充放电效率接近100%。

综上，本团队首次系统揭示了Cu-MOF-74中EMSs对TFSI⁻的强配位效应及其在提升PEO基电解质离子电导率与 t_{Li^+} 中的关键作用。

2.2 热塑性聚氨酯共混与锂镁硅酸盐填充协同增强

针对PEO基复合电解质中离子电导率、机械强度与界面稳定性难以兼顾的瓶颈^[80, 81]，本团队设计并制备了以热塑性聚氨酯(TPU)为共混组分、二维锂镁硅酸盐(LMS)纳米片为功能填料的PEO基复合电解质PTLL[见图7(a)]^[82]。TPU的无定

形域可有效抑制PEO结晶，其极性基团(-NH、C=O)与TFSI⁻阴离子及PEO链段产生相互作用；二维LMS纳米片则利用表面Lewis酸位点(Mg²⁺)进一步固定TFSI⁻，促进Li⁺解离与迁移。二者协同作用，使PTLL在离子电导率、热稳定性、电化学窗口及锂金属界面相容性上均显著优于未改性的PEO/LiTFSI体系PL。

XRD结果表明[见图7(b)]，PL、PTL及PTLL电解质的PEO特征衍射峰强度依次减弱，其中PTLL的结晶度最低，表明TPU与LMS的引入有效破坏了PEO链的规整排列，增加了非晶区比例。FTIR与Raman光谱进一步揭示，PTLL中TFSI⁻的磺酰基振动峰(约739.1 cm⁻¹)较PL(739.5 cm⁻¹)和PTL(739.2 cm⁻¹)发生明显红移，且游离TFSI⁻比例最低(8.5%)，证实LMS表面Lewis酸位点与TFSI⁻之间存在强相互作用。该作用一方面促进LiTFSI离子对解离，释放更多自由Li⁺；另一方面将TFSI⁻束缚于LMS表面，抑制其自由迁移，从而显著提高锂离子迁移数。

在离子传输性能方面[见图7(c)]，PTLL电解质在30℃下的离子电导率达 $2.48 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ，远高于PTL($1.09 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)和PL($1.06 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)。此外，PTLL的 t_{Li^+} 为0.42[见图7(e)]，明显优于PTL(0.23)和PL(0.21)，说明LMS对TFSI⁻的有效固定显著抑制了阴离子迁移，减轻了浓差极化。锂对称电池测试进一步验证了PTLL与锂金属的良好界面相容性[见图7(d₁-d₃)]。在60℃、0.1 mA cm⁻²条件下，PTLL基对称电池可稳定循环超过800 h，极化电压平稳(约0.25 V)。作为对比，PL基电池在694 h后发生短路，PTL基电池则在730 h后电压急剧下降。上述结果归因于PTLL良好的机械强度与高的 t_{Li^+} 协同抑制了锂枝晶的生长与刺穿。在Li/LFP全电池中[见图7(f)]，PTLL基电池在0.5 C、60℃下循环45圈后仍保持高于PL和PTL基电池的比容量，平均充放电效率超过99.8%。此外，PTLL基Li/NCM811电池在0.1 C下初始比容量达155.4 mAh g⁻¹，展示了其在高电压体系中的应用潜力。

综上所述，本工作通过TPU与二维LMS纳米片的协同引入，成功构建了兼具高离子电导率、高锂离子迁移数、拓宽的电化学稳定窗口及优异界面稳定性的PEO基复合电解质体系。

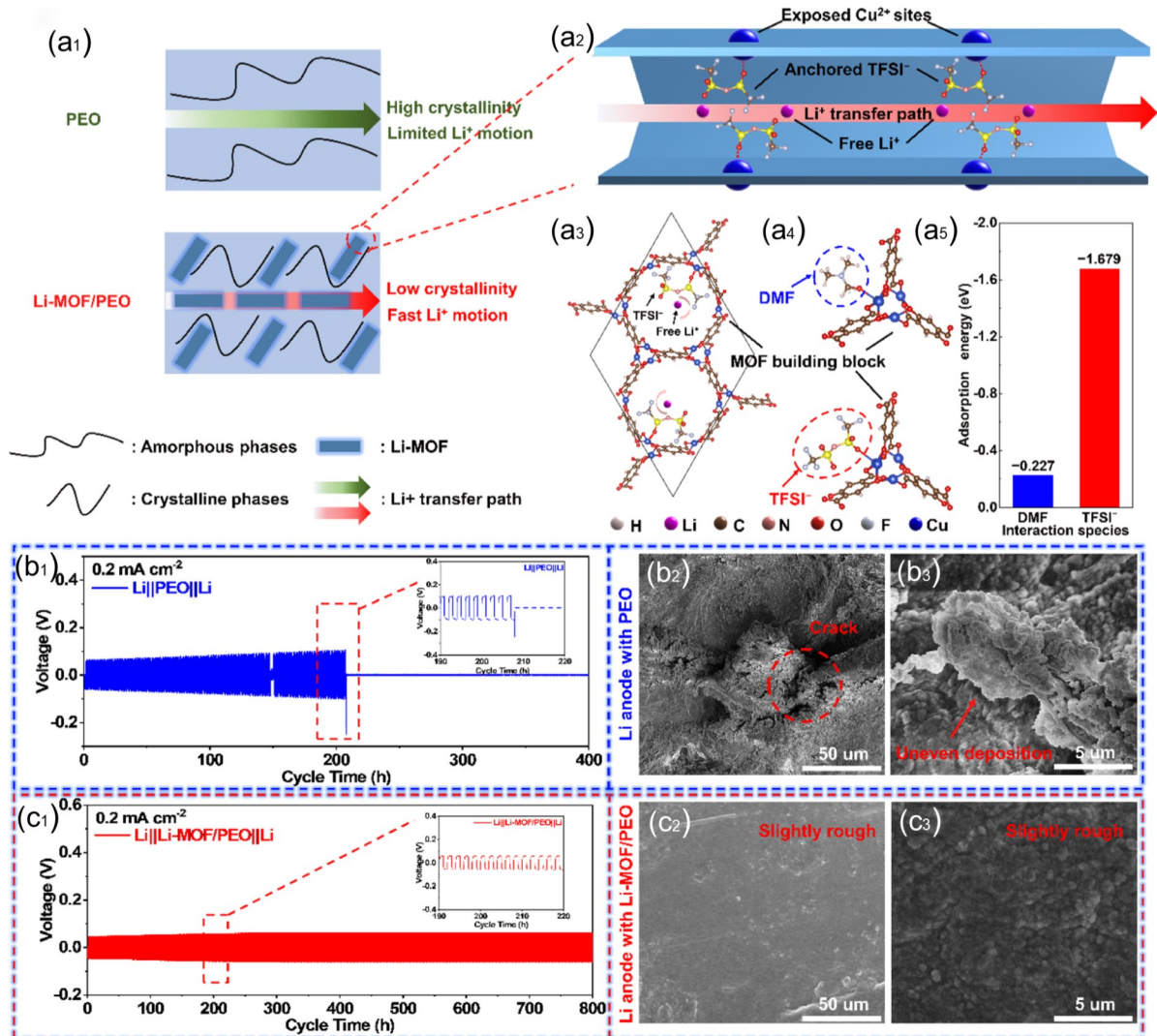


图 6 (a₁) Li-MOF 对 PEO 基体结晶度及锂离子传导影响的示意图；(a₂) 开放金属位点吸附 TFSI⁻ 与锂离子扩散路径示意图；(a₃) Cu-MOF-74 中开放金属位点吸附 TFSI⁻ 并释放自由 Li⁺ 的示意图；(a₄) DMF 分子与 TFSI⁻ 阴离子在 Cu-MOF-74 单个开放金属位点上的优化构型；(a₅) 密度泛函理论计算的吸附能结果；(b₁) Li||PEO||Li 对称电池在 60°C、0.2 mA cm⁻² 的电流密度下的电压-时间曲线；(b₂, b₃) Li||PEO||Li 电池循环后锂金属负极的扫描电镜图像；(c₁) Li||Li-MOF/PEO||Li 对称电池在 0.2 mA cm⁻²、60°C 下的电压-时间曲线；(c₂, c₃) Li||Li-MOF/PEO||Li 电池循环后锂金属负极的扫描电镜图像

Fig. 6 (a₁) Schematic illustration of the effect of Li-MOF on Li⁺ conduction and the crystallinity of the PEO matrix. (a₂) Schematic illustration of the anchoring effect of exposed metal sites (EMSs) on TFSI⁻ and the Li⁺ diffusion path. (a₃) Schematic of TFSI⁻ anion adsorption anchoring by EMSs in Cu-MOF-74 and free Li⁺ release. (a₄) Optimized configurations of an individually coordinated DMF molecule and a TFSI⁻ anion on a single EMS in the Cu-MOF-74 building block. (a₅) DFT calculation results of adsorption energy. (b₁) Time-dependent voltage profile of Li||PEO||Li symmetric cell at 60°C and a current density of 0.2 mA cm⁻². (b₂, b₃) FESEM images of Li anode after cycling in Li||PEO||Li cell under 0.2 mA cm⁻² at 60°C. (c₁) Time-dependent voltage profile of Li||Li-MOF/PEO||Li symmetric cell at 0.2 mA cm⁻² at 60°C. (c₂, c₃) FESEM images of Li anode after cycling in Li||Li-MOF/PEO||Li cell under 0.2 mA cm⁻² at 60°C.

2.3 Janus 层构筑的 LLZTO/PEO 界面调

无机填料与聚合物基体之间的界面相容性是决定复合固态电解质 (CSEs) 电化学性能的关键因素^[83, 84]。以石榴石型 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ (LLZTO)

为代表的活性填料虽能提供较高的本征离子电导率，但其与 PEO 基体之间固有的界面不相容性，常导致填料团聚、离子传输通路中断及力学性能劣化。针对这一核心瓶颈，本团队设计了一种 3-甲基

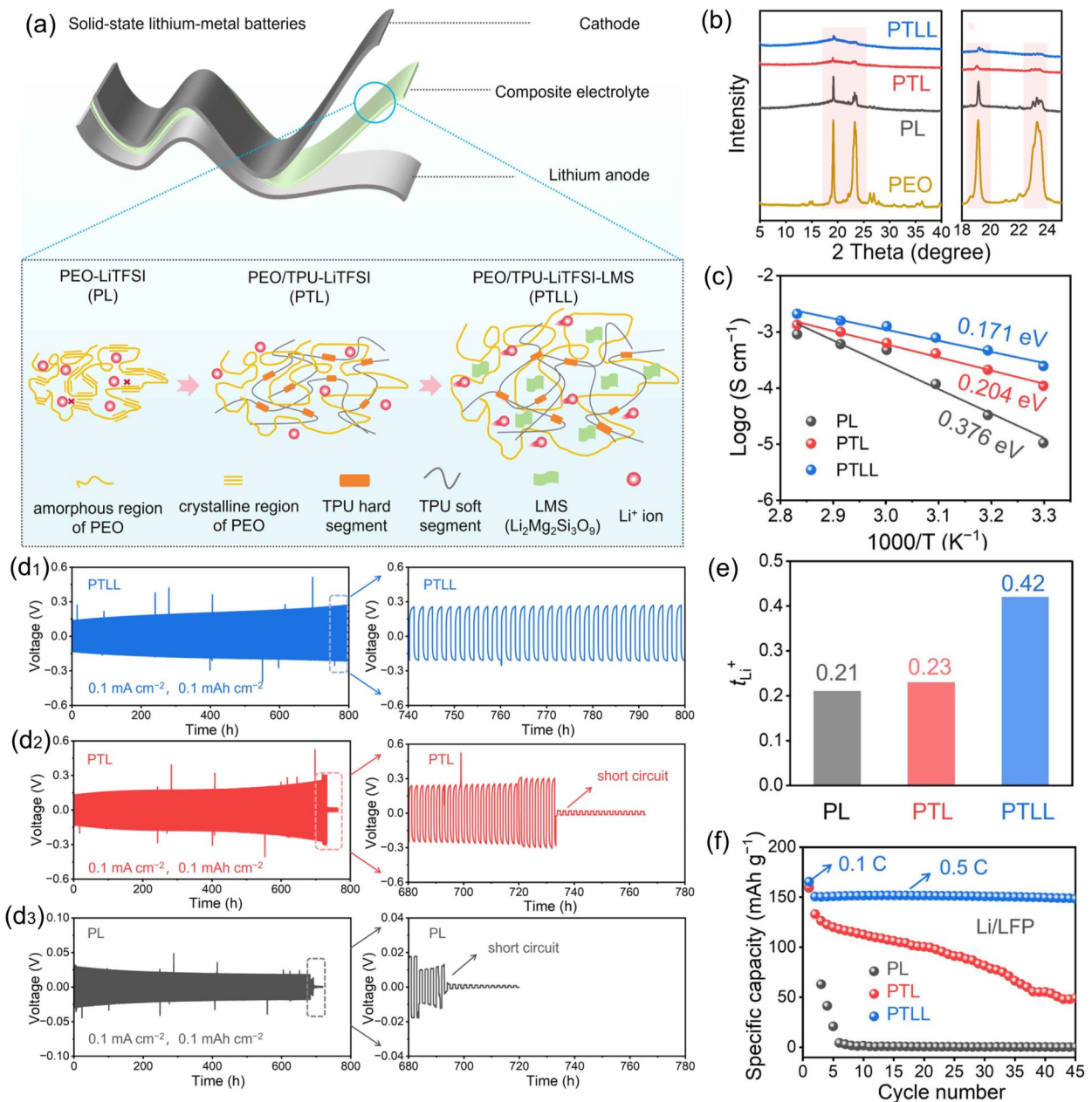


图 7 (a) PTLT 复合电解质用于固态锂金属电池的结构设计示意图; (b) PEO、PTL、PTLT 电解质的 XRD; (c) PTLT、PTL 与 PL 电解质的离子电导率对比; (d) 含 PTLT 电解质的对称 Li/Li 电池在 0.1 mA cm^{-2} 和 0.1 mAh cm^{-2} 下的电压-时间曲线 (60°C); (d₂) 含 PTL 电解质的对称 Li/Li 电池在 0.1 mA cm^{-2} 和 0.1 mAh cm^{-2} 下的电压-时间曲线 (60°C); (d₃) 含 PL 电解质的对称 Li/Li 电池在 0.1 mA cm^{-2} 和 0.1 mAh cm^{-2} 下的电压-时间曲线 (60°C); (e) PL、PTL 与 PTLT 电解质的锂离子迁移数对比; (f) 不同电解质组装的 Li/LFP 电池在 60°C 、 0.5 C 倍率下的循环性能

Fig. 7 (a) Schematic design of the PTLT composite electrolyte for solid-state lithium metal batteries. (b) XRD patterns of PEO, PTL, PTLT, and PL electrolytes. (c) Comparison of the ionic conductivity of PTLT, PTL, and PL electrolytes. (d₁) Voltage-time profile of symmetrical Li/Li cell with PTLT electrolyte at 0.1 mA cm^{-2} and 0.1 mAh cm^{-2} at 60°C . (d₂) Voltage-time profile of symmetrical Li/Li cell with PTL electrolyte at 0.1 mA cm^{-2} and 0.1 mAh cm^{-2} at 60°C . (d₃) Voltage-time profile of symmetrical Li/Li cell with PL electrolyte at 0.1 mA cm^{-2} and 0.1 mAh cm^{-2} at 60°C . (e) Lithium-ion transference number of PL, PTL, and PTLT electrolytes. (f) Cycling performance of Li/LFP cells with different electrolytes at 60°C 、 0.5 C rate.

丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MEMO) Janus 层 (具有两种不同化学性质的界面层) 包覆的 LLZTO 功能填料 MEMO@LLZTO, 并基于实验与理论计算系统揭示了该界面层对 CSEs 离子运输的调控机制^[85]。

MEMO@LLZTO 颗粒通过溶液搅拌法合成。热重分析 (TGA) 表明, 随着处理时间延长, MEMO 包覆量逐渐增加, 9 h 与 12 h 后达到饱和 (约 7.0 wt%)。其中 6 h 样品包覆量略低 (约 6.5 wt%), 包覆层厚度约 3 nm [见图 8(b₁), (b₂)], 且后续电化学性能最优, 故被选为最优填料。FTIR 及 XPS 证实, MEMO 分子通过水解缩合与 LLZTO 表面形成 Si-O 化学键, 同时其丙烯酰氧基团暴露于外。该化学固定作用能有效物理屏蔽 LLZTO 表面因空气暴露产生的 Li₂CO₃ 杂质, 更关键的是, MEMO 作为 Janus 层, 其外侧基团与 PEO 链段表现出优异的亲和性。因此, MEMO@LLZTO 在 PEO 基体中实现了均匀分散, 而未经修饰的 LLZTO 则出现明显团聚。

电化学表征显示, 最优组成的 10 wt% MEMO@LLZTO (6 h)-PEO CSE 在 30°C 下的离子电导率达 $2.16 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [见图 8(d)], 较 LLZTO-PEO 体系 ($2.30 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) 提升近一个数量级, 其活化能亦由 0.52 eV 显著降低至 0.34 eV。DFT 计算揭示, MEMO 的 Janus 特性是性能提升的根源: 一方面, MEMO 与 LLZTO 及 PEO 的界面结合能 (-1.537 eV) 显著负于 LLZTO/PEO 直接界面 (-0.812 eV), 表明 MEMO 构建了更强的填料-基体连接; 另一方面, MEMO 与 TFSI⁻ 阴离子通过氢键及 F-O 化学键产生强吸附作用 (吸附能为 -1.5696 eV), 远强于 Li⁺-TFSI⁻ 离子对自身的结合 (-0.5216 eV)。该作用促进了 LiTFSI 的高效解离, 使 MEMO@LLZTO-PEO 的 t_{Li^+} 从 LLZTO-PEO 的 0.28 提升至 0.53。

为进一步提升力学性能与安全性, 本团队引入无纺布 (NF) 骨架支撑, 制备了 MEMO@LLZTO-PEO-NF 复合电解质膜。SEM [见图 8 (c)] 显示, 电解质膜结构致密, MEMO@LLZTO 填料在三维骨架中分布均匀。在 LiFePO₄ 全电池中 [见图 8 (e)], 该电解质在 60°C、0.5 C 倍率下循环 100 圈后放电比容量仍高于 150 mAh g⁻¹, 展现出优异的循环稳定性。

综上, 本工作通过构筑 MEMO Janus 界面层, 同时解决了 LLZTO/PEO 界面不相容、锂盐解离不充分及阴离子迁移三大问题, 实现了离子电导率、锂离子迁移数及界面稳定性的协同提升。该相界面调控策略为设计高性能 CSEs 提供了可推广的范式。

3 总结和展望

在上述研究中, 尽管各策略所采用的材料体系与结构设计各有侧重, 但其背后的科学问题具有高度一致性: 即如何在 PEO 基电解质中打破离子电导率、锂离子迁移数、机械强度与界面稳定性之间的内在制约关系。通过对本团队工作的系统梳理, 可以归纳出以下几条共性规律与权衡机制。

首先, 离子电导率的提升通常依赖于增加聚合物链段的非晶区比例或引入高离子传导组分, 但这往往以牺牲机械强度为代价。例如, DES 增塑与离子液体封装策略虽显著提高了室温电导率, 却使电解质在高电流密度下的力学稳定性下降。半互穿网络与锂化纳米纤维增强策略则通过交联结构或三维骨架在提高电导率的同时维持了较高的机械模量, 显示出更好的综合性能平衡。其次, 锂离子迁移数的提升主要依赖于对阴离子的固定。MOF 中开放金属位点与 LMS 纳米片的路易斯酸作用均能有效固定阴离子, 但这一机制在某些体系中会因界面相容性差而引发填料团聚或界面阻抗上升。Janus 界面层的引入正是为了解决这一问题, 实现了阴离子固定与界面相容性的协同优化。最后, 界面稳定性的改善往往需要牺牲一定的离子电导率或加工柔性。例如, 双盐体系虽然通过富 LiF 界面层显著提升了负极稳定性, 但部分高界面能组分的引入也可能降低整体链段运动能力。因此, 在设计中必须根据具体应用场景进行针对性权衡。

然而需要指出的是, 目前多数研究仅依据 LSV 结果判断 PEO 基电解质的氧化稳定性, 但 LSV 采用惰性电极测试, 无法真实反映实际正极界面的复杂情况。当 PEO 基电解质匹配 NCM811 或富锂锰基等高电压正极时, 充电过程中 PEO 链上的醚氧基团易发生氧化分解, 同时锂盐阴离子也会分解产生 HF 等腐蚀性物种^[86]。这些副反应导致正极表面形成疏松、高阻抗的 CEI 层, 过渡金属溶出加剧, 界面阻抗随循环持续增长^[87]。因此, 仅凭 LSV 数据不足以支撑高电压适配性结论, 后续研究需结合原

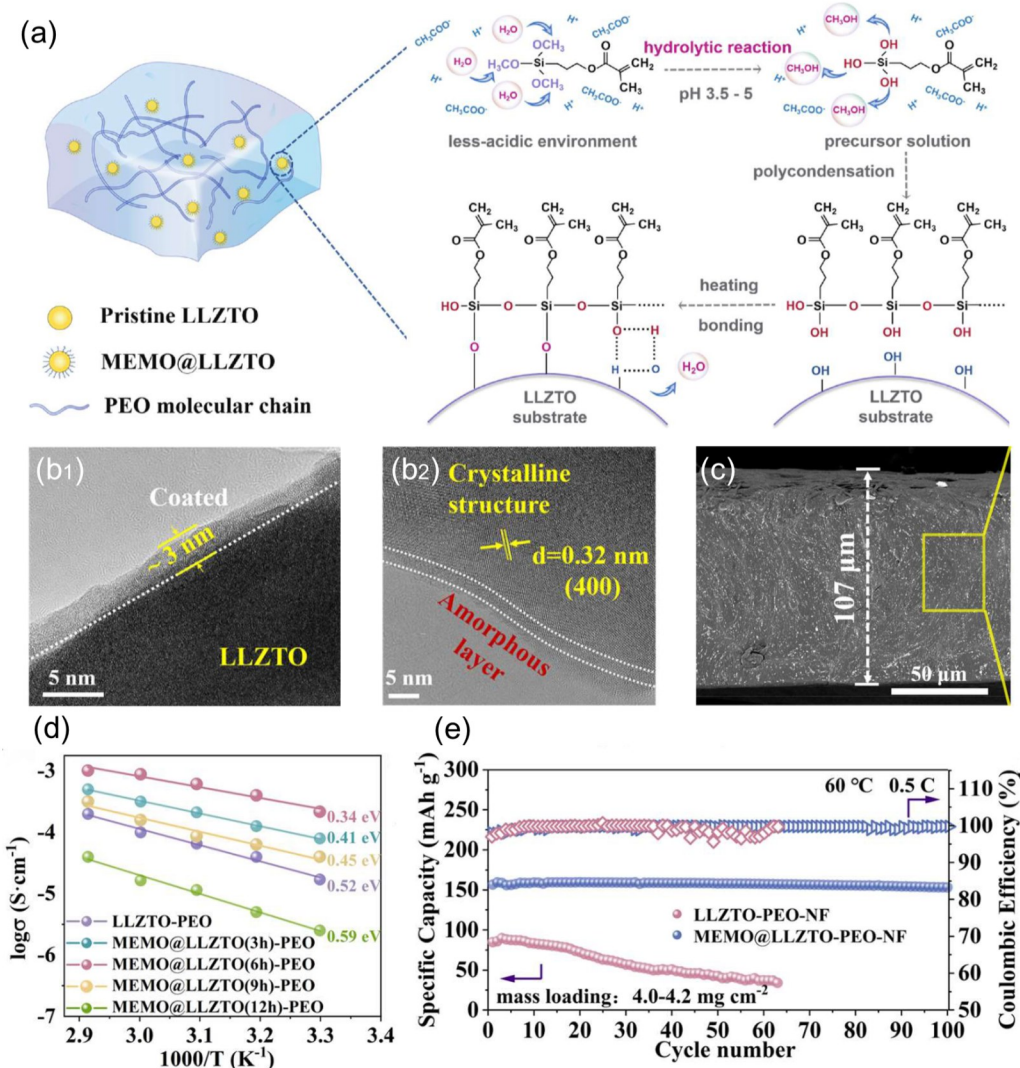


图 8 (a) 基于 MEMO@LLZTO/PEO 复合电解质的全固态锂电池结构示意图；(b₁, b₂) MEMO@LLZTO (6 h) 颗粒的透射电镜图像 (TEM)；(c) MEMO@LLZTO (6 h)-PEO-NF 复合电解质膜的截面 SEM 图像；(d) 不同 MEMO 包覆时间下 10MEMO@LLZTO (x h)-PEO 复合固体电解质的 Arrhenius 曲线 (x = 3, 6, 9, 12)；(e) Li||MEMO@LLZTO-PEO-NF||LiFePO₄ 全电池在 60 °C、0.5 C 倍率下的循环性能

Fig. 8 (a) Schematic illustration of an all-solid-state lithium metal battery using MEMO@LLZTO-PEO composite solid electrolyte. TEM image (b₁) and high-resolution TEM image (b₂) of MEMO@LLZTO (6 h) particles. (c) Cross-sectional SEM image of the MEMO@LLZTO (6 h)-PEO-NF composite electrolyte membrane. (d) Arrhenius plots of 10MEMO@LLZTO (x h)-PEO composite solid electrolytes with different MEMO coating times (x = 3, 6, 9, 12). (e) Cycling performance of Li||MEMO@LLZTO-PEO-NF||LiFePO₄ all-solid-state cell at 60 °C、0.5 C rate.

位表征深入解析界面失效机制，并发展抗氧化聚合物基体或正极侧界面保护层等策略。

此外，当前多数 PEO 基电解质的高性能结果仍是在 60 °C、较低电流密度或 LiFePO₄ 正极体系下获得的，这与实际应用对室温运行、高电压正极、薄电解质层 (<50 μm)、低堆压及长寿命的要求仍有明显差距。室温下离子电导率普遍低于 10⁻⁴ S

cm⁻¹，高电压下氧化分解问题尚未根本解决，而将电解质减薄至数十微米后，机械强度与界面稳定性的协同保持也面临更大挑战。后续研究有必要在更贴近实用工况的条件下对材料体系进行客观评价，并在论文中明确标注测试条件与实际指标之间的差距。具体而言，应着力发展室温下链段运动能力强的低结晶聚合物基质，结合界面工程与复合策略拓

宽电化学窗口，同时探索可规模化的制膜工艺，确保薄膜化后电解质仍具备足够的力学完整性与界面相容性。只有正视并逐步弥合实验室条件与应用场景之间的鸿沟，才能使PEO基电解质真正克服高温下性能良好而室温下难以满足实际应用要求的矛盾，为高比能、高安全全固态锂电池的产业化提供可靠支撑。

参考文献

- [1] JI K, HAN J, HIRATA A, et al. Lithium intercalation into bilayer graphene [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 275.
- [2] LIANG Y, XU Z, XIAO X, et al. A brief review of engineering "balance" challenges for electrolytes of all-solid-state lithium-metal battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 82.
- [3] WANG Y, LI P, LIU B, et al. Solid polymer electrolytes: ion conduction enhancement and comprehensive frontiers [J]. *Materials Futures*, 2025, 4(4).
- [4] MAJEED M K, IQBAL R, ASHFAQ M Z, et al. Advancing all-solid polymer electrolytes for lithium batteries: From molecular design to device integration [J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 86.
- [5] JOSHI A, MISHRA D K, SINGH R, et al. A comprehensive review of solid-state batteries [J]. *Applied Energy*, 2025, 386.
- [6] HUANG J, LI C, JIANG D, et al. Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries: State-of-the-Art and Perspectives [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(1).
- [7] LI Z, PENG S, WEI L, et al. Why Will Polymers Win the Race for Solid-State Batteries? [J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2025, 12(36): e10481.
- [8] DU A, LU H, LIU S, et al. Breaking the trade-off between ionic conductivity and mechanical strength in solid polymer electrolytes for high-performance solid lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(31): 2400808.
- [9] WU S, WANG C, LI S, et al. Exploring electrode/polymer electrolyte interface chemistry and a regulating strategy of interfacial stability: a review [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(18): 2924-43.
- [10] REN Y, CHEN S, ODZIOEK M, et al. Mixing functionality in polymer electrolytes: a new horizon for achieving high-performance all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(18): e202422169.
- [11] DAEMS K, YADAV P, DERMENCI K, et al. Advances in inorganic, polymer and composite electrolytes: Mechanisms of Lithium-ion transport and pathways to enhanced performance [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 191: 114136.
- [12] LI K, LUO T, WANG H, et al. Evolution of the Lithium-Ion Conduction Mechanism in Solid-State Polymer Electrolytes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2026.
- [13] SHEN J, TIAN W, LIU S, et al. Halogen-bonding nanoarchitectonics in supramolecular plasticizers for breaking the trade-off between ion transport and mechanical strength of polymer electrolytes for high-voltage Li-metal batteries [J]. *ACS nano*, 2024, 18(44): 30716-27.
- [14] MANOHAR D, RANI M U. Optimization of polymer electrolytes for Li-ion batteries: Focus on enhancement strategies and film casting techniques [J]. *Ionics*, 2025, 1: 1.
- [15] HOU J, SUN W, YUAN Q, et al. Multiscale Engineered Bionic Solid-State Electrolytes Breaking the Stiffness-Damping Trade-Off [J]. *Angewandte Chemie*, 2025, 137(11): e202421427.
- [16] HASHIMOTO K, SHIWAKU T, AOKI H, et al. Strain-induced crystallization and phase separation used for fabricating a tough and stiff slide-ring solid polymer electrolyte [J]. *Science Advances*, 2023, 9(47): eadi8505.
- [17] CHEN G, LIU X, LIU Z, et al. Novel "sandwich" configuration with ALD-coating layers on electrode/electrolyte interfaces for durable all-solid-state lithium metal batteries with high-voltage cathodes [J]. *Energy Materials*, 2025, 5(7): N/A-N/A.
- [18] WANG R, TIAN C, LI X, et al. Designing PEO-Based Electrolytes via Entropy-Enthalpy Engineering for High-Voltage Solid-State Lithium Metal Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(9): e16074.
- [19] CHEN P, GUO P, GUO W, et al. Identifying interface evolutions for achieving stable solid-state Li metal batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 110: 363-71.
- [20] HUANG Z, LYU H, GREENBURG L C, et al. Stabilizing lithium-metal electrodes with polymer coatings [J]. *Nature Energy*, 2025, 10(7): 811-23.
- [21] ISLAM T, MENG X. Strategies and chemistries for designing poly(ethylene oxide)-based solid-state electrolytes [J]. *Polymer Chemistry*, 2026.
- [22] 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): 18395-412.
- [23] WANG C, WEN Z, CHEN W, et al. Additives tailored design for more durable polyethylene oxide-based solid electrolytes: a crucial review [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(17): e202500445.
- [24] MAJEED M K, IQBAL R, ASHFAQ M Z, et al. Advancing All-Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: From Molecular Design to Device Integration [J]. *Energy Storage Materials*, 2025: 104831.
- [25] ALVAREZ-FERNANDEZ A, HERNÁNDEZ G, MAIZ J. Unlocking solid polymer electrolytes: advancing materials through characterization-driven insights [J]. *JACS Au*, 2025, 5(8): 3701-15.
- [26] WANG C, WEN Z, CHEN W, et al. Additives Tailored Design for More Durable Polyethylene Oxide-Based Solid Electrolytes: A Crucial Review [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18(17).
- [27] PEI F, WU L, ZHANG Y, et al. Interfacial self-healing polymer electrolytes for long-cycle solid-state lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 351.
- [28] PEI F, HUANG Y, WU L, et al. Multisite crosslinked poly(ether-urethane)-based polymer electrolytes for high-voltage solid-state

- lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(49): 2409269.
- [29] WU L, PEI F, CHENG D, et al. Flame-retardant polyurethane-based solid-state polymer electrolytes enabled by covalent bonding for lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(16): 2310084.
- [30] NABOULSI A, CHOMETON R, RIBOT F, et al. Correlation between ionic conductivity and mechanical properties of solid-like PEO-based polymer electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(11): 13869-81.
- [31] LI J, LI J, WAN L, et al. Advances in poly (ethylene oxide)-based solid-state lithium-ion battery research [J]. *Soft Matter*, 2025, 21(18): 3410-24.
- [32] XIE K, FU Q, CHEN F, et al. Controlling the supramolecular architecture enables high lithium cationic conductivity and high electrochemical stability for solid polymer electrolytes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(17): 2315495.
- [33] HAILU A G, ABRAHA L H, ZHAO Z, et al. A cross-linked AB-type alternating perfluoroalkyl-ethylene oxide polymer electrolyte for high-performance all-solid-state lithium-metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2025: 104485.
- [34] ZHU H, ZENG X, LIU X, et al. Slide-Crosslinked Polyrotaxane Topological Networks: Quasi-Solid Electrolyte for High-Voltage Lithium Metal Batteries [J]. *Advanced Science*, 2025, 12(39): e08598.
- [35] ZENG X, ZHU H, YUAN H, et al. Polyrotaxane-engineered dynamically adaptive slide-crosslinked polymer electrolyte enabling high-performance solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 699: 138153.
- [36] XU X, CHEN J, LI J, et al. Upgrading Ion Migration and Interface Chemistry via a Cyano-Containing COF in a Single-Ion Conductive Polymer toward High-Voltage Lithium - Metal Batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(29): 25896-909.
- [37] YANG Z, YE Y, MENG N, et al. Adaptive 3D Cross-Linked Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes Enable Powerful Interface for Solid State Batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2025, 137(40): e202505232.
- [38] POLU A R, KIM K, KAREEM A A, et al. Impact of tetracyanoethylene plasticizer on PEO based solid polymer electrolytes for improved ionic conductivity and solid-state lithium-ion battery performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 625: 235742.
- [39] YEN N T H, TUAN P M, THAO P X, et al. Highly electrochemical stability of PEO-based polymer electrolytes for lithium-metal batteries [J]. *Journal of Military Science and Technology*, 2025, (IMBE): 207-13.
- [40] JIN B, WANG D, HE Y, et al. Composite polymer electrolytes with ionic liquid grafted-Laponite for dendrite-free all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Chemical Science*, 2023, 14(29): 7956-65.
- [41] YAN K, CHEN X, HUANG H, et al. Cul additive induced coregulation of ion transport and interfacial chemistry in poly (ethylene oxide)-based solid-state electrolytes for improved battery performance [J]. Available at SSRN 6238251.
- [42] CHENG Y, CAI Z, XU J, et al. Zwitterionic cellulose-based polymer electrolyte enabled by aqueous solution casting for high-performance solid-state batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(30): e202400477.
- [43] SHI L, XU H, GEETING L W, et al. Reducing resistances of all-solid-state polymer batteries via hot-press activation [J]. *Next Energy*, 2025, 6: 100195.
- [44] GAO S, WANG W, XING H, et al. Electrospun PEO/PVDF blend solid polymer electrolytes with improved electrochemical performances for lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Science*: 1-17.
- [45] HOU J, ZHANG J, WU S, et al. Advanced Design and Characterization of Polyether-Based Solid-State Electrolytes for High-Energy-Density Lithium Batteries [J]. *Adv Mater*, 38.
- [46] CAO B, HUANG Y, LIU Y, et al. In-situ constructed solid composite cathode electrode enables poly (ethylene oxide) based solid-state lithium batteries to stably operate at high-voltage [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 638(000).
- [47] WANG R, TIAN C, LI X, et al. Designing PEO-Based Electrolytes via Entropy-Enthalpy Engineering for High-Voltage Solid-State Lithium Metal Batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 36.
- [48] YE G, ZHU L, MA Y, et al. Molecular Design of Solid Polymer Electrolytes with Enthalpy - Entropy Manipulation for Li Metal Batteries with Aggressive Cathode Chemistry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(40): 11.
- [49] BRUNELLE D, KORN M R. *Advances in Polycarbonates* [J]. ACS Symposium Series, No 898, 2005.
- [50] UNZUETA U, FERRER-MIRALLES N, CEDANO J, et al. Non-amyloidogenic peptide tags for the regulatable self-assembling of protein-only nanoparticles [J]. *Biomaterials*, 2012, 33(33): 8714-22.
- [51] DONG P, ZHANG X, HAN K S, et al. Deep eutectic solvent-based polymer electrolyte for solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 70: 363-72.
- [52] WANG W, YI E, FICI A J, et al. Lithium Ion Conducting Poly (ethylene oxide)-Based Solid Electrolytes Containing Active or Passive Ceramic Nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5): 2563-73.
- [53] LI X, FENG J, LI Y, et al. Regulating Li⁺ transport behavior by cross-scale synergistic rectification strategy for dendrite-free and high area capacity polymeric all-solid-state lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 72(000).
- [54] TIAN L, WANG M, LIU Y, et al. Multiple ionic conduction highways and good interfacial stability of ionic liquid-encapsulated cross-linked polymer electrolytes for lithium metal batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 543.
- [55] SU X, XU X P, FAN L Z. Polyethylene Oxide-Based Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Current Progress, Low-Temperature and High-Voltage Limitations, and Prospects [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7(1): 1-38.

- [56] WANG X, WANG S, HAN Z, et al. Shear-engineered flower-like spherulites enable record ionic conductivity of PEO-based electrolytes for solid-state lithium batteries [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2026, 37(2): 111434.
- [57] TIAN L, YANG Z, YUAN S, et al. Click chemistry-initiated highly uniform semi-interpenetrating polymer electrolyte with dual salts for high-performance lithium metal batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 565.
- [58] B C D A, A S C H, B M L L A. Filler materials to prevent polymer intrusion into mesoporous substrates during thin film formation [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 296.
- [59] KHAN S, ULLAH I, RAHMAN M U, et al. Inorganic-polymer composite electrolytes: basics, fabrications, challenges and future perspectives [J]. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2024, 44(3).
- [60] TIAN L, LIU Y, SU Z, et al. A lithiated organic nanofiber-reinforced composite polymer electrolyte enabling Li-ion conduction highways for solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(42): 23882-90.
- [61] LI L, SHI Q, WANG Z, et al. Revitalizing Micro-Sized Si-Based Anodes Through Advanced Structural Design and Interface Stabilization: A Review [J]. *Small*, 2025, 21(37).
- [62] HE W, XU W, LI Z, et al. Structural Design and Challenges of Micron-Scale Silicon-Based Lithium-ion Batteries [J]. *Advanced Science*, 2025, 12(6).
- [63] DONG P, CHA Y, ZHANG X, et al. Poly(ethylene) Oxide Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries Using Microsized Silicon/Carbon Anodes with Enhanced Rate Capability and Cyclability [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(31): 41018-26.
- [64] LIANG H, GUO Y, CHEN J, et al. Synergistic Enhancement of Ion Transport and Cycling Stability in Composite Solid Electrolytes via Inert/Active Dual-Ceramic Fillers [J]. 2026.
- [65] COUNIHAN M J, LEE J, MIRMIRA P, et al. Improved interfacial li-ion transport in composite polymer electrolytes via surface modification of LLZO [J]. *Energy Materials*, 2025, 5(3): 500032-.
- [66] JEON E J, HAIDAR S, HELMERS L, et al. Ion-conductive vs. non-ion-conductive ceramic fillers in silane-linked polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes with high room-temperature ionic conductivity [J]. *Energy Advances*, 2024, 3(10): 2428-38.
- [67] STONE C, SINGAVARAPU L S, MORCHHALE A, et al. PEO-PEGDME-LLZTO Composite Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries [J]. IOP Publishing Ltd, 2025.
- [68] JUNOH H, AWANG N, ZAKRIA H S, et al. Advancements in polyethylene oxide (PEO) - active filler composite polymer electrolytes for lithium-ion batteries: a comprehensive review and prospects [J]. *Materials*, 2024, 17(17): 4344.
- [69] FANG C D, HUANG Y, SUN Y F, et al. Revealing and reconstructing the 3D Li-ion transportation network for superionic poly(ethylene) oxide conductor [J]. *Nature Communications*.
- [70] DENG N, LUO S, ZHANG L, et al. Synergistically enhanced roles based on 1D ceramic nanowire and 3D nanostructured polymer frameworks for composite electrolytes [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 75: 109578.
- [71] HU X, LIU J, ZHANG B. Enhanced Lithium-Ion Transport in Lithium Metal Batteries Using ZSM-5 Nanosheets Hybridized Solid Polymer Electrolytes [J]. *Polymers (20734360)*, 2024, 16(11).
- [72] LIU L, ZHU L, WANG Y, et al. Starfish-Inspired Solid-State Li-ion Conductive Membrane with Balanced Rigidity and Flexibility for Ultrastable Lithium Metal Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(7).
- [73] MANOHAR D, RANI M U. Optimization of polymer electrolytes for Li-ion batteries: focus on enhancement strategies and film casting techniques [J]. *Ionics*, 2025, (9): 31.
- [74] VERDIER N, FORAN G, LEPAGE D, et al. Challenges in Solvent-Free Methods for Manufacturing Electrodes and Electrolytes for Lithium-Based Batteries [J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 323.
- [75] CHEN G, LIU X, LIU Z, et al. Novel "sandwich" configuration with ALD-coating layers on electrode/electrolyte interfaces for durable all-solid-state lithium metal batteries with high-voltage cathodes [J]. *Energy Materials*, 2025, 5(7): 500064-.
- [76] ZOU L, LI D, LIU H, et al. Integrated Multiphase Polymer Electrolyte Enhances Bilateral Interface Compatibility in High Nickel Ternary Solid-State Lithium Metal Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(40).
- [77] ALVAREZ-FERNANDEZ A, HERNÁNDEZ G, MAIZ J. Unlocking Solid Polymer Electrolytes: Advancing Materials through Characterization-Driven Insights [J]. *Jacs Au*, 2010, 5(8): 15.
- [78] LIM H D, YUE X, XING X, et al. Designing solution chemistries for the low-temperature synthesis of sulfide-based solidelectrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018: 10.1039.C8TA01800F.
- [79] ZHANG Z, TIAN L, ZHANG H, et al. Hexagonal Rodlike Cu-MOF-74-Derived Filler-Reinforced Composite Polymer Electrolyte for High-Performance Solid-State Lithium Batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(1): 1095-105.
- [80] AURBACH D, PETA G, GREENSTEIN M, et al. Composite Solid Electrolytes: Understanding the Effect of the Ceramic Additives in PEO Electrolytes for All Solid-State Batteries [J]. IOP Publishing Ltd, 2025.
- [81] FENG L, SHEN Z Z, YANG Q, et al. MOF-Ionic Liquid Structured Polymer Electrolytes with Multi-Channel Ion Transport Pathways for Wide-Temperature Solid-State Lithium Batteries [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(45).
- [82] DONG P, YU S, GAN X, et al. A robust lithium magnesium silicate composite electrolyte with enhanced ionic conductivity toward high-performance solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2026, 1056.
- [83] LIU J, ZHA K, ZHANG S, et al. Interfacial Engineering of Garnet-Type Electrolytes for Solid-State Lithium Metal Batteries [J]. *ACS APPLIED ENERGY MATERIALS*, 2025, 8(11): 7300-9.
- [84] BONILLA M R, DAZA F A G, RANQUE P, et al. Unveiling

- Interfacial Li-Ion Dynamics in Li₇La₃Zr₂O₁₂/PEO(LiTFSI) Composite Polymer-Ceramic Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries [J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, (26): 13.
- [85] DUAN T, CHENG H, LIU Y, et al. A multifunctional Janus layer for LLZTO/PEO composite electrolyte with enhanced interfacial stability in solid-state lithium metal batteries [J]. Energy Storage Materials, 2024, 65.
- [86] BAI X, ZHENG C, ZHANG H, et al. How do high-voltage cathode and PEO electrolyte get along well? EIS analysis mechanism & potentiometric control strategy [J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 96: 424-36.
- [87] WU L-T, BRANDELL D, KAGHAZCHI P, et al. Interfacial degradation of PEO-based polymer electrolytes on the NMC cathode and CEI components prediction [J]. The Journal of Chemical Physics, 2025, 163(9).