科学通报 2026 年 第 71 卷 第 10 期: 2204 ~ 2224
固态电解质专题 评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

聚合物基固态锂离子电池的产业化进展

任义[1†], 李志勇[1†], 付佳龙[1], 刘帅[2], 郭新[1,2*]

1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074
2. 固态离子能源科技(武汉)有限公司, 武汉 430000
† 同等贡献
* 联系人, E-mail: xguo@hust.edu.cn

2025-03-06 收稿, 2025-05-27 修回, 2025-07-15 接受, 2025-08-01 网络版发表
湖北省自然科学基金(2022CFA031)资助

摘要 高安全性的固态电池被广泛视为下一代能源存储技术, 全球主要国家和地区正加速推进其基础研究与产业化进程, 研发重点集中于无机电解质、有机-无机复合电解质及聚合物电解质等方向. 然而, 固态电池仍面临界面接触不良、循环寿命有限及成本高昂等关键挑战, 严重制约其规模化应用. 相比成本高、加工复杂的氧化物和硫化物体系, 聚合物电解质可通过前驱体溶液注入并在电池内部进行固化, 构建低阻抗、超共形的电极/电解质界面. 该原位聚合技术高度兼容现有液态电池制造工艺, 有望显著降低生产成本, 为实现高能量密度、高安全性、长寿命与低成本兼具的固态电池提供新的发展机遇. 本文系统总结了聚合物基固态锂离子电池的产业化进展, 深入分析核心技术难题及应对策略, 展望未来发展趋势, 旨在为新一代锂电技术的创新与应用提供参考.

关键词 聚合物固体电解质, 原位聚合, 固态锂离子电池, 产业化

目前, 传统有机液态电池构型已经触及了锂离子电池能量密度的上限[1~3]. 为满足更高能量密度的需求(> 500 Wh kg^{-1}), 需适配理论比容量更高的锂金属负极(3860 mAh g^{-1}). 然而, 锂金属的高反应活性导致与液体电解质的严重副反应和不可控的枝晶生长问题, 及液体电解质的挥发和泄漏引发的安全隐患, 阻碍了其商业化进程[4~6]. 固体电解质因其不易燃、不挥发和不泄露的特性, 可有效解决安全问题; 同时其高机械强度和致密度有望能抑制枝晶生长, 且固体电解质的不可流动性减少副产物迁移, 可有效提高电池循环寿命[7~9].

固体电解质分为无机陶瓷电解质和聚合物电解质. 无机陶瓷电解质面临脆性大、加工困难、界面相容性差和成本高的问题[10,11]. 聚合物电解质则以良好的柔韧性和可加工性在大容量电芯开发中备受青睐[12~14]. 聚合物电解质的研发始于1973年, Fenton等人[15]报道了锂盐可以溶解在聚环氧乙烷(PEO)中形成导电复合物. 1978年, Armand等人[16]报道了一种具有离子导电性的聚合物电解质并应用于锂离子电池. 更早的, Feuillade等人[17]于1975年将有机增塑剂引入聚合物-盐二元体系, 用于开发准固体聚合物电解质. Skaarup[18]将无机填料Li_3N引入PEO中, 显著提高了室温离子电导率, 但无机填料分散性较差、易团聚, 影响电池性能. 由于这些开创性的工作, 聚合物电解质经历了快速的发展. 然而, 传统的溶液浇筑等非原位工艺无法避免非共形的界面接触、工艺的复杂性和高排放等问题[19~21]. 当前, 原位聚合技术可确保电极/电解质界面共形接触, 并与现有锂离子电池生产工艺具有很好的兼容性, 是当前具备产业化潜力的技术路线之一[22~24].

中国将固态电池技术纳入国家战略体系, 通过多层次政策布局与系统性产业支持加速技术突破. 在战

引用格式: 任义, 李志勇, 付佳龙, 等. 聚合物基固态锂离子电池的产业化进展. 科学通报, 2026, 71: 2204–2224
Ren Y, Li Z, Fu J, et al. Industrialization progress of polymer-based solid-state lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2204–2224, doi: 10.1360/CSB-2025-0251

© 2025《中国科学》杂志社

略规划层面，国务院办公厅于2020年发布的《新能源汽车产业发展规划(2021–2035年)》将固态电池明确列为“新能源汽车核心技术攻关工程”，要求建立“材料-电芯-系统”全链条研发体系，旨在通过提升能量密度(目标≥500 Wh kg^{-1})与本质安全性构建产业核心竞争力. 在政策实施层面，工业和信息化部等五部门2023年联合颁布《关于推动能源电子产业发展的指导意见》，构建了涵盖技术路线图、标准体系(涉及电解质合成、界面表征等12项行业标准)及测试评价方法的政策框架，其提出的“固态电池产业化推进工程”旨在2025年前突破关键材料规模制备技术.

本文综述了固体电解质的研究现状，涵盖了无机固体电解质(氧化物、硫化物、卤化物)、有机-无机复合固体电解质及聚合物固体电解质的性质、离子电导率和传输机理，特别关注了固体电解质与锂金属负极界面的挑战，分析界面问题对固态电池性能的制约，旨在提升固态电池的电化学稳定性. 此外，本文综合分析了全球聚合物基固态锂离子电池的研发进展，深入探讨了当前固态电池产业化所面临的技术挑战，并提出了解决方案. 最后，本文展望了聚合物基固态锂离子电池的未来攻关方向，强调了持续探索高性能电解质材料、优化界面设计以及推动技术突破的重要性，为聚合物基固态锂离子电池的进一步发展提供参考.

1 固体电解质的研究现状

1.1 无机固体电解质

电解质作为电池内部离子传输的关键组件，其性质对电池的整体表现具有决定性影响. 无机陶瓷固体电解质(主要包括氧化物、硫化物、卤化物体系等)凭借其高离子电导率(如$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)的离子电导率高达1.2×10^{-2} S cm^{-1})、宽电化学窗口(氧化物体系>5 V vs. Li^+/Li)和优异的热稳定性(如$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO)耐受温度>1000 ℃)，已在微型电子器件、特种电源等领域实现商业化应用[25~27]. 然而，单独采用无机电解质体系开发固态电池仍面临多重技术挑战:

(1) 在材料层面，氧化物电解质(如钙钛矿型$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$(LLTO)、石榴石型LLZO)存在晶界阻抗高(>10^3 Ω cm^2)、断裂韧性(K_{IC})低(如K_{IC}(LLZO)=1.25 MPa $m^{1/2}$)等本征缺陷，导致电解质/电极界面接触恶化及循环过程中刚性氧化物与多孔电极间的力学失配风险[25,26]；硫化物电解质体系(如Li_3PS_4(LPS)、LGPS)虽具有类液态的离子传输特性，但其化学稳定性矛盾突出，一方面对水分极其敏感(暴露于湿度>1%的环境即可水解生成剧毒H_2S气体)，另一方面其电化学窗口窄(<3 V vs. Li^+/Li)，与高电压正极(>4.5 V vs. Li^+/Li)存在严重界面副反应(如硫化物电解质在高电压下氧化生成Li_2S和P_2S_5)[28~30]; 因此，无机陶瓷电解质与高电压正极的界面相容性呈现显著的材料依赖性: 对于层状氧化物正极(如$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)，>4.3 V vs. Li^+/Li)，S^{2-}的高还原性引发不可逆氧化(如Li_6PS_5Cl(LPSCl)→$LiCl + Li_3PS_4 + S + 2Li^+ + 2e^-$; $Li_3PS_4\rightarrow1/2P_2S_5 + 3/2S + 3Li^+ + 3e^-$)，导致界面阻抗增加和活性硫损失[31]; 值得注意的是，硫化物电解质与转换型硫正极(S_8)因共享硫元素基质而具有本征化学兼容性，有助于抑制相分离[32]. 硫化物固体电解质通过正极-电解质界面改性可显著提升其高电压兼容性. 例如，通过在LPSCl表面构建二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)包覆层，可有效阻断电子渗透并抑制高电压下的界面副反应，从而将电解质在$LiCoO_2$正极体系中的稳定工作窗口拓宽至4.5 V(vs. Li/Li). 此策略使匹配$LiCoO_2$正极的全固态电池在4.5 V、1 C倍率下循环1500圈后仍保持89.3%的容量[33]. 例如，传统硫化物电解质LPSCl本征电化学窗口上限仅2.1 V[34](>2.5 V vs. Li^+/Li时DSC检测到放热峰)，但其界面行为可通过动力学调控实现表观窗口突破. Qian等人[34]通过密度泛函理论(DFT)指导设计了$LiPO_2F_2$涂层，在富镍NMC85正极表面构建纳米级保护层(厚度<10 nm). 该涂层在循环中转化为具有高氧化稳定性(>4.5 V vs. Li^+/Li)的分解产物$Li_4P_2O_7$/$LiPO_3$，有效抑制Li_6PS_5Cl氧化分解及PO_x/SO_x积累，使电池在2.7~4.3 V区间稳定工作200周循环后容量保持率达82%(未涂层组仅56%)，且倍率性能显著提升. 需强调的是，此“电压扩展”源于界面副反应的动力学阻滞，DSC数据佐证其体相在>2.5 V仍分解，而非硫化物体相热力学稳定性的提升；涂层材料需同时满足低电子导电性(<10^{-8} S cm^{-1})、高离子导电性(>10^{-8} S cm^{-1})及常温溶液可加工性(规避高温烧结)，方能实现产业化兼容. 卤化物电解质(如Li_3YCl_6)虽展现4.3 V级氧化稳定性，但在实际电池体系中仍面临与金属锂负极界面兼容性差(生成LiCl钝化层导致界面阻抗上升)、规模化合成成本高(需高纯度稀土前驱体)等问题[35~37].

(2) 从固/固界面动力学与力学失配角度出发，无机电解质的刚性本质导致固/固界面接触失效. 循环过程中电极材料的体积变化(如硅负极膨胀率>300%)且热

膨胀系数失配(如LLZO: 10.5×10^{-6} K^{-1} vs. NCM811: 14.2×10^{-6} K^{-1})会诱发循环中界面微裂纹与分层, 增加界面阻抗并加速锂枝晶成核[26,29]. 此外, 多晶电解质中的晶界缺陷会引发空间电荷效应(space charge effect), 造成局部锂离子流畸变, 显著加速枝晶生长动力学. 例如, LLZO晶界处的锂耗尽区可导致界面离子迁移数下降至0.3以下[32]; 通过Ta掺杂稳定立方相结构, 并结合>100 MPa热压工艺实现共致密化界面, 可显著改善高电压下的离子输运效率[38]. 无机电解质的界面相容性本质是电化学(界面)稳定性、热力学稳定性与机械应力兼容性的三重耦合问题, 未来需建立正负极材料特性(脱锂电位/相变体积/表面氧活性等)与电解质分解能垒的预测模型. 相较而言, 聚合物电解质凭借原位成膜特性展现更优的普适性, 这将在2.2节系统分析.

(3) 从系统集成角度, 无机电解质的本征特性导致工程化瓶颈. 高密度(氧化物体系>5 g cm^{-3})导致质量能量密度折损, 抵消了固态电池的潜在能量密度优势; 刚性界面接触引发应力集中, 需施加外部堆叠压力(>10 MPa)以维持界面接触, 但长期循环中应力松弛仍会导致接触失效. 此外, 含稀土/过渡金属组分的电解质(如LLZO含La元素)在高活性的锂金属界面会发生化学还原(如$La^{3+}+3e^{-}\rightarrow La^{0}$), 导致界面阻抗持续增长并生成电子导电相, 加剧枝晶穿透风险[37]. 硫化物电解质的全惰性生产工艺(湿度<0.1 ppm)与毒气防护设施, 使其制造成本较传统液态电池提升3~5倍, 且规模化供应链尚未成熟[27].

纯无机电解质的本征缺陷(脆性、界面反应性)与系统集成难题(高密度、晶界效应)限制了其在大规模应用中的可行性, 而有机/无机复合电解质体系是一个更可行的解决方案.

1.2 聚合物固体电解质

相比于无机陶瓷固体电解质, 聚合物电解质在固态电池领域展现出显著的优势. 它们不仅具有更好的柔韧性和易加工性, 还具有可控的厚度和一致性, 便于规模化制备大容量电芯, 且回收方便, 可降低制造成本. 其次, 聚合物电解质具有良好的柔顺性, 可以在电解质和电极界面之间形成共形界面, 减少界面处的接触电阻, 提升离子传输效率, 减少因界面不稳定引起的副反应. 此外, 聚合物电解质的比重较低, 接近于液体电解质, 在提高能量密度方面具有明显优势[39,40]. 这些特性为聚合物电解质在固态电池领域的广泛应用奠定了基础.

然而, 大多数聚合物电解质, 如PEO、聚碳酸酯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸酯等体系, 结晶度高, 在室温下表现出极低的离子电导率(~10^{-5} S cm^{-1}), 导致组装的电池需要高的工作温度, 无法满足实际的应用需求. 此外, 聚合物电解质的电化学稳定窗口普遍较窄, 易于在电极处发生副反应, 最终导致电池失效. 通过聚合物之间共混、共聚或交联的方法可降低聚合物结晶度, 显著提升Li^{+}在电解质体相中的传输速率, 同时拓宽电化学稳定窗口. Zeng等人[41]通过引入海藻酸纤维(AF)膜制备了一种交联PEO电解质, 依靠PEO与AF之间的氢键结合形成高强度的交联网络, 其中AF有着丰富的含氧基团三维多孔结构, 提供了更多的Li^{+}结合位点和高效的Li^{+}传输通道. 因此, 改进后的$LiFePO_4$|PEO+AF|Li电池在80 ℃下表现出显著的离子电导率(6.57×10^{-4} S cm^{-1}), 远高于纯PEO固体电解质的10^{-7}~10^{-8} S cm^{-1}. Guo等人[42]合成了几种具有复杂拓扑结构的共聚物, 其在60 ℃表现出高氧化稳定性(>5.0 V vs. Li^{+}/Li)和高Li^{+}迁移数(>0.7); 之后, 根据此方法, Guo等人[43]设计了由聚苯乙烯(PS)、PEO和聚ε-己内酯(PCL)构成的接枝共聚物电解质, 其在30 ℃表现出了高离子电导率(2.4×10^{-5} S cm^{-1})、高Li^{+}迁移数(0.47)和高的电化学稳定窗口(4.8 V).

尽管可以通过聚合物共混、共聚或交联的方法提高离子电导率, 但是受限于聚合物链段本征的缓慢链段迁移能力, 离子电导率始终难以突破至10^{-4} S cm^{-1}, 且这些较高的电导率通常需要在高温下才能实现, 这种对高温的依赖性意味着它们难以得到实际应用.

1.3 有机/无机复合固体电解质

由于Li^{+}在聚合物基体中的传导主要发生在无定形区域, 所以在聚合物基体中加入无机填料, 一方面降低聚合物基体的结晶度和玻璃化转变温度(T_g), 促进聚合物链段运动[44,45]; 另一方面, 无机填料表面具有丰富的活性官能团, 促进锂盐的快速解离[46~48]. 此外, 部分无机填料具有离子传导通道, 可在电解质体相和界面处构建快速的离子传输通道[49,50]. 复合电解质通过将聚合物与无机填料结合, 有效降低了聚合物基体的结晶度, 并同时提高离子电导率和力学性能.

如图1(a)所示, 在复合电解质体系中, Li^{+}的传导通常是多样化的, 主要包括三种传输模式. 首先, 无机填料在聚合物中形成无定形的富集区, 以便快速传输Li^{+};

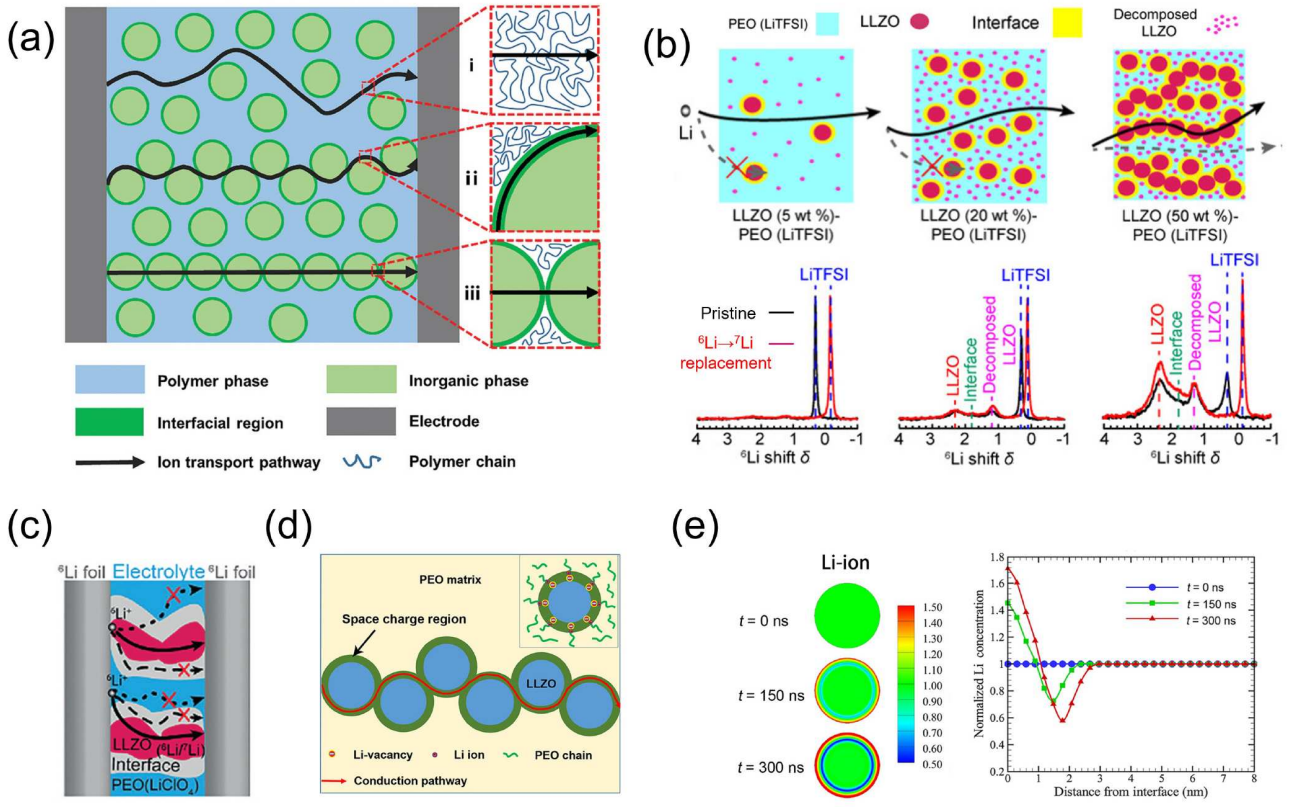


图 1 (网络版彩色)复合电解质中的离子传导. (a) 复合电解质中不同的离子传导路径[51]. (b) 具有不同浓度无机填料(5 wt.%~20 wt.%)的PEO-LLZO-LiTFSI复合电解质内Li^+传导路径以及相应的^6Li NMR光谱[52]. (c) PEO-LLZO-$LiClO_4$复合电解质内Li^+传导路径[53]. (d) Ga-LLZO纳米颗粒与聚合物基体两相界面内的离子迁移[54]. (e) 0~300 ns内归一化的Li^+浓度变化[54]

Figure 1 (Color online) Ion transport in composite electrolytes. (a) Diverse Li^+ conduction pathways in composite electrolytes[51]. (b) Lithium ion (Li^+) conduction pathways and corresponding ^6Li NMR spectra of PEO-LLZO-LiTFSI composite electrolytes with a range of inorganic filler contents from 5 wt.% to 20 wt.%[52]. (c) Li^+ conduction pathways in PEO-LLZO-$LiClO_4$ composite electrolytes[53]. (d) Ionic migration at the interface between Ga-LLZO nanoparticles and polymer matrix[54]. (e) Normalized Li^+ concentration variation from 0 to 300 ns[54]

第二, 填料与聚合物之间的路易斯酸碱相互作用促进界面上形成新的Li^+传输路径, 提高Li^+传导速率; 第三, Li^+在无机填料内部通过空位机制或间隙机制传输[51]. Zheng等人[52]研究了含有不同比例无机填料的LLZO-PEO-双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的复合电解质内部的Li^+传导路径(图1(b)), 当添加5 wt.% LLZO时, Li^+主要来自LiTFSI, 离子电导率较低; 当添加20 wt.% LLZO时, LLZO形成渗流网络, Li^+来自LiTFSI和LLZO, 离子电导率达到最高; 当添加50 wt.% LLZO时, LLZO颗粒团聚, Li^+主要在LLZO间传导, 聚合物基体中的传输被阻碍. Zheng等人[53]使用^6Li、^7Li核磁共振(NMR)和同位素交换测定Li^+扩散, 证明Li^+主要通过LLZO陶瓷相, 而不是LLZO-PEO界面或PEO相(图1(c)). 本课题组的研究表明, 在PEO-$Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$(Ga-LLZO)复合电解质体系中, 无机填料和聚合物基体两相区处的空间电荷区是Li^+离子的快速传导路径(图1(d))[54]. 图1(e)显示了单个Ga-LLZO颗粒中Li^+浓度在空间电荷区的演变, 在初始阶段, Li^+在纳米粒子内部均匀分布, 因此在起始时刻(t = 0 ns), 整个纳米粒子中的Li^+的归一化浓度保持恒定. 当Ga-LLZO纳米粒子与PEO基质相接触, 界面处的化学势差便成为推动力, 促使Li^+从Ga-LLZO的晶格位置迁移至表面. 在300 ns时, 在Ga-LLZO纳米颗粒的表面层, 可观察到Li^+浓度的显著增加. 这样的分布特征揭示了界面化学势在Li^+迁移中的关键作用, 以及它们在纳米尺度上对材料性能的影响.

尽管复合电解质在提升机械性能和电导率方面取得了一定的进展, 但其商业化之路仍然充满挑战. 主要难点在于无机填料与聚合物基体之间的相容性问题, 以及如何在保持高离子导电率的同时, 确保电解质的机械稳定性和界面稳定性. 此外, 复合电解质的制备工

艺复杂, 成本较高, 这也限制了其大规模应用的潜力.

1.4 准固体聚合物电解质

通过聚合物改性(如采用嵌段共聚物微相分离策略)和添加无机填料(LLZO/PEO体系)的方法可显著提高聚合物电解质的离子电导率, 但与传统液体电解质在室温下所展现的高离子电导率(>10^{-3} S cm^{-1})相比, 仍有差距. 此外, 虽然电解质的机械性能通过交联网络或刚性填料的引入得到了提升, 但这反而使得其与电极界面的共形接触因模量失配而变得更加困难(如复合电解质模量提升至GPa量级时, 与软质锂金属的界面应力集中加剧), 从而导致了较大的界面阻抗(典型界面阻抗>100 Ω cm^2)[39,42]. 这种阻抗的存在, 进一步加剧了电解质与电极之间锂离子交换的动力学限制.

然而, 准固体聚合物电解质的出现, 为解决这一问题提供了新的思路. 通过在聚合物电解质中引入低挥发性增塑剂(如离子液体[BMIM][TFSI])或溶剂(如丁二腈)等, 准固体电解质不仅有效提高了离子导电率(部分体系可达10^{-2} S cm^{-1}的量级), 还能通过形成局部高浓度的Li^+溶剂化鞘层优化离子传输路径, 从而突破传统聚合物体系的导电瓶颈[55]. 液相组分通过降低聚合物链段运动活化能(降低T_g)和促进锂盐解离(从而提高Li^+迁移数), 显著提升电解质的整体离子导电性能. 由聚合物网络封装的液相组分的空间限域效应可抑制溶剂分子泄漏, 同时维持电解质的类固态力学特性(储能模量>10^5 Pa), 从而兼顾高安全性与界面稳定性[56]. 因此, 大多数准固体聚合物电解质通过多尺度结构调控(分子设计-微观形貌-宏观界面), 已展现出可观的离子电导率(10^{-3}~10^{-2} S cm^{-1})、高安全性(无漏液、阻燃)与长循环稳定性(>1000次), 成为当前具备产业化可行性的技术方案之一.

在准固体聚合物电解质中, 存在着聚合物、锂盐、溶剂分子组成的复杂相互作用网络, 其共同决定了电解质的离子传导机制. 一般认为, 与离子在液相组分中的传导相比, 离子在聚合物基体中的传导相对较慢, 可以通过聚合物基体调控来构建快速的离子传输通道. 如图2(a)所示, Lin等人[57]深入探讨了聚(乙烯基碳酸乙烯酯)(PVEC)-聚乙烯准固体聚合物电解质的离子传输机制. 首先, Li^+通过与C–O键氧原子的相互作用实现快速迁移; 其次, Li^+与羰基(C=O)氧原子之间的耦合和去耦合提供了额外的迁移途径; NMR分析揭示了Li^+可能在C–O键之间发生迁移或交换, 这些路径共同作用, 从而在室温下实现了2.1×10^{-3} S cm^{-1}的高离子导电率. Xu等人[58]发现了适应性离子扩散现象, 离子向球晶(spherulites)内的结晶区域扩散, 降低了PEO的结晶度, 并在球晶周围形成新的无定形区域, 这些区域连接起来后, 在高度结晶的PEO中形成局部高浓度的离子传输通道(图2(b)), 同时固体电解质抑制了锂枝晶生长, 锂对称电池在0.2 mA cm^{-2}下实现了2500 h的循环. Li等人[59]引入1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE), 通过多尺度离子传导促进策略来解耦PEO的溶剂化鞘(图2(c)), 显著提高了PEO基电解质的离子电导率(3.2×10^{-5} S cm^{-1}). 液体小分子塑化剂通过插入到聚合物链之间, 削弱分子间的作用力, 从而增加聚合物链的移动性并降低其结晶度, 进而提高离子导电率. Sun等人[60]制备了由氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲基丙烯酸酯(MMA)、三甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)和乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETPTA)构成的交联凝胶电解质. NMR结果显示, 单体在热聚合过程中会与FEC的富电子基团之间形成电子-离域界面层“银河”(Milky Way), 显著降低扩散势垒, 促进Li^+的快速迁移(图2(d)). Fang等人[61]发现聚氨酯(PU)具有特殊的分子结构, 将软链段(聚酯或聚醚多元醇)和硬链段(异氰酸酯)结合在一起, 软链段的柔性使得Li^+可以通过可移动的链段转移, 而硬链段则支持良好的机械性能和尺寸稳定性, 确保其抑制锂枝晶的能力, 并且PU中丰富的氮、氧杂原子可以溶解锂盐, 进而在电解质内部构建快离子传输通道(图2(e)). He等人[62]揭示了电解质中LiTFSI和四甘醇二甲醚(G4)的相互作用(图2(f)), 其中存在两种类型的离子对: 松散离子对(loose ion pair, LIP)和紧密离子对(intimate ion pair, IIP). 通过引入聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP), 部分溶剂分子与PVDF-HFP通过强相互作用完全结合, 这种结合有助于固定溶剂分子, 减少它们的流动性, 从而降低电解质的泄漏风险并提高其稳定性. 同时, 其他G4分子仍然用于溶解锂盐, 形成局部高浓度的Li^+, 确保了快速的离子传输(图2(g)).

准固体聚合物电解质已被证实能促进Li^+的迁移, 并且通过精确调控其组成和结构可实现多重功能, 包括提升安全性、增强机械稳定性以及优化电极界面性能等. Li等人[63]通过原位聚合固态化制备了一种超共形界面接触的准固体电解质, 该工艺改善了电极/电解质间的接触, 从而提高了电池的循环稳定性(图3(a)). Fu等人[64]利用聚合物骨架衍生固体电解质界面(SEI)

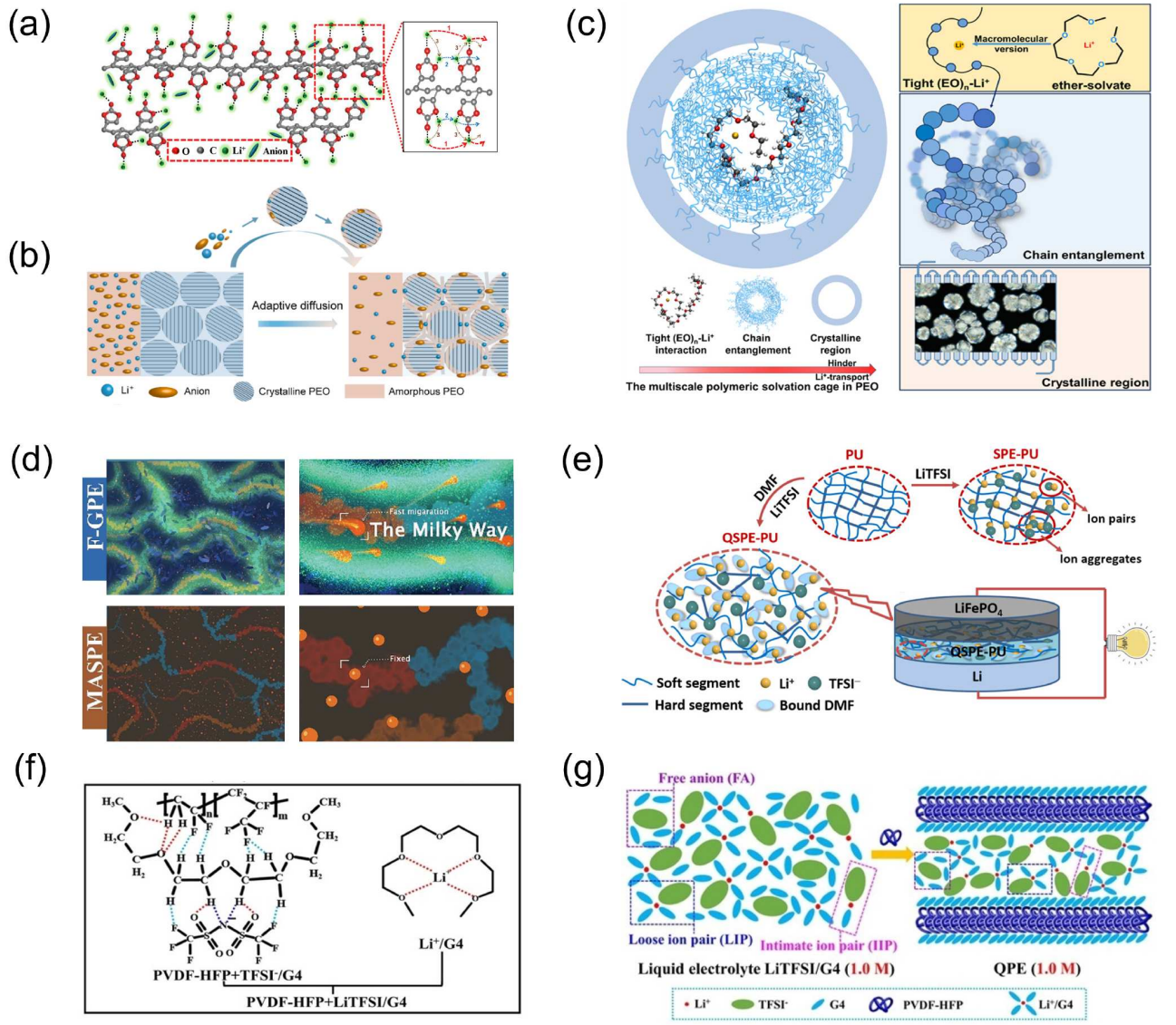


图 2 (网络版彩色)准固体聚合物电解质中的离子传导. (a) PVEC中C=O和C–O基团与Li^+的络合/解络合及输运路径示意图[57]. (b) 准固体聚合物电解质体系中Li^+与聚合物的相互作用[58]. (c) TTE对PEO聚合物溶剂化笼的解耦作用[59]. (d) 溶剂和聚合物基质之间富电子“银河”界面层示意图[60]. (e) 聚氨酯型准固体聚合物电解质离子传导示意图[61]. (f) PVDF-HFP+LiTFSI/G4体系中的分子间相互作用[62]. (g) LiTFSI/G4和PVDF-HFP+LiTFSI/G4准固体电解质体系溶剂化示意图[62]

Figure 2 (Color online) Ionic conduction in quasi-solid polymer electrolytes. (a) Schematic diagram of complexation/decomplexation and transport pathways of Li^+ in PVEC with C=O and C–O groups[57]. (b) Interactions between Li^+ and polymers in quasi-solid polymer electrolytes[58]. (c) TTE decouples PEO polymer solvation cages[59]. (d) Schematic diagram of the electron-rich “galaxy” interface layer between solvent and polymer matrix[60]. (e) Schematic diagram of ionic conduction in polyurethane-type quasi-solid polymer electrolytes[61]. (f) Molecular interactions in the PVDF-HFP+LiTFSI/G4 system[62]. (g) Schematic diagram of solvation in LiTFSI/G4 and PVDF-HFP+LiTFSI/G4 quasi-solid electrolytes[62]

的策略，即选用2,2,3,4,4,4-六氟丁基丙烯酸酯(HFA)聚合物，成功地在锂金属电池中衍生了坚固的富氟SEI (图3(b))，使Li均匀地沉积/剥离，实现了固态锂金属电池的长循环性能. 尽管原位聚合技术制备的准固体电解质能够实现与电极的超共形界面接触，有效提升电池性能，但锂金属负极在沉积和剥离过程中会产生显著的体积变化. 这种体积变化在聚合物电解质表面引起应力累积，可能导致裂纹的形成，从而破坏电极与电解质之间的接触，阻碍Li^+的均匀传输. 这种情况可能诱发锂枝晶的生成，对电池的安全构成威胁.

Li等人[65]通过乙二醇甲醚丙烯酸酯(EGMEA)和2-(3-(6-甲基-4-氧代-1,4-二氢嘧啶-2-甲基)(脲基)甲基丙

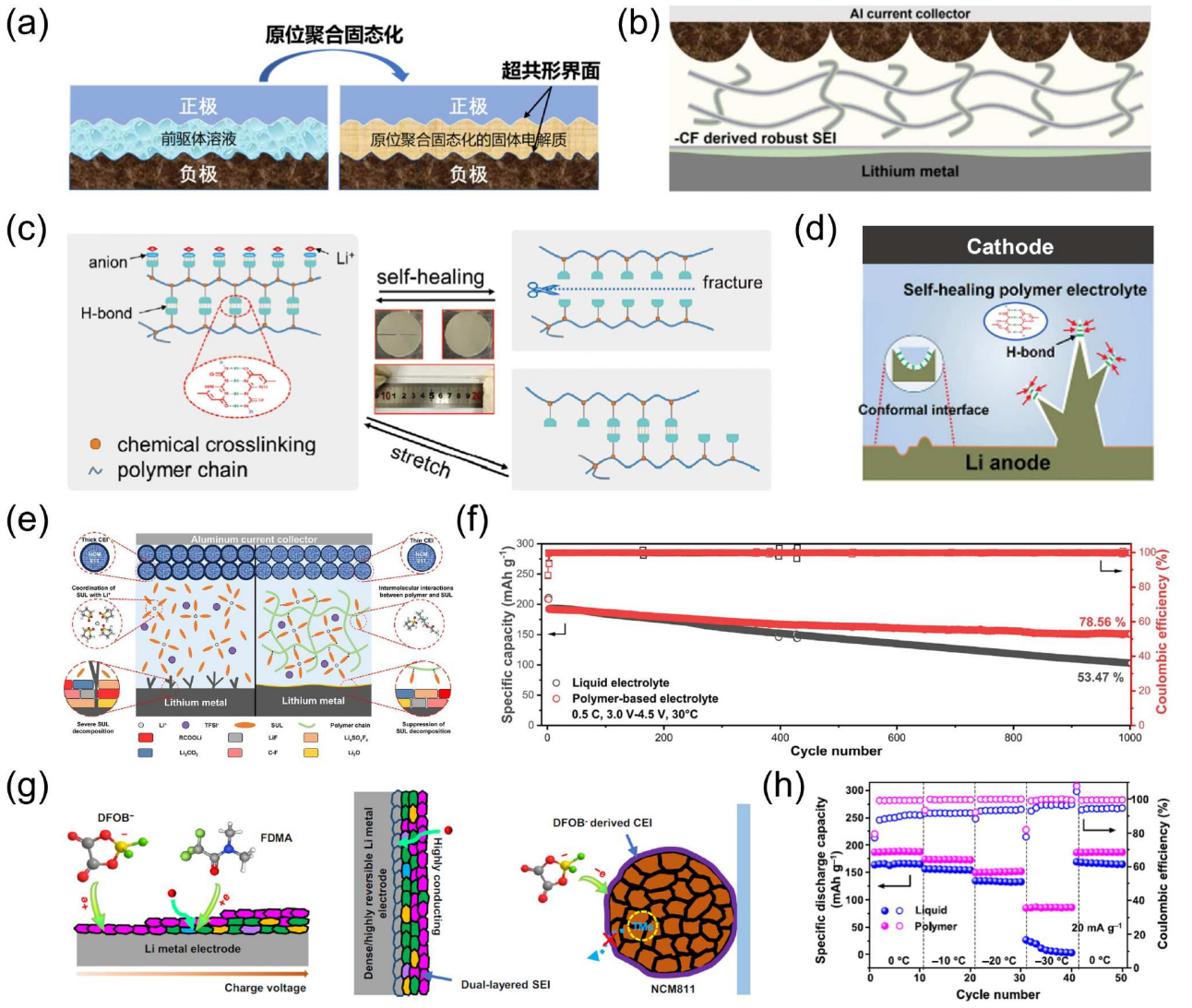


图 3 (网络版彩色)聚合物基固态电池性能. (a) 电极与电解质之间的超共形接触示意图[63]. (b) 利用聚HFA骨架衍生坚固的富氟界面[64]. (c) EGMEA和UPyMA共聚交联制备自愈合型聚合物基准固体电解质[65]. (d) 氢键断裂重组修复锂金属负极示意图[65]. (e) 聚HFA骨架提升电极稳定性及抑制SUL分解[66]. (f) 使用不同电解质的NCM811||Li电池在0.5 C充放电倍率下的室温长期循环性能[66]. (g) 锂金属负极上形成SEI的示意图(左)以及聚TXE抑制NCM811||Li电池(右)中的降解过程[67]. (h) 聚合物基准固态电池的低温性能[67]

Figure 3 (Color online) Performances of polymer-based solid-state batteries. (a) Schematic of ultra-conformal interfaces between electrodes and electrolyte[63]. (b) Formation of robust fluorine-enriched interface derived from poly-HFA framework[64]. (c) Fabrication of self-healing polymer-based solid electrolytes via the copolymerization and crosslinking of EGMEA and UPyMA[65]. (d) Illustration of the hydrogen bonding dynamics for lithium metal anode repair[65]. (e) Poly-HFA framework enhances electrode stability and curbs SUL decomposition[66]. (f) Room-temperature long-cycle performance of NCM811||Li cells with various electrolytes at 0.5 C rate[66]. (g) Diagram of SEI layer formation on lithium metal anodes (left) and the mitigation of degradation in NCM811||Li cells by poly-TXE (right)[67]. (h) Polymer-based quasi-solid-state batteries achieving superior low-temperature performance[67]

烯酸乙酯(UPyMA)的共聚，制备了一种自愈合型准固体聚合物基电解质，丰富的-C=N和-N-H基团与聚合物链段上的-C=O形成强烈的氢键效应(图3(c))，这种相互作用极大地增强了电解质的自愈合能力. 这些氢键不仅增强了电解质的机械弹性，还在锂金属负极-电解质界面产生孔洞和缺陷时，通过氢键的断裂和重组实现自愈合(图3(d)). 这种自愈合特性可有效修复因锂沉积/剥离过程中产生的应力应变和枝晶生长所导致的裂纹，确保电解质与电极之间保持良好的接触. 同时，这种接触的均匀性有助于实现界面处Li^+的均匀流动，减少不均匀锂沉积和无序锂枝晶的生长，从而显著提高固态锂金属电池的长期循环稳定性.

Fu等人[66]利用HFA与极性环丁砜(SUL)溶剂之间的相互作用来抑制SUL在锂金属表面的严重还原降解(图3(e)), 实现了锂金属负极和NCM811正极的稳定. 基于该准固体电解质的Li||NCM811电池在30℃下以0.5 C的倍率稳定循环1000圈后容量保持率为78.56%(图3(f)). Li等人[67]引入了低熔点的2,2,2-三氟-*N*,*N*-二甲基乙酰胺(FDMA), 通过原位引发1,3,5-三噁烷(TXE)聚合, 制备出一种高离子电导率(–20℃时为2.2 mS cm^{-1})的准固体聚合物电解质. 这种电解质在锂金属电极上形成了双层SEI结构, 外层为无定形的$Li_xBO_yF_z$, 内层富含LiF, 有效降低了Li^+的扩散能垒, 促进了Li^+的跨界面转移和锂的均匀沉积. 此外, 该准固体聚合物电解质通过原位构建非晶态正极电解质界面(CEI)有效稳定了NCM811正极, 抑制了副反应、相变和应力腐蚀裂纹(图3(g)), 组装的Li||NCM811纽扣电池在–20℃和20 mA g^{-1}下, 能够保持其室温容量的75%以上(即~151 mAh g^{-1}, 图3(h)).

原位聚合固态化制备的准固体聚合物电解质展现了高离子电导率(>10^{-3} S cm^{-1})、良好的界面相容性(界面阻抗<50 Ω cm^2)和电化学稳定性(>4.5 V vs. Li^+/Li), 为固态电池的产业化提供了坚实的技术基础. 其核心优势在于原位聚合(*in situ* polymerization)工艺, 即通过将液态单体或低聚物前驱体直接注入电池组件(如电极孔隙或隔膜间隙), 随后通过热引发、光固化(UV)或氧化还原反应在电池内部完成聚合, 形成固体/准固体电解质网络[19]. 原位聚合可无缝衔接传统液态电池的注液、封装与化成工艺. 例如, 液态前驱体可通过现有注液设备注入软包或方形电芯, 随后在80~120℃热固化或紫外光辐照(波长365 nm)下完成聚合, 无需改造产线核心设备[20]. 此外, 聚合反应通常在150℃以下完成, 远低于氧化物电解质的高温烧结需求(>1000℃), 且无需惰性气氛(硫化物电解质需湿度<0.1 ppm), 显著降低设备投资与能耗[21]. 通过调控前驱体黏度与反应动力学, 可实现卷对卷(roll-to-roll)连续化生产, 匹配现有锂电池生产线, 实现规模化生产的难度较低[22]. 不仅如此, 液态前驱体凭借低黏度与高润湿性, 可渗透至电极孔隙与锂金属表面微观凹陷, 聚合后形成三维互穿网络, 消除传统固态电池的界面间隙问题[23]; 部分体系(如丙烯酸酯基前驱体)在聚合过程中可与电极表面形成共价键或氢键, 降低界面电荷转移阻抗[24]; 柔性聚合物基体(弹性模量~10^6 Pa)可适应电极循环中的体积变化(如硅负极膨胀率>300%), 而动态交联网络(如Diels-Alder键)赋予电解质自修复能力, 可抑制界面裂纹扩展[55,59].

准固体电解质具有可靠的安全性, 准固体电解质提升安全性的机制已通过多尺度研究得到了系统性的验证. Meng等人[68]开发含磷腈不饱和双键的不可燃凝胶电解质(NGPE), 其磷-氮协同阻燃机制使500 mAh软包电池热失控起始温度(T_2)提升至116℃(较传统液体电解质76℃增幅52.6%), 针刺测试中无液体泄漏. 在此基础上, Li等人[69]提出物理-化学双阻断策略: 高交联聚合物网络锚定溶剂分子(溶剂迁移率下降>90%)并增强隔膜机械强度, 使420 mAh电池T_2达127.8℃(液态体系为115.1℃), 原位红外证实固相比例提升可显著抑制电极与电解质放热反应(峰值放热率降64%). 进一步地, Rui等人[70]结合无碳酸乙烯酯电解液与原位聚合技术, 在Ah级准固态电池中实现多级防护——聚合物骨架阻断锂盐与负极放热、含氟衍生物延缓高镍正极氧释放、三维网络抑制电极间串扰, 其加速量热测试(ARC)中T_2较液态电池提升48.4℃, 180℃热箱测试完全规避热失控(液态电池130℃失效). 上述"本征阻燃设计→界面反应抑制→系统热阻断"的递进路径, 证明了准固态电池可以实现高安全性, 为工程化应用奠定了基础. 尽管极端滥用场景(如高速碰撞、多电芯模组热蔓延)的验证仍需完善, 但已为工程化安全评估奠定了基础.

聚合物基固体电解质与液态电池生产工艺的高度兼容性, 使其具备嫁接部分现有产业链的基础(如隔膜涂布、卷绕组装), 快速实现固态电池的量产. 固态电池技术正逐步从实验室走向商业化, 预示着新能源汽车和其他应用领域将迎来重大的技术革新.

2 固态电池技术路线的评估

在固态电池技术领域, 氧化物、硫化物和聚合物三种主要技术路线各具特色, 但同时也面临着不同的挑战. 如表1所示, 氧化物固体电解质具有不可燃性、高力学强度(弹性模量>100 GPa)、宽电化学稳定窗口(>5 V vs. Li^+/Li)及较高的离子电导率(~10^{-3} S cm^{-1})等优势, 然而, 其刚性陶瓷特性导致氧化物/电极界面阻抗极高(>10^3 Ω cm^2), 且与现有液态电池生产工艺存在根本性不兼容[71]. 氧化物固体电解质LLZO需在1250~1300℃下烧结12~24 h以实现致密化(相对密度>95%), 导致能耗成本激增及良率低下[72]. 并且, 为降低体相电阻, 氧化物电解质需制成<20 μm的薄膜, 但其脆

表 1 主要固体电解质体系的特性对比[a)]

Table 1 Comparison of different solid electrolytes

类型	氧化物[71~73]	硫化物[74~79]	聚合物[63,66,67]
室温离子电导率(S cm^{-1})	~10^{-3}	~10^{-2}(块体)	~10^{-3}
电化学窗口(V vs. Li^+/Li)	>5	<3	~5
界面问题	高界面阻抗、应力集中	须施加>10 MPa级外力	较轻微
空气稳定性	表面形成Li_2CO_3	材料分解, 释放H_2S	在空气中稳定
安全性	不可燃	可燃	阻燃
原材料成本	昂贵的稀有金属元素	高	低
可加工性	须高温烧结, 材料坚硬、易碎, 难加工	需惰性环境, 加工成本高	易加工

a) 工艺兼容性评价基于当前产业化成熟度, 硫化物干法电极、氧化物溅射沉积等新兴工艺正加速发展

性(K_{IC}为1.25 MPa $m^{1/2}$)导致加工过程中破损率>30%, 且需依赖原子层沉积(ALD)或磁控溅射等昂贵工艺[73]. 此外, LLZO需掺杂Ta、Al、Nb等元素(如$Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$)以稳定立方相, 而La、Zr等稀土元素价格波动剧烈(高纯度La_2O_3为15~19元/kg), 叠加Ta_2O_5(>1500元/kg)的高成本, 使电解质材料成本远超液体电解质[73]. 因此, 一些早期选择氧化物路线的企业被迫转型采用氧化物和电解液的固液混合模式. 固液混合模式虽可降低界面阻抗, 但无法规避液体电解质易燃性(闪点<40 ℃)及锂枝晶穿透风险, 且工艺复杂度导致良品率低, 成本高居不下[74].

硫化物电解质块体材料具有高的离子电导率(~10^{-2} S cm^{-1}), 可与商业液体电解质相媲美[75]. 然而, 在实际应用中, 硫化物电解质通常需要制成一定厚度(如50 μm)的厚膜. 由于晶界缺陷和孔隙率的增加, 厚膜的实际离子电导率会显著下降至~10^{-3} S cm^{-1} [76]. 硫化物的延展性良好, 使其具有可接受的加工性和较好的界面接触, 但硫化物固态电池需施加>10 MPa外部堆叠压力以维持电极/电解质接触, 长期循环中压力松弛导致界面分层与阻抗增长[77]. 而且, 硫化物的电化学稳定性较差, 其电化学稳定窗口仅为<3 V vs. Li^+/Li, 与高电压正极(如NCM811)直接接触时, 硫化物发生不可逆氧化(生成Li_2S、P_2S_5), 加速容量衰减[78]. 此外, 硫化物固态电池的生产工艺与现有的液态电池工艺不兼容, 导致前期投入成本高昂. 原材料和制备成本也较高, 硫化物固体电解质中含有Ge等元素, 不仅稀缺且地缘政治敏感, 使得采购和生产计划更加复杂. 当前硫化物固体电解质中仅Li_2S的成本就已超过4600元 kg^{-1}, 占硫化物电解质成本的近80%[79], 而商业化液体电解质总成本不超过100元/kg, 成本差异巨大. 产业链不成熟和日本的专利壁垒也是硫化物路线面临的重大挑战. 更尖锐的问题是, 硫化物可燃, 且空气稳定性不佳, 一旦暴露在环境条件下, 会发生水解, 释放有毒的H_2S气体, 即使是痕量水也会引发可测量的排气, 对工人的安全造成重大风险, 同时也极大地降低其离子导电率[80], 在工业环境中, 需要露点低于−60 ℃的干燥房, 其运行成本比当前露点约−40 ℃的锂离子电池制造车间要昂贵得多. 因此, 硫化物基固态电池在材料合成、极片生产和电池组装的所有阶段(包括粉末混合、压延、层堆叠, 甚至电池密封)都必须在干燥房或惰性气氛手套箱中进行. 这不仅对生产环境提出了极高要求, 也显著增加了生产成本与安全风险.

在2025年2月15日举行的“中国全固态电池创新发展高峰论坛”上, 比亚迪锂电池有限公司发布了关于硫化物固态电池安全特性的重要研究成果. 研究表明, 硫化物基固态电池存在固有热失控风险, 在极端工况下会发生不可逆的热失控现象, 且热失控具有过程剧烈、温度高、速度快、超压大的特点. 该研究为全固态电池技术路线选择提供了重要的安全评估依据, 建议产业界在追求高能量密度的同时, 必须建立多维度的热管理解决方案[81]. 值得注意的是, 尽管全球产业界(包括日本丰田汽车公司、美国Solid Power公司及中国宁德时代新能源科技股份有限公司等)已累计投入超过50亿美元研发资金, 并在硫化物固体电解质合成工艺、界面改性技术等领域取得了阶段性突破, 但受制于硫化物材料固有的化学不稳定性, 产业化进程仍面临重大技术障碍. 基于对材料体系成熟度、生产工艺兼容性及安全验证周期的综合分析, 预估硫化物固态电池的规模化量产时间节点将延迟至2030年后.

法国Bolloré集团在聚合物基固态电池领域进行了早期商业化探索, 其2011年搭载PEO基固态电池的Blue Car车型(运行温度需维持60~80 ℃)累计装车约2900辆.

尽管这一尝试未能取得最终的成功，但它也从侧面证明了聚合物技术路线实现量产是可行的. 然而, 该技术路线因电解质电化学窗口较窄(<3.8 V vs. Li/Li)导致电池能量密度受限(<100 Wh kg^{-1}), 且高温运行需求引发多起车辆热失控事故[85]. 尽管Bolloré验证了聚合物固态电池的量产可行性，但其商业化进程因上述技术缺陷于2023年终止运营. 这一早期实践为后续技术迭代提供了关键经验[86]. 当前新型聚合物电解质研究聚焦于复合改性: 例如引入LiTFSI/LiFSI双盐体系可将室温离子电导率提升至10^{-3} S cm^{-1}，而添加LLZO纳米填料可拓宽电化学窗口至4.8 V. 经过多年技术攻关, 本课题组开发了性能优异的聚合物固体电解质，其30℃离子电导率为~2.95×10^{-3} S cm^{-1}，在−40℃也具有可观的离子电导率(2.7×10^{-4} S cm^{-1}，图4(a))[82]，且锂离子迁移数高达0.80(图4(b))[67]. Hu等人[83]报道了一种新颖的同步静电纺丝/静电喷雾方法，制备了具有连续界面的薄膜超离子导体, 在25℃可实现1.16 mS cm^{-1}的高离子电导率. 而且, 聚合物固体电解质具有强抗氧化性和抗还原性, 线性扫描伏安法(LSV)测得电化学稳定窗口扩展至0~5.2 V(图4(c))[84], 可适配富锂锰基、高镍三元等高电压正极、金属锂负极和硅基负极. Tang等人[87]应用多氟化交联剂来增强聚合物固体电解质的抗氧化性，多氟化交联的聚合物固体电解质表现出宽电化学窗口, 适用于截止电压为4.5 V或更高的长循环锂金属电池. 此外，聚合物固体电解质具有极佳的成膜性、优异的可加工性, 厚度和一致性容易控制(图4(d), (e)), 非常有利于实现规模化制备[88]. 更重要的是, 聚合物电解质具有自愈性, 可以自行修复本体和界面缺陷, 有效阻止锂枝晶的形成，且具有高度阻燃性，无液体挥发和泄露, 更安全[65]. 因此, 聚合物基固态电池在界面工程和工艺兼容性方面展现独特价值，是固态电池多元化发展的重要组成.

3 聚合物基固态电池的产业化

在全球范围内，各国政府正积极致力于新能源技术的推进，旨在达成可持续发展的目标并有效应对气候变化带来的挑战. 中国通过诸如《新能源汽车产业发展规划(2021–2035年)》及《超越传统的电池体系重大研究计划》等战略规划，将固态电池列为新能源汽车产业的核心发展领域，并着重指出加快这一领域研

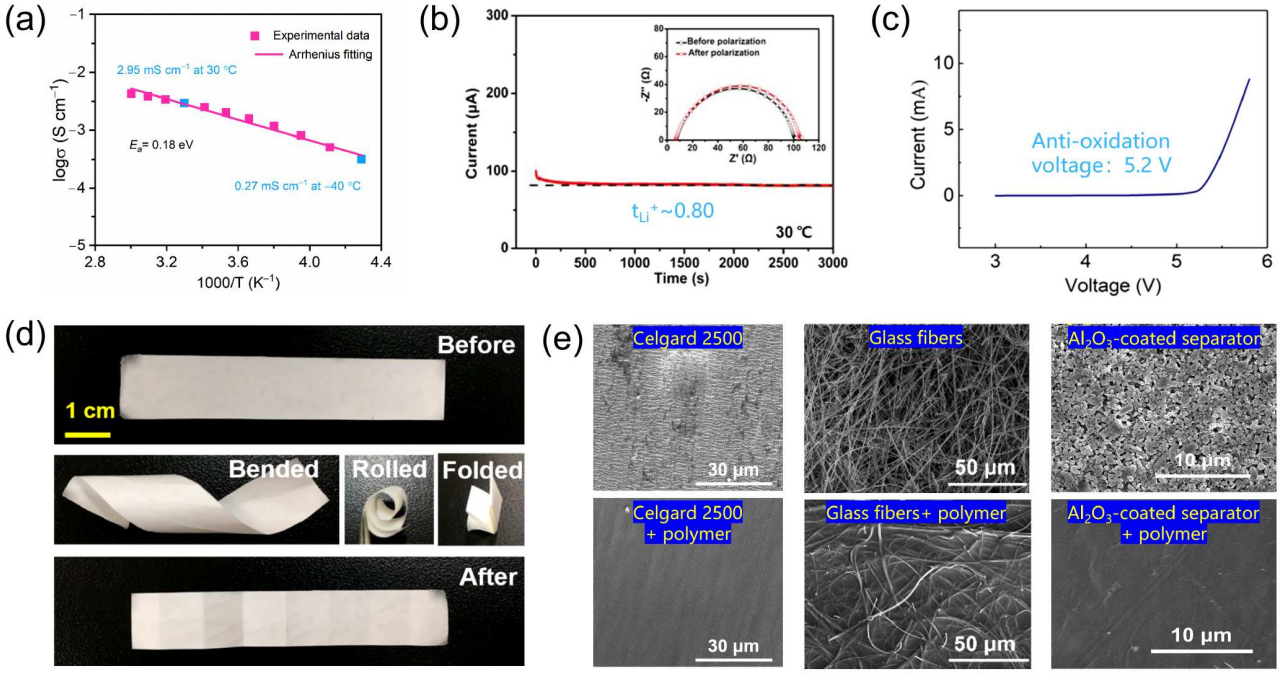


图 4 (网络版彩色)聚合物固体电解质的性能. (a) Logσ-1000/T曲线及对应的阿伦尼乌斯拟合结果[82]. (b) 直流极化曲线[67]. (c) 3~6 V的LSV曲线[83]. (d) 聚合物膜的数码照片[84]. (e) 不同隔膜在与聚合物复合前后的SEM图片[84]

Figure 4 (Color online) Properties of polymer solid electrolytes. (a) Logσ-1000/T curve and the corresponding Arrhenius fitting result[82]. (b) DC polarization curve[67]. (c) LSV curve in the 3–6 V range[83]. (d) Digital photos of polymer membranes[84]. (e) SEM images of different separators before and after being composited with polymer electrolytes[84]

究与商业化的必要性, 清晰设定了提升动力电池能量密度的目标. 与此同时, 日本推出了《2050碳中和绿色增长战略》及《蓄电池产业战略》, 旨在通过技术创新和产业结构的调整, 达成碳中和愿景, 并加速蓄电池技术的革新. 韩国则凭借《2030二次电池产业发展战略》, 力求在全球二次电池市场中占据更有利的竞争地位. 欧盟方面, 通过《欧盟地平线2020计划》《电池2030+》以及《欧盟共同利益(IPCEI)电池重要项目》等一系列政策举措, 明确表达了对电池技术创新及产业发展的高度重视. 而美国则通过发布《国家锂电发展蓝图2021–2030》及联邦先进电池联合会的资金投入, 展现了对固态电池技术研发的坚定决心. 这一系列政策措施极大地激发固态电池行业的蓬勃活力与发展潜力[88~91].

3.1 固态电池三大技术路线的竞争与突破

固态电池技术的发展目前主要围绕三大技术路线展开: 氧化物、硫化物和聚合物. 氧化物电解质, 如锂磷氧氮(LiPON)和锆酸镧锂(LLZO)、磷酸锂铝钛(LATP)、钛酸镧锂(LLTO)等, 以其高热稳定性和良好的力学性能受到关注[77]. 硫化物电解质, 如硫代-锂超离子导体(Thio-LISICON)、锂锗磷硫(LiGPS)、锂锡磷硫(LiSnPS)、锂硅磷硫(LiSiPS)等, 因其优异的离子电导率而著称[78]. 聚合物电解质, 如PEO、PVDF、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等, 因其良好的加工性能、成本效益以及与现有湿法工艺的兼容性, 是产业化探索的重要方向之一[90,91].

当前全球固态电池研发呈现多极化竞争格局, 中国、日本、韩国、美国及欧盟等主要经济体都在积极推进固态电池的产业化. 其中: 在氧化物固态电池领域, 以Quantum Scape为代表的企业通过LLZO石榴石型电解质的界面改性(atomic layer deposition, ALD技术), 实现了能量密度≥ 300 Wh kg^{-1}(C/5)和45℃下12.2 min内完成10%~80%的快速充电[88]; 在硫化物固态电池领域, 宁德时代基于$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)衍生物开发出离子电导率>12 mS cm^{-1}(25℃)的硫银锗矿型电解质, 配合三维锂金属负极架构, 使电池在5 C倍率下仍保持>95%的库仑效率[90]; 在聚合物固态电池领域, 武汉固态电池企业基于功能化动态单体辅助策略, 通过原位引发TXE拓扑聚合优化, 成功实现了–40℃下>2×10^{-4} S cm^{-1}的离子电导率, 并通过原位聚合技术解决了电极/电解质界面阻抗过大的难题[67].

3.2 聚合物基固态电池的产业化进展

固态电池技术正逐步从实验室走向市场. 法国Bolloré集团率先在聚合物基固态锂离子电池领域取得了规模化生产技术的突破, 但其能量密度仅为100 Wh kg^{-1}. 在室温下, 该聚合物电解质的性能不理想, 通常需要用200 W的加热器将其加热至60~80℃, 以改善其离子导电性[88]. 这种做法不仅增加了能耗, 也对电池包的设计提出了更高的要求. 此外, 电池的安全性仍然是一个需要进一步研究和解决的问题. 由于功率密度较低, Bolloré的电池需要与双电层电容器结合使用, 以满足高性能应用的需求. 尽管Bolloré的产品为固态电池技术的发展提供了宝贵的经验, 但其商业化潜力受到限制, 更多地被视为固态电池技术发展过程中的一个前期探索.

近年来, 国内在聚合物基固态电池产业化方面展现出了显著的进展. 例如, 由中国科学院青岛生物能源研究所崔光磊研究员牵头研制的高性能聚合物基固态锂离子电池在马里亚纳海沟完成深海测试, 能量密度超过300 Wh kg^{-1}, 在全海深极端条件下, 实现了能源系统的成功应用, 达到了国际领先水平.

国内企业在固态电池领域也取得了技术突破, 并积极布局产业化进程. 武汉固态电池企业针对新能源汽车动力电池的里程焦虑问题, 开发了一种采用$LiNi_{6.8}Co_{0.97}Mn_{2.23}O_2$作为正极材料, 石墨(Gr)为负极的快充型聚合物基固态锂电池, 具有260 Wh kg^{-1}的能量密度. 该电池最大充电倍率达到4.0 C, 相比于0.2 C倍率容量保持率在95%以上(图5(a)), 且在3500个充放电循环后容量保持率仍达到77.2%(图5(b)), 显示了优异的快充性能和循环稳定性. 当使用NCM811正极和硅碳负极(40%Si)时, 电芯能量密度可提高至320 Wh kg^{-1}; 当使用NCM811正极和锂金属负极时, 电芯能量密度可提高至450 Wh kg^{-1}, 为新能源汽车提供了更高效、更可靠的动力解决方案. 面向消费电子应用的聚合物基固态锂电池同样表现优异, 采用$LiMnO_2$和$LiCoO_2$复合正极与Gr负极的电池, 在–40℃极端低温下容量保持率为55.6%(图5(c)), 100℃高温下经1 C循环150次后容量保持率达89.5%, 并在20 C高倍率放电时保持52%的容量(图5(d)). 在安全性方面, 该固态电池体系通过了多项严苛测试. 针刺测试中, NCM613||Gr电池遭受12 mm钢针单针针刺(图5(e)), 仅升温至50℃, 未出现冒烟或着火现象, 显示出极高的安全性. 此外, 固态电池的拆解图片证实其内部无液体电解质(图5(f)). 在严苛的枪击

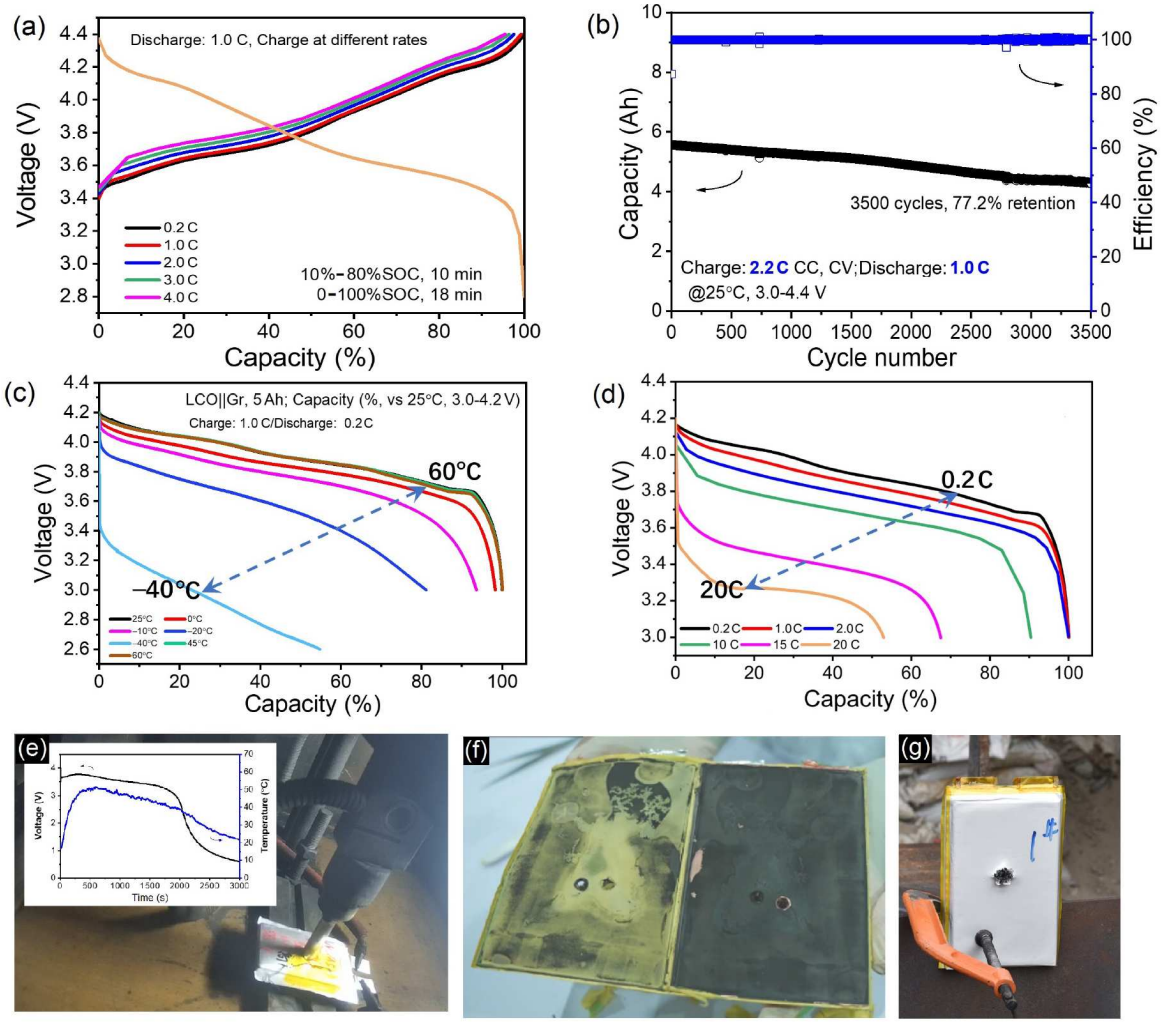


图 5 (网络版彩色)聚合物基固态锂离子电池的性能. (a) $LiNi_{6.8}Co_{0.97}Mn_{2.23}O_2$||Gr电池在0.2~4 C倍率下充电的容量-电压曲线, 在4 C倍率充电时容量保持率为0.2 C时的95.52%. (b) $LiNi_{6.8}Co_{0.97}Mn_{2.23}O_2$||Gr电池室温下的长期循环性能, 在循环3500周后的容量保持率为77.2%. (c) $LiMnO_2$+$LiCoO_2$||Gr电池在–40~60℃的容量-电压曲线. (d) $LiMnO_2$+$LiCoO_2$||Gr电池在0.2~20 C倍率下放电的容量-电压曲线. (e) NCM613||Gr固态电池12 mm钢针单针针刺测试. (f) 固态电池内部展开图. (g) 固态电池枪击测试样品正面图

Figure 5 (Color online) Performances of polymer-based solid-state lithium-ion batteries. (a) Capacity-voltage profiles of $LiNi_{6.8}Co_{0.97}Mn_{2.23}O_2$||Gr batteries charged at various rates ranging from 0.2 to 4 C, with the capacity retention at 4 C being 95.52% of that at 0.2 C. (b) Long-term cycling performance of $LiNi_{6.8}Co_{0.97}Mn_{2.23}O_2$||Gr batteries at room temperature, after 3500 cycles the capacity retention is 77.2%. (c) Capacity-voltage profiles of $LiMnO_2$+$LiCoO_2$||Gr batteries at temperatures ranging from –40 to 60℃. (d) Capacity-voltage profiles of $LiMnO_2$+$LiCoO_2$||Gr batteries discharged at various rates ranging from 0.2 to 20 C. (e) Single nail (12 mm in diameter) penetration test of NCM613||Gr solid-state battery. (f) Internal layout view of a solid-state battery. (g) Front view of ballistic impact test sample of solid-state battery

测试(承受5.8 mm普通弹射击)后, 电池样品保持稳定, 无冒烟、起火或爆炸(图5(g)).

目前, 全球范围内的研究机构和公司都在固态电池技术领域进行着不懈的努力, 共同推动着这一颠覆性技术的进步. 预计到2030年, 固态电池市场规模将超过10万亿元, 其中新能源汽车领域将占据54.3%的市场份额, 储能电站17%, 消费电子产品28.7%, 这表明固态电池技术具有巨大的市场潜力和发展前景.

4 对固态电池若干关键概念的探讨

4.1 固态电池具有更高的能量密度?

固态电池常被认为具有高能量密度的优势, 但这种观点实际上并不准确. 在搭载相同正负极材料时, 由于固体电解质比重较高, 固态电池的能量密度往往不及液态电池[92]. 下面以正极为NCM811、负极为Gr的电芯为例进行分析(正极载量>25 mg cm^{-2}, 活性材料质

量占比达60%, 负极厚度为10 μm, 质量占比小于1%, 电芯尺寸为90×100 mm^2, 叠片结构包含正极25层、负极26层). 假设使用10 μm厚的电解质, 且E/C比(电解质与电池容量的比率)为1 g Ah^{-1}的情况下, 并考虑到隔膜、集流体和封装材料等的质量为20%, 不同类型电解质的电池能量密度表现出显著差异: 采用液体电解质(如$LiPF_6$+EC+EMC比重为1.1 g cm^{-1})、氧化物电解质(如LLZO比重为3.25 g cm^{-1})、硫化物电解质(如Li_6PS_5Cl比重为1.64 g cm^{-1})和聚合物电解质(如聚丙烯酸酯类比重为1.3 g cm^{-1})电芯的能量密度分别计算为370、125、248和313 Wh kg^{-1}, 这些基于理想情况的计算结果并不代表真实的能量密度, 只体现能量密度的相对大小, 由于固体电解质比重较高, 其能量密度普遍有所降低. 然而, 由于聚合物电解质与液体电解质的比重最为接近, 聚合物电解质电池的能量密度降低幅度相对较小. 特别是对于氧化物电解质如LLZO, 其比重较大, 成膜困难, 厚度通常需要50 μm以上, 难以减薄至10 μm, 这导致能量密度进一步的降低[93]. 此外, 固体电解质的导电性相对较差, 为了保证电导率需求, 所需的电解质含量更多, 因此E/C比可能会超过1 g Ah^{-1}, 这同样会导致电芯能量密度的降低[94].

固态电池提升能量密度的有效策略是采用新型的正负极材料[95]. 例如, 使用超薄的锂金属负极(10 μm)替代Gr负极, 以及使用高电压富锂锰基正极替代三元正极材料, 可以显著提高电池的能量密度. 采用聚丙烯酸类聚合物电解质, 将电解质层厚度降至15 μm以下, 控制E/C比为1 g Ah^{-1}, 采用上述方法计算得到的能量密度可达到700 Wh kg^{-1}, 显著高于使用NCM811和Gr的液态电池的能量密度[96].

因此, 在相同正负极体系下, 固态电池的能量密度通常低于液态电池, 但采用高电压正极和高容量负极(如高镍三元正极或富锂锰基正极+金属锂负极)可突破能量密度瓶颈, 实现更高性能.

4.2 固态电池具有更长的循环寿命?

固态电池的循环寿命面临多重挑战, 使其难以超越传统液态体系. 氧化物固体电解质因其固有的脆性导致电极与电解质界面在反复充放电中易产生应力积累, 引发微观裂缝甚至界面剥离, 这种机械损伤会持续恶化离子传输路径, 加速活性材料与电解质的隔离, 最终表现为容量骤降与循环寿命缩短[97]. 硫化物电解质的化学敏感性问题在长周期运行中暴露无遗, 例如正极界面处硫化物易被高电压氧化分解, 会形成阻抗层阻碍锂离子扩散, 而负极侧硫化物与金属锂的持续反应更会消耗电解质并引发孔隙率上升, 导致电池整体性能呈现指数级衰退[98]. 聚合物电解质虽能通过柔性特质缓解界面接触问题, 但其热稳定性与电化学窗口的局限性在循环中尤为致命, 高温下聚合物链段运动加剧虽提升离子电导率, 却同步削弱力学强度, 使得锂枝晶更易穿透电解质层引发短路, 而低氧化电位特性则导致正极界面持续发生链段断裂与氧化副产物堆积, 这种双重退化机制使电池容量在数百次循环后即显著跳水[99]. 需特别指出, 在硫基或碘基电池体系(如Li-S、Li-I_2电池)中, 聚合物电解质对多硫化物(S^{2-}、S_2^{2-}、Li_2S_x等)和多碘化物(I^-、I_3^-等)仍存在溶解现象[100]. 例如, 多硫化物会与PEO基体中的醚氧基团(C-O-C)形成Lewis酸碱配位, 不仅加速其扩散, 而且会塑化电解质基体, 使其聚合物电解质机械模量下降, 大幅削弱枝晶阻挡能力[101]. 此外溶解性多硫化锂的迁移会引发独特的容量衰减机制: 其会在充放电过程中发生化学穿梭, 与锂金属负极反应生成绝缘性Li_2S/Li_2S_2沉积层(厚度>2 μm), 不仅消耗活性物质, 更导致界面阻抗指数级增长[102~104]; 同时, 迁移至正极侧的多硫化物在高电压下重组为长链多硫化物(如Li_2S_8), 破坏正极导电网络并引发相分离[105,106]. 针对多硫化物溶解、穿梭及其导致的缓慢氧化还原动力学等关键挑战, Song等人[107]提出了一种动态迁移-拉拽策略. 该策略通过设计含有硼酸酯动态共价键和极性侧链的凝胶聚合物电解质(BE-GPE), 动态重构Li^+的溶剂化结构. 理论计算和实验结果表明, BE-GPE显著降低了Li^+的去溶剂化能垒, 同时其配体基团在动态共价键迁移的辅助下能够从溶剂化壳层中被有效拉出, 从而加速多硫化物的氧化还原动力学并抑制其不利迁移. 这种优化的电荷转移动力学有效缓解了穿梭效应和界面副反应问题. 相比之下, 液体电解质凭借流动特性可动态修复电极体积变化导致的界面缺陷, 其溶剂化锂离子传输机制也能缓冲局部电流密度波动, 从而在数千次循环中维持相对稳定的界面化学环境[108]. 固态电池在界面动态调节能力的缺失与材料本征缺陷的叠加效应, 使其循环寿命难以突破液态体系构筑的性能天花板[108].

4.3 固态电池具有更快的充/放电速率?

固态电池的快充性能常被寄予厚望, 但其实际表现受限于离子电导率和界面行为, 难以超越液态电池.

氧化物固体电解质虽具有较高的室温离子电导率(~10^{-3} S cm^{-1})，但其刚性界面和高界面阻抗限制了锂离子传输动力学，导致高倍率下极化加剧，难以实现高效快充[109]. 硫化物固体电解质的离子电导率(~10^{-2} S cm^{-1})接近液体电解质水平，理论上具备快充潜力，但其与正负极的界面稳定性问题(如H_2S生成)在高电流密度下尤为突出, 不仅影响循环寿命, 还可能引发安全隐患[110]. 聚合物固体电解质的柔韧性虽有助于界面接触, 但高温下力学强度下降, 难以在高倍率下维持稳定性能[111].

4.4 固体电解质能抑制锂枝晶的生长?

固态电池常被认为能够通过固体电解质的高力学强度抑制锂枝晶生长，但这一观点需结合不同电解质体系的特性谨慎审视. 产生锂枝晶的关键因素包括电解质的临界电流密度(CCD)和电解质的机械模量等. 有观点认为，当电解质的杨氏模量大于锂金属的六倍(~6 GPa)时，能通过机械阻挡有效抑制枝晶生长[112]. 然而, 在实际电池运行中, 临界电流密度的高低直接影响枝晶的形成: 当电流密度超过CCD时, 锂离子的沉积速率超过其扩散速率，导致局部锂离子浓度梯度增大, 从而诱发枝晶生长[113]. 氧化物固体电解质(如LLZO)虽具有高机械模量(~150 GPa)，远高于锂金属，理论上可通过物理阻挡抑制锂枝晶的扩展，但其脆性特征和界面接触问题易导致局部应力集中，反而可能加速枝晶穿透, 并且在高电流密度下, 局部电场集中和界面阻抗的不均匀分布仍会导致枝晶的优先形成和扩展. 此外, 高温烧结工艺引入的晶界和微孔洞会削弱电解质的均匀性, 导致局部电流密度分布不均, 进一步加剧锂枝晶的生长风险[114]. 这与忆阻器中导电细丝受局部电场驱动的形成机理有相似之处[115]: 在局部电场集中区域, 离子迁移速率显著增加，导致离子优先沉积并形成枝晶通道. 因此, 氧化物电解质在实际应用中无法抑制锂枝晶的生长.

硫化物固体电解质(如LPSCl)因软质特性可实现紧密的电极-电解质界面接触，但其较低的机械模量(~20 GPa)难以有效抵抗锂沉积压力，高电流密度下枝晶仍可能穿透电解质层[116]. 此外，硫化物与锂金属的化学兼容性问题(如界面分解)会进一步加剧界面阻抗和局部电流密度分布不均，导致枝晶生长的热力学驱动力增强[117].

聚合物固体电解质(如PEO基体系)凭借柔韧性优化了界面适配性，但室温下的低离子电导率迫使电池在较高温度下运行，而升高的温度会显著降低聚合物的力学强度，使其难以在高能量密度场景下抑制枝晶扩展[118].

总体而言，固体电解质对锂枝晶的抑制能力受限于材料本征缺陷(力学强度、界面稳定性)和工艺成熟度, 目前尚未形成普适性解决方案. 固态电池的安全性优势更多体现在降低可燃性风险，而非彻底消除枝晶问题.

4.5 固态电池的发展是否遵循从液态到半固态再到全固态的发展路线?

当前一些观点认为电池的发展应遵循从液态到半固态再到全固态的发展路线，但这种观点存在逻辑上的误区. 电池技术的发展目标是实现高性能, 而非单纯追求固态化. 液态、半固态和全固态电池都是实现高性能电池的手段, 而非最终目的. 如果通过液态电池技术改进能够获得高性能电池，那么进一步发展半固态和全固态电池的必要性就值得商榷. 同样, 如果半固态技术已经能够提供高性能电池，那么全固态电池的额外研发可能就不再必要. 因此, 学术界、产业界和政府需要重新审视电池技术发展的方向，避免将手段误认为目的，而应专注于通过不同技术手段实现高性能电池的目标.

与液态电池相比，固态电池的真正优势在于高安全性和宽工作温域. 氧化物电解质由于其不可燃的特性, 提供了较高的安全性[119]. 相比之下, 硫化物电解质虽然具有较好的离子导电性，但其可燃性导致安全性有所降低[120]. 例如，Yersak等人的研究证实[121]，硫化物电解质(如LPSCl)在热滥用条件下(>150 ℃)会分解并释放出可燃性硫蒸气, 接触空气后可被点燃, 伴随明亮的火焰(常观察到蓝紫色)和可能的炽热颗粒喷射, 接着材料表面形成灰化产物. 这些灰分中包含氧化产物(如Li_3PO_4、Li_2SO_4等), 说明此过程是一个强氧化反应. 该特性使其本质区别于不可燃氧化物(如LLZO)及阻燃聚合物电解质. 聚合物电解质通常具有阻燃特性, 这也保证了电池的安全性[121]. 此外，固体电解质在宽温域工作方面具有明显优势. 液体电解质在高温时会挥发, 在低温时会凝固，而固体电解质在较宽的温度范围内都能保持稳定. 由于固体电解质的离子电导率不如液体电解质, 固态电池在宽温域工作方面也存在挑战, 目前低温工作的固态电池通常都是低载量低倍率的[107]. 因

此, 固态电池的优势需要在更全面和深入的研究基础上进行评估.

总而言之, 电池技术发展应聚焦高性能目标而非固态化进程, 固态电池的核心优势在于高安全性(氧化物/聚合物电解质不可燃)与宽温域适应性, 但需突破离子电导率瓶颈并平衡材料特性(如硫化物可燃), 通过多技术路径协同优化而非单一形态迭代实现突破.

4.6 高校和研究机构的电池研究与企业的电池研发的差别是什么?

在2024年9月1日于意大利帕多瓦召开的International Symposium on Beyond Li-Ion Batteries 2024会议上, 锂离子电池技术的奠基人之一、2019年诺贝尔化学奖得主斯坦利 惠廷厄姆(Stanley Whittingham)教授发表了重要观点: “In the past, the West are leaders in ‘innovation for publishing’ and ‘innovation to patent’; in the future, more emphasis should be on manufacturing, sustainability, and safety.” 这一言论深刻揭示了当前欧美在电池研究领域的现状: 学术界过于侧重论文发表与专利申请, 而在实际应用和产业化层面投入不足. 值得注意的是, 类似的问题在中国同样存在.

在高校与研究机构, 电池研究高度强调创新(innovation), 但往往停留在理论探索, 缺乏与产业实践的紧密结合. 而在企业端, 电池研发则更侧重高良率、高一致性和低成本, 以确保产品的市场竞争力. 高校和研究机构的电池研究与企业以量产为目的的电池研发存在目标、方法、评判标准等多个方面的差异, 主要体现在以下几点.

(1) 研究目标不同. 高校和研究机构: 主要关注创新和科学突破, 探索新材料、新体系和新机理.例如, 开发超高能量密度的新型电池、固态电池、锂空气电池等, 推动未来技术的发展. 企业研发: 重点在于量产可行性和商业化, 目标是提高电池的安全性、可靠性、成本效益, 满足市场需求. 例如, 电池在实际应用场景中的关键性能, 提高循环寿命、降低制造成本等.

(2) 实验环境与规模不同. 高校和研究机构: 实验通常在小试或实验室环境进行, 样品规模一般在毫克级或小电芯级别, 不考虑大规模制造的可行性. 企业研发: 实验需要考虑工艺可行性, 一般从实验室小试、中试逐步放大到量产, 关注设备适配性、生产工艺稳定性等因素. 例如, 实验室可以使用昂贵的高纯度材料, 但工业生产中必须考虑材料供应链和成本控制.

(3) 评判标准不同. 高校和研究机构: 评价标准以论文发表、专利申请为主, 关注新技术的理论可行性、电化学机理和材料特性, 强调创新性. 企业研发: 评价标准以实际性能、生产成本、可靠性为主, 例如, 安全性、循环寿命、制造成本等.

(4) 挑战与瓶颈不同. 高校和研究机构: 主要挑战在于突破科学原理, 例如找到新材料、新机理, 但往往缺乏工程化验证, 很多实验室成果无法直接应用于工业生产. 企业研发: 主要挑战在于工程化和量产难题, 例如, 如何在大规模生产中保持产品一致性、如何降低制造成本、如何提高产品良率等.

高校和研究机构在电池研究方面偏向基础创新, 为未来技术发展奠定基础; 企业则更关注现实可行性, 确保产品能大规模量产并推向市场. 两者的结合, 即让高校的创新研究更多地与产业需求对接, 或让企业给予更多基础研究支持, 将是未来电池技术突破的重要方向. 因此, 如何在学术创新与产业应用之间建立更紧密的连接, 打通技术从实验室到产业的“最后一公里”, 将成为未来电池行业发展的关键.

例如, 三星银基固态电池[122]凭借银-碳(Ag-C)复合负极等创新技术实现了高达900 Wh L^{-1}的能量密度, 为电动汽车领域带来了新机遇. 三星SDI计划于2027年前启动量产, 但目前仍面临制造良率、一致性控制等产业化挑战, 例如Ag-C层的沉积技术缺陷率高达30%, 需先进激光退火工艺提升一致性. 尽管三星在技术上取得了突破, 但在实际量产中仍面临诸多工程瓶颈, 突显了学术研究与产业应用之间的巨大鸿沟. 学术界的研究团队更了解学科前沿, 但研究者通常关注于发表高影响因子的论文, 这导致研究与实际应用之间的脱节. 相比之下, 产业化团队通常由具有多年实际工作经验的工程师组成, 他们能够解决实际问题, 但可能缺乏对行业全局的把握. 因此, 实现产学研的结合, 让两个团队取长补短, 是推动电池技术发展的关键.

5 结论与展望

聚合物基固态电池是多元化固态电池技术中具有独特产业化价值的技术路线, 需通过原位聚合与干法电极等跨技术协同实现突破. 目前, 国内已具备了部分聚合物基固态电池的生产能力. 为了推动其产业化进程, 聚合物材料体系的开发和聚合物固化工艺的优化等成为关键. 为此, 需要在以下几个方面深入开展研究, 以加速聚合物基固态电池在产业化应用中的落地.

(1) 创新材料体系: 开发具有新型官能团或拓扑结构、区别于常规不饱和单体(如丙烯酸酯)和环状单体(如PEO)的创新单体体系. 这些单体既可以作为可聚合单体, 也可以作为成膜功能添加剂, 从而消除在聚合不充分条件下由残留单体引起的副作用. 开发包含多种功能性官能团(如氟、氰基、硅氧烷等)的单体共聚体系, 以协同优化聚合物电解质的综合性能. 例如, 含氟官能团衍生富氟界面以减缓界面副反应, 腈基可抑制过渡金属溶出并抑制电解质氧化, 含Si-O键的单体与HF反应形成稳定的Si-F键以减少HF对正极的腐蚀.

(2) 揭示电池失效机制: 电池失效机制的研究需进一步深化, 这包括探索固态电池在充放电循环中可能发生的各种失效模式, 如内部短路、电解质分解、电极材料退化等, 并揭示这些失效模式的根本原因. 开发并使用更先进无损表征手段, 例如原位固态核磁技术, 原位冷冻电子显微镜技术, 原位电化学阻抗谱弛豫时间分布技术, 以构建更为准确的电池失效预测模型, 为优化电池设计和提升电池性能提供科学依据. 尽管固态电池安全性优于液态体系, 但实际滥用测试数据仍显不足, 亟需建立跨尺度安全评价体系.

(3) 建立电解质性质和电池性能之间的精确关联: 利用人工智能和机器学习技术, 建立电解质材料的性质和电池电化学性能预测模型. 通过输入材料的化学组成、结构等参数, 模型能够预测其离子电导率、电化学窗口、热稳定性等关键性能. 基于这些预测结果, 研究人员可以更快地筛选出具有优异性能的电解质材料, 从而加速新材料的研发进程.

(4) 聚合物基固态电池生产工艺优化: 固态电池的工艺创新在实现大规模生产中至关重要, 包括精确控制聚合过程中的温度、压力和反应时间对固化程度的影响, 确定聚合与化成的最佳顺序以减少聚合反应带来副产物(气体、可溶性物质和固体)对电池性能的不利影响. 固化工艺的优化是原位固化技术规模化生产固态电池一致性的必要保证.

参考文献

1 Huo H, Janek J. Solid-state batteries: from ‘all-solid’ to ‘almost-solid’. Natl Sci Rev, 2023, 10: 89
2 Janek J, Zeier W G. Challenges in speeding up solid-state battery development. Nat Energy, 2023, 8: 230–240
3 Wang Z Y, Zhao C Z, Sun S, et al. Achieving high-energy and high-safety lithium metal batteries with high-voltage-stable solid electrolytes. Matter, 2023, 6: 1096–1124
4 Chen J, Wu J, Wang X, et al. Research progress and application prospect of solid-state electrolytes in commercial lithium-ion power batteries. Energy Storage Mater, 2021, 35: 70–87
5 Li C, Wang Z, He Z, et al. An advance review of solid-state battery: challenges, progress and prospects. Sustain Mater Technologies, 2021, 29: e00297
6 Lennartz P, Paren B A, Herzog-Arbeitman A, et al. Practical considerations for enabling Li|polymer electrolyte batteries. Joule, 2023, 7: 1471–1495
7 Zhou X, Zhou Y, Yu L, et al. Gel polymer electrolytes for rechargeable batteries toward wide-temperature applications. Chem Soc Rev, 2024, 53: 5291–5337
8 Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries. Nat Rev Mater, 2020, 5: 229–252
9 Fan L Z, He H, Nan C W. Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries. Nat Rev Mater, 2021, 6: 1003–1019
10 Xu L, Li J, Deng W, et al. Garnet solid electrolyte for advanced all-solid-state Li batteries. Adv Energy Mater, 2020, 11: 2000648
11 Song Z, Chen F, Martinez-Ibañez M, et al. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries. Nat Commun, 2023, 14: 4884
12 Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects. Chem, 2019, 5: 2326–2352
13 Han S, Wen P, Wang H, et al. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries. Nat Mater, 2023, 22: 1515–1522
14 Su Y, Rong X, Gao A, et al. Rational design of a topological polymeric solid electrolyte for high-performance all-solid-state alkali metal batteries. Nat Commun, 2022, 13: 4181
15 Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). Polymer, 1973, 14: 589
16 Berthier C, Gorecki W, Minier M, et al. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. Solid State Ion, 1983, 11: 91–95
17 Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells. J Appl Electrochem, 1975, 5: 63–69

18 Skaarup S. Mixed phase solid electrolytes. Solid State Ion, 1988, 28-30: 975–978
19 Li Z, Fu J, Guo X. How to commercialize solid-state batteries: a perspective from solid electrolytes. NSO, 2023, 2: 20220036
20 Zou S, Yang Y, Wang J, et al. *In situ* polymerization of solid-state polymer electrolytes for lithium metal batteries: a review. Energy Environ Sci, 2024, 17: 4426–4460
21 Yu J, Lin X, Liu J, et al. *In situ* fabricated quasi-solid polymer electrolyte for high-energy-density lithium metal battery capable of subzero operation. Adv Energy Mater, 2021, 12: 2102932
22 Huang S, Cui Z, Qiao L, et al. An *in-situ* polymerized solid polymer electrolyte enables excellent interfacial compatibility in lithium batteries. Electrochim Acta, 2019, 299: 820–827
23 Zhang S, Sun F, Du X, et al. *In situ*-polymerized lithium salt as a polymer electrolyte for high-safety lithium metal batteries. Energy Environ Sci, 2023, 16: 2591–2602
24 Wang A, Geng S, Zhao Z, et al. *In situ* cross-linked plastic crystal electrolytes for wide-temperature and high-energy-density lithium metal batteries. Adv Funct Mater, 2022, 32: 2201861
25 Gao Z, Bai Y, Fu H, et al. Interphase formed at $Li_{6.4}La_3Zr_{1.4}Ta_{0.6}O_{12}$/Li Interface enables cycle stability for solid-state batteries. Adv Funct Mater, 2022, 32: 2112113
26 Zhang Q, Zhou J, Cui P, et al. Thin film oxide solid electrolytes towards high energy density batteries: progress of preparation methods and interface optimization. J Mater Chem A, 2023, 11: 15122–15139
27 Ren D, Lu L, Hua R, et al. Challenges and opportunities of practical sulfide-based all-solid-state batteries. eTransportation, 2023, 18: 100272
28 Wang J C, Zhao L L, Zhang N, et al. Interfacial stability between sulfide solid electrolytes and lithium anodes: challenges, strategies and perspectives. Nano Energy, 2024, 123: 109361
29 Wu J, Zhang R, Fu Q, et al. Inorganic solid electrolytes for all-solid-state sodium batteries: fundamentals and strategies for battery optimization. Adv Funct Mater, 2020, 31: 2008165
30 Yu Z, Singh B, Yu Y, et al. Suppressing argyrodite oxidation by tuning the host structure for high-areal-capacity all-solid-state lithium–sulfur batteries. Nat Mater, 2025, 24: 1082–1090
31 Zhu H, Cao D. Understanding electrochemical reaction mechanisms of sulfur in all-solid-state batteries through operando and theoretical studies. Meet Abstr, 2024, MA2024-01: 492
32 Wang K, Liang Z, Weng S, et al. Surface engineering strategy enables 4.5 V sulfide-based all-solid-state batteries with high cathode loading and long cycle life. ACS Energy Lett, 2023, 8: 3450–3459
33 Rui X, Ren D, Liu X, et al. Distinct thermal runaway mechanisms of sulfide-based all-solid-state batteries. Energy Environ Sci, 2023, 16: 3552–3563
34 Qian L, Huang Y, Dean C, et al. Engineering stable decomposition products on cathode surfaces to enable high voltage all-solid-state batteries. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202413591
35 Wang K, Ren Q, Gu Z, et al. A cost-effective and humidity-tolerant chloride solid electrolyte for lithium batteries. Nat Commun, 2021, 12: 4410
36 Xu R, Wu Y, Dong Z, et al. Halide solid electrolytes in all-solid-state batteries: ion transport kinetics, failure mechanisms and improvement strategies. Nano Energy, 2024, 132: 110435
37 Dong B, Haworth A R, Yeandel S R, et al. Halogenation of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolytes: a combined solid-state NMR, computational and electrochemical study. J Mater Chem A, 2022, 10: 11172–11185
38 Ko G, Jeong S, Park S, et al. Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries. Energy Storage Mater, 2023, 60: 102840
39 Reinoso D M, Frechero M A. Strategies for rational design of polymer-based solid electrolytes for advanced lithium energy storage applications. Energy Storage Mater, 2022, 52: 430–464
40 Fu X, Zhong W. Biomaterials for high-energy lithium-based batteries: strategies, challenges, and perspectives. Adv Energy Mater, 2019, 9: 1901774
41 Zeng F, Sun Y, Hui B, et al. Three-dimensional porous alginate fiber membrane reinforced PEO-based solid polymer electrolyte for safe and high-performance lithium ion batteries. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 43805–43812
42 Guo K, Li S, Chen G, et al. One-pot synthesis of polyester-based linear and graft copolymers for solid polymer electrolytes. CCS Chem, 2022, 4: 3134–3149
43 Guo K, Li S, Shi Z, et al. One-step polymerizations enable facile construction and structural optimization of graft copolymer electrolytes. Macro Chem Phys, 2023, 224: 2300216
44 Zheng Y, Yao Y, Ou J, et al. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures. Chem Soc Rev, 2020, 49: 8790–8839
45 Vijayakumar V, Anothumakkool B, Kurungot S, et al. *In situ* polymerization process: an essential design tool for lithium polymer batteries.

Energy Environ Sci, 2021, 14: 2708–2788
46 Wang X, Zhai H, Qie B, et al. Rechargeable solid-state lithium metal batteries with vertically aligned ceramic nanoparticle/polymer composite electrolyte. Nano Energy, 2019, 60: 205–212
47 Costa C M, Lizundia E, Lanceros-Méndez S. Polymers for advanced lithium-ion batteries: state of the art and future needs on polymers for the different battery components. Prog Energy Combust Sci, 2020, 79: 100846
48 Chen L, Li Y, Li S P, et al. PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: from "ceramic-in-polymer" to "polymer-in-ceramic". Nano Energy, 2018, 46: 176–184
49 Zhang X, Cheng S, Fu C, et al. Advancements and challenges in organic–inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. Nano-Micro Lett, 2024, 17: 2
50 Li Z, Sha W X, Guo X. Three-dimensional garnet framework-reinforced solid composite electrolytes with high lithium-ion conductivity and excellent stability. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 26920–26927
51 Fu J, Li Z, Zhou X, et al. Ion transport in composite polymer electrolytes. Mater Adv, 2022, 3: 3809–3819
52 Zheng J, Hu Y Y. New insights into the compositional dependence of Li-ion transport in polymer–ceramic composite electrolytes. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 4113–4120
53 Zheng J, Tang M, Hu. Lithium ion pathway within $Li_7La_3Zr_2O_{12}$-polyethylene oxide composite electrolytes. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 12538–12542
54 Li Z, Huang H M, Zhu J K, et al. Ionic conduction in composite polymer electrolytes: case of PEO:Ga-LLZO composites. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 784–791
55 Li Z, Chen J, Fang Q, et al. Modulating electric double layers via polymer electric dipole effects to enhance stability in quasi-solid-state sodium metal batteries. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202505509
56 Zhou M, Liu R, Jia D, et al. Ultrathin yet robust single lithium-ion conducting quasi-solid-state polymer-brush electrolytes enable ultralong-life and dendrite-free lithium-metal batteries. Adv Mater, 2021, 33: 2100943
57 Lin Z, Guo X, Wang Z, et al. A wide-temperature superior ionic conductive polymer electrolyte for lithium metal battery. Nano Energy, 2020, 73: 104786
58 Xu S, Zhang K, Xu R, et al. Adaptive ion diffusion in a highly crystalline pure polymer for stable solid-state batteries. Energy Storage Mater, 2025, 74: 103941
59 Li R, Hua H, Yang X, et al. The deconstruction of a polymeric solvation cage: a critical promotion strategy for PEO-based all-solid polymer electrolytes. Energy Environ Sci, 2024, 17: 5601–5612
60 Sun Q, Wang S, Ma Y, et al. Li-ion transfer mechanism of gel polymer electrolyte with sole fluoroethylene carbonate solvent. Adv Mater, 2023, 35: e2300998
61 Fang L, Sun W, Hou W, et al. Quasi-solid-state polymer electrolyte based on highly concentrated LiTFSI complexing DMF for ambient-temperature rechargeable lithium batteries. Ind Eng Chem Res, 2022, 61: 7971–7981
62 He X, Ni Y, Hou Y, et al. Insights into the ionic conduction mechanism of quasi-solid polymer electrolytes through multispectral characterization. Angew Chem Int Ed, 2021, 60: 22672–22677
63 Li Z, Zhou X Y, Guo X. High-performance lithium metal batteries with ultraconformal interfacial contacts of quasi-solid electrolyte to electrodes. Energy Storage Mater, 2020, 29: 149–155
64 Fu J, Li Z, Zhou X, et al. Fluorinated solid electrolyte interphase derived from fluorinated polymer electrolyte to stabilize Li metal. ChemSusChem, 2023, 16: e202300038
65 Li Z, Fu J, Zheng S, et al. Self-healing polymer electrolyte for dendrite-free Li metal batteries with ultra-high-voltage Ni-rich layered cathodes. Small, 2022, 18: 2200891
66 Fu J, Zhou X, Li Z, et al. Regulating interfacial reactions via quasi-solid polymer electrolyte to enable high-voltage lithium metal batteries. Chem Eng J, 2024, 500: 156720
67 Li Z, Yu R, Weng S, et al. Tailoring polymer electrolyte ionic conductivity for production of low- temperature operating quasi-all-solid-state lithium metal batteries. Nat Commun, 2023, 14: 482
68 Meng Y, Zhou D, Liu R, et al. Designing phosphazene-derivative electrolyte matrices to enable high-voltage lithium metal batteries for extreme working conditions. Nat Energy, 2023, 8: 1023–1033
69 Li W, Li H, Liu J, et al. Systematic safety evaluation of quasi-solid-state lithium batteries: a case study. Energy Environ Sci, 2023, 16: 5444–5453
70 Rui X, Hua R, Ren D, et al. *In situ* polymerization facilitating practical high-safety quasi-solid-state batteries. Adv Mater, 2024, 36: 2402401
71 Lee T, Qi J, Gadre C A, et al. Atomic-scale origin of the low grain-boundary resistance in perovskite solid electrolyte $Li_{0.375}Sr_{0.4375}Ta_{0.75}Zr_{0.25}O_3$. Nat Commun, 2023, 14: 1940
72 Kim K J, Balaish M, Wadaguchi M, et al. Solid-state Li–metal batteries: challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their

interfaces. Adv Energy Mater, 2021, 11: 2002689
73 Li J, Xie F, Pang W, et al. Regulate transportation of ions and polysulfides in all–solid-state Li-S batteries using ordered-MOF composite solid electrolyte. Sci Adv, 2024, 10: 3925
74 Hu X, Zhang Z, Zhang X, et al. External-pressure–electrochemistry coupling in solid-state lithium metal batteries. Nat Rev Mater, 2024, 9: 305–320
75 Lu T, Meng S, Liu M. Electrochemically and chemically stable electrolyte–electrode interfaces for lithium iron phosphate all-solid-state batteries with sulfide electrolytes. J Mater Chem A, 2024, 12: 3954–3966
76 Zhao F P, Liang J W, Yu C, et al. A versatile Sn-substituted argyrodite sulfide electrolyte for all-solid-state Li metal batteries. Adv Mater, 2020, 10: 1903422
77 Wu J, Liu S, Han F, et al. Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes. Adv Mater, 2021, 33: 2000751
78 Lu P, Xia Y, Sun G, et al. Realizing long-cycling all-solid-state Li-In||TiS_2 batteries using $Li_{6+x}M_xAs_{1-x}S5I$ (M=Si, Sn) sulfide solid electrolytes. Nat Commun, 2023, 14: 4077
79 Li J, Li Y, Wang Y, et al. Preparation, design and interfacial modification of sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries. Energy Storage Mater, 2025, 74: 103962
80 Chen S, Xie D, Liu G, et al. Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: structure, conductivity, stability and application. Energy Storage Mater, 2018, 14: 58–74
81 Zhang Y, Li Y, Teng A, et al. Revealing cycling and thermal safety characteristics of $LiFePO_4$ solid-state lithium metal batteries under dual *in-situ* strategy. J Energy Chem, 2025, 103: 911–925
82 Li Z, Li Z, Yu R, et al. Dual-salt poly(tetrahydrofuran) electrolyte enables quasi-solid-state lithium metal batteries to operate at −30°C. J Energy Chem, 2024, 96: 456–463
83 Hu C, Shen Y, Shen M, et al. Superionic conductors *via* bulk interfacial conduction. J Am Chem Soc, 2020, 142: 18035–18041
84 Li Z, Weng S, Fu J, et al. Nonflammable quasi-solid electrolyte for energy-dense and long-cycling lithium metal batteries with high-voltage Ni-rich layered cathodes. Energy Storage Mater, 2022, 47: 542–550
85 Xi G, Xiao M, Wang S, et al. Polymer-based solid electrolytes: material selection, design, and application. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2007598
86 Yu X, Manthiram A. A long cycle life, all-solid-state lithium battery with a ceramic–polymer composite electrolyte. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3: 2916–2924
87 Tang L, Chen B, Zhang Z, et al. Polyfluorinated crosslinker-based solid polymer electrolytes for long-cycling 4.5 V lithium metal batteries. Nat Commun, 2023, 14: 2301
88 Wu X, Ji G, Wang J, et al. Toward sustainable all solid-state Li–metal batteries: perspectives on battery technology and recycling processes. Adv Mater, 2023, 35: 2301540
89 Yang X, Yin Q, Wang C, et al. Towards practically accessible high-voltage solid-state lithium batteries: from fundamental understanding to engineering design. Prog Mater Sci, 2023, 140: 101193
90 Wu D, Chen L, Li H, et al. Recent progress of solid-state lithium batteries in China. Appl Phys Lett, 2022, 121: 120502
91 Liu Q, Wang L, He X. Toward practical solid-state polymer lithium batteries by *in situ* polymerization process: a review. Adv Energy Mater, 2023, 13: 2300798
92 Xiao P, Yun X, Chen Y, et al. Insights into the solvation chemistry in liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chem Soc Rev, 2023, 52: 5255–5316
93 Du H, Zhang X, Yu H. Design of high-energy-density lithium batteries: liquid to all solid state. eTransportation, 2025, 23: 100382
94 Lao Z, Tao K, Xiao X, et al. Data-driven exploration of weak coordination microenvironment in solid-state electrolyte for safe and energy-dense batteries. Nat Commun, 2025, 16: 1075
95 Park N Y, Lee H U, Yu T Y, et al. High-energy, long-life Ni-rich cathode materials with columnar structures for all-solid-state batteries. Nat Energy, 2025, 10: 479–489
96 Yu J, Sun X, Shen X, et al. Stack pressure—A critical strategy and challenge in performance optimization of solid state batteries. Energy Storage Mater, 2025, 76: 104134
97 Xu M, Wang X, Jin Z, et al. Decoupling the roles of grain boundary strength and grain size hidden in grain-level electro-chemo-mechanical failure of solid-state electrolyte. J Energy Chem, 2025, 101: 685–691
98 Aktekin B, Kataev E, Riegger L M, et al. Operando photoelectron spectroscopy analysis of Li_6PS_5Cl electrochemical decomposition reactions in solid-state batteries. ACS Energy Lett, 2024, 9: 3492–3500
99 Li B, Wang C, Yu R, et al. Recent progress on metal–organic framework/polymer composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries: ion transport regulation and interface engineering. Energy Environ Sci, 2024, 17: 1854–1884
100 Fang R, Xu B, Grundish N S, et al. Li_2S_6-integrated PEO-based polymer electrolytes for all-solid-state lithium-metal batteries. Angew Chem Int

Ed, 2021, 60: 17701–17706
101 Yang H, Wu N. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: a review. Energy Sci Eng, 2022, 10: 1643–1671
102 Yin Y, Xin S, Guo Y, et al. Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 13186–13200
103 Liu R, Wei Z, Peng L, et al. Establishing reaction networks in the 16-electron sulfur reduction reaction. Nature, 2024, 626: 98–104
104 Bi C, Yao N, Li X, et al. Unveiling the reaction mystery between lithium polysulfides and lithium metal anode in lithium-sulfur batteries. Adv Mater, 2024, 36: 2411197
105 Pang Q, Liang X, Kwok C Y, et al. Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. Nat Energy, 2016, 1: 16132
106 Feng J, Shi C, Zhao X, et al. Physical field effects to suppress polysulfide shuttling in lithium–sulfur battery. Adv Mater, 2024, 36: 2414047
107 Song W, Li B, Qu Y, et al. Dynamic migration-pulling polymer electrolyte design strategy for low-temperature lithium–sulfur batteries. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202505095
108 Yan X, Chen K, Chen H, et al. PC-derived SEI film to stabilize graphite|electrolyte interface in sulfone-based electrolyte for advanced lithium-ion batteries. Adv Energy Mater, 2025, 15: 2404992
109 Ge S, Wu J, Wang R, et al. Tailoring practical solid electrolyte composites containing ferroelectric ceramic nanofibers and all-trans block copolymers for all-solid-state lithium metal batteries. ACS Nano, 2024, 18: 13818–13828
110 Zhang N, He Q, Zhang L, et al. Homogeneous fluorine doping toward highly conductive and stable $Li_{10}GeP_2S_{12}$ solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries. Adv Mater, 2024, 36: 2408903
111 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. Adv Energy Mater, 2024, 14: 2400808
112 Li N, Yin Y, Yang C, et al. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes. Adv Mater, 2015, 28: 1853–1858
113 Yu Y, Long K, Huang S, et al. Bilayer artificial solid electrolyte interphase with 75 GPa Young's modulus enable high energy density lithium metal pouch cells. Adv Funct Mater, 2025, 35: 2424386
114 Liu M, Song A, Zhang X, et al. Interfacial lithium-ion transportation in solid-state batteries: challenges and prospects. Nano Energy, 2025, 136: 110749
115 Jiang J, Pachter R, Mahalingam K, et al. Filament formation in TaO_x thin films for memristor device application: modeling electron energy loss spectra and electron transport. Adv Elect Mater, 2022, 9: 2200828
116 Ren S, Su Y, Jiang W, et al. Influence of free space on lithium growth behavior at open surfaces and internal cracks of sulfide-based solid electrolyte. Adv Mater, 2025, 37: 2414239
117 Jia M, Wen P, Wang Z, et al. Fluorinated bifunctional solid polymer electrolyte synthesized under visible light for stable lithium deposition and dendrite-free all-solid-state batteries. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2101736
118 Yamada A. Hidden negative issues and possible solutions for advancing the development of high-energy-density in lithium batteries: a review. Adv Sci, 2024, 11: 2401739
119 Chen R, Nolan A M, Lu J, et al. The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium. Joule, 2020, 4: 812–821
120 Yersak T A, Gonzalez Malabet H J, Yadav V, et al. Flammability of sulfide solid-state electrolytes β-Li_3PS_4 and Li_6PS_5Cl: volatilization and autoignition of sulfur vapor—New insight into all-solid-state battery thermal runaway. J Energy Chem, 2025, 102: 651–660
121 Zhu G R, Zhang Q, Liu Q S, et al. Non-flammable solvent-free liquid polymer electrolyte for lithium metal batteries. Nat Commun, 2023, 14: 4617
122 Lee Y G, Fujiki S, Jung C, et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes. Nat Energy, 2020, 5: 299–308

Summary for “聚合物基固态锂离子电池的产业化进展”

Industrialization progress of polymer-based solid-state lithium-ion batteries

Yi Ren[1†], Zhiyong Li[1†], Jialong Fu[1], Shuai Liu[2] & Xin Guo[1,2*]

[1] *School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*
[2] *Solid Ionic Power Technology (Wuhan) Co., Ltd., Wuhan 430000, China*
† Equally contributed to this work
* Corresponding author, E-mail: xguo@hust.edu.cn

Solid-state lithium-ion batteries represent a groundbreaking advancement in energy storage technology, driven by the imperative to replace flammable liquid electrolytes while achieving energy densities exceeding 500 Wh kg^{-1} and charge/discharge lifespan beyond 2000 cycles. This review offers a comprehensive evaluation of the industrialization of polymer-based solid-state lithium-ion batteries, focusing on three critical challenges: high interfacial impedance caused by poor solid–solid contact, insufficient ionic conductivity at room temperature (typically $<10^{-4}$ S cm^{-1} in conventional systems), and mechanical degradation resulting from electrode volume changes. Through a systematic comparison of inorganic ceramics (e.g., oxides, sulfides, and chlorides), organic-inorganic composites, and polymer electrolytes, we identify material-specific bottlenecks impeding large-scale manufacturing.

Inorganic ceramic electrolytes, such as $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) and $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS), demonstrate impressive bulk ionic conductivities ($>10^{-2}$ S cm^{-1} for LGPS) and outstanding thermal stability (>1000℃ for LLZO). However, their commercial potential is limited by inherent brittleness (e.g., LLZO fracture toughness of 1.25 MPa $m^{1/2}$), high material costs (e.g., Ta-doped LLZO exceeding 1500 USD kg^{-1}), and significant interfacial impedance ($>10^3$ Ω cm^2). Sulfide electrolytes offer liquid-like ionic conductivities ($\sim1.2\times10^{-2}$ S cm^{-1}), but face critical drawbacks including irreversible oxidation at high voltages, moisture-induced H_2S generation, and intrinsic flammability, as recently confirmed by BYD’s thermal abuse tests, which demonstrated violent thermal runaway above 150℃.

Polymer electrolytes fabricated via *in situ* polymerization have emerged as one of the most scalable solutions, largely due to their compatibility with existing battery manufacturing infrastructure and ability to form ultra-conformal electrode-electrolyte interfaces with low impedance. This method involves injecting low-viscosity precursors (e.g., acrylate or vinyl carbonate monomers) into batteries, followed by UV or thermal curing to create solid networks capable of accommodating over 300% volume expansion of silicon anodes. Recent advances in quasi-solid polymer electrolytes (QSPEs) incorporating fluorinated solvents (e.g., fluoroethylene carbonate, FEC) or ionic liquids (e.g., [BMIM][TFSI]) have achieved room-temperature ionic conductivities as high as 2.95×10^{-3} S cm^{-1} with battery operational stability spanning –40 to 105℃. Industrial validations underscore QSPEs’ potential: QSPEs with gradient Li^+ solvation structures were engineered to reduce Li^+ migration activation energy to 0.18 eV, enabling 4 C fast charging with 95.52% capacity retention (relative to 0.2 C) and over 3500 cycles with 77.2% capacity retention. Meanwhile, a French manufacturer developed solid-state batteries using 20 μm lithium metal anodes delivering energy densities of 450 Wh kg^{-1} at 105℃ without thermal management. Additionally, a Beijing-based company’s polymer–oxide composite electrolytes have passed rigorous nail penetration and crush tests at energy densities exceeding 300 Wh kg^{-1}. Notably, cells developed by the Wuhan company survived 5.8 mm ballistic impacts without thermal runaway—A safety milestone unattainable with conventional liquid electrolytes.

This review highlights the manufacturing advantages of polymer electrolytes, particularly their compatibility with the roll-to-roll processing, which can significantly reduce production costs compared to sulfide- or oxide-based alternatives. Policy initiatives such as China’s mandate for 500 Wh kg^{-1} batteries by 2025 under the New Energy Vehicle Industry Development Plan (2021–2035), alongside the European Union’s Battery 2030+ program supporting gigafactory expansion, are accelerating commercialization efforts. Future progress will depend on the synergistic integration of AI-guided copolymer design (e.g., topology-engineered Li^+ hopping pathways), *in situ* interfacial diagnostics via cryo-electron microscopy, and dynamic covalent chemistry (e.g., boronic ester exchange) to enable self-healing electrolyte systems. With the solid-state battery market projected to reach approximately ¥10 trillion (USD 1.4 trillion) by 2030, polymer-based technologies are well-positioned to lead electric vehicles, grid-scale storage, and aerospace applications—Charting a definitive path toward safe, high-energy-density, and sustainable energy storage solutions. This review aims to provide valuable insights and strategic guidance for advancing next-generation battery technologies.

solid polymer electrolyte, *in-situ* polymerization, solid-state lithium-ion battery, industrialization

doi: 10.1360/CSB-2025-0251