

引用本文: 吴文静, 曹巧英, 胡航, 肖勇, 李加深, 梁业如. 天然高分子基固态电解质的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(2): 83-103.

Citation: WU Wen-jing, CAO Qiao-ying, HU Hang, XIAO Yong, LI Jia-Shen, LIANG Ye-Ru. Research Progress in Natural Polymer-Based Solid Polymer Electrolytes [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(2): 83-103.

文章编号: 1001-5493(2026)02-0083-21

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026020083

天然高分子基固态电解质的研究进展*

吴文静¹, 曹巧英¹, 胡航¹, 肖勇¹, 李加深^{2**}, 梁业如^{1**}

(¹生物基材料与能源教育部重点实验室, 华南农业大学材料与化学工程学院, 广州 510642;

²曼彻斯特大学材料学院, 曼彻斯特 M139PL)

摘要: 随着电化学储能技术对高安全性和高能量密度的需求不断提升, 固态聚合物电解质 (SPE) 凭借在抑制液态电解质泄漏和枝晶生长方面的独特优势, 正成为下一代储能体系的重要发展方向。天然高分子因其独特的分子构型、丰富的活性官能团及可再生、环境友好等特性, 在构筑绿色高性能 SPE 中展现出重要应用潜力。文章梳理了近年来天然高分子在 SPE 中的研究进展, 从分子结构与官能团特性出发, 阐述其在提升力学强度、促进离子传输及调控界面行为等方面的关键作用机理; 进一步总结了接枝改性、交联网络构建、无机填料复合等多尺度结构优化策略, 并分析了其在提高离子电导率、机械稳固性及热稳定性等性能指标中所面临的科学问题; 最后, 结合研究现状, 分析其在电化学储能器件中的应用潜力与面临的挑战, 为开发高性能、绿色低成本的固态聚合物电解质提供了研究思路与设计策略。

关键词: 固态聚合物电解质, 天然高分子, 设计合成, 离子电导率, 机械强度

中图分类号: O6 **文献标志码:** A

1 前言

作为现代能源转换与存储体系的核心, 电化学储能装置在缓解能源危机和环境压力方面具有不可替代的作用。随着可再生能源占比提升以及对高能量密度和高安全性的要求不断提高, 推动储能技术的性能升级已成为迫切的研究需求。电解质作为电化学储能体系中离子传输的关键介质, 不仅主导储能装置的能量效率与循环寿命, 也深刻影响其安全性、热稳定性及环境友好性, 因此电解质材料的开发与优化已成为推动储能技术进阶的核心方向。

传统液态电解质因其高离子电导率、良好化学稳定性和成熟制备工艺, 在锂、钠离子电

池等体系中得到广泛应用。然而, 其易燃、易挥发及热稳定性不足等固有缺陷在高能量密度条件下尤为突出, 已成为限制电池安全性的关键因素^[1]。为突破这些瓶颈, 固态电解质作为替代性电解质体系受到广泛重视。以固体材料取代液态介质能够有效避免泄漏、挥发及界面副反应风险, 并显著提升电池的安全性、热稳定性和机械强度^[2]。因此, 固态电解质被视为实现下一代高安全、高性能储能装置的关键材料。

固态电解质通常可分为固态无机电解质、固态聚合物电解质 (SPE) 和复合固态电解质 3 类。固态无机电解质虽具有高离子电导率, 但其脆性大、界面阻抗高、加工难度大, 并受限于成本和潜在环境问题, 使其在实际应用中的可扩

* 收稿日期: 2025-06-18

基金项目: 广东省自然科学基金杰出青年基金项目 (项目号 2024B1515020017); 国家自然科学基金面上项目 (项目号 52373074); 国家留学基金 (项目号 202408440282)。

作者简介: 吴文静 (2001—), 女, 硕士研究生。

**通信作者: 李加深, E-mail: jiashen.li@manchester.ac.uk; 梁业如, E-mail: liangyr@scau.edu.cn。

展性受到制约。相较之下, SPE因柔性佳、加工性强和成本较低而被视为更具应用潜力的固态电解质体系。传统 SPE 多以聚环氧乙烷 (PEO) 等石油基聚合物为主体^[3], 但其室温离子电导率较低 (通常在 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右)、锂离子迁移数偏低 ($t_{\text{Li}^+} < 0.2$), 仍难以满足高性能电池需求。尽管通过无机填料等策略可实现性能改善, 但原料不可再生等问题亦显著限制其可持续发展^[4-5]。

天然高分子基 SPE 的兴起为上述问题提供了潜在解决方案。天然高分子来源广泛、可再生、成本低且具生物降解性, 并含有大量极性官能团 (如羟基 ($-\text{OH}$)、羧基 ($-\text{COOH}$)、醚键 ($-\text{O}-$) 等)^[6], 可通过配位作用构建连续离子传输通道, 从而提升离子导电性^[7-8]。其分子链段柔性有助于降低聚合物基体的玻璃化转变温度 (T_g)^[9], 促进链段运动和离子迁移; 而通过化学修饰或与无机填料、功能化分子复合, 可进一步提升材料的机械性能、热稳定性及界面兼容性, 实现多性能协同增强。更重要的是, 天然高分子的生物降解性能够有效降低电池退役过程中的环境负担, 符合储能技术向绿色、低碳方向发展的趋势。基于上述优势, 天然高分子为构筑结构可设计、性能可调控的固态电解质体系提供了广阔的材料空间与可持续发展潜力。

近年来, 纤维素 (CF)、壳聚糖、淀粉及木质素等材料已被广泛引入 SPE 设计中。例如, 纤维素基 SPE 因低结晶度和高含氧量在离子传输与界面匹配方面具有优势; 壳聚糖凭借良好的溶解性和加工性在水系电池及固态锂金属电池中表现突出; 木质素中的酚羟基与甲氧基可作为离子传输活性位点, 其优异的机械强度和耐化学稳定性也推动了其在交联网络结构中的应用。同时, 通过引入氧化物纳米颗粒、二维材料、离子液体等协同复合策略, 天然高分子基 SPE 的综合性能得到进一步提升。然而, 该领域仍缺乏系统总结, 尤其在天然高分子作用机制、多尺度结构调控原则及其在电化学储能应用中的适配性方面尚不明确。

基于此, 本文对近年来天然高分子基 SPE 的研究进展进行了总结 (图 1), 从材料结构特征、增强机制、复合策略和性能优化等方面分析天然高分子在 SPE 中的作用规律, 总结其在

提升离子导电性、机械性能及热稳定性方面的关键科学问题, 并对其在电化学储能技术中的应用潜力进行展望。最后, 提出面向高性能与可持续发展的天然高分子基 SPE 设计思路, 以期为该领域未来的研究与工程化应用提供理论参考与策略支持。

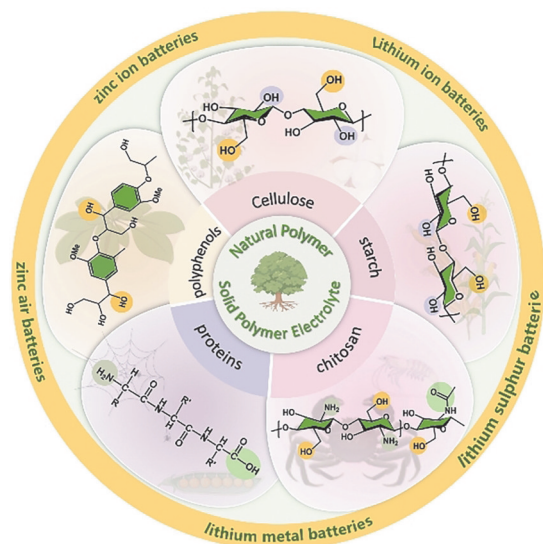


图1 天然高分子固体电解质的来源与应用分类示意图。

Figure 1 Schematic illustration of the classification of sources and applications for natural polymer-based solid electrolytes.

2 天然高分子在固态聚合物电解质中的作用

本节从物理性能增强和电化学行为调控 2 个维度总结天然高分子在 SPE 中的核心作用 (图 2)。

2.1 降低厚度

电解质厚度的减小可降低电化学储能装置中非活性成分的占比, 从而显著提高能量密度, 是实现高性能储能器件的重要策略^[10]。然而, 为保证机械性能, 传统 SPE 膜的厚度通常 $> 50 \mu\text{m}$, 这会增加电池体积并降低能量密度^[11]。天然高分子通过多种结构设计策略, 能够在保持甚至增强机械性能的同时, 实现 SPE 膜的减薄。例如, 通过构建三维网络结构, 可形成连续的离子通道并提供机械支撑。Liu 等^[12]利用静电纺丝与热压工艺, 构建由单离子木质素基锂盐与聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 构成的三维离子桥网络 (图 3(a))。在仅

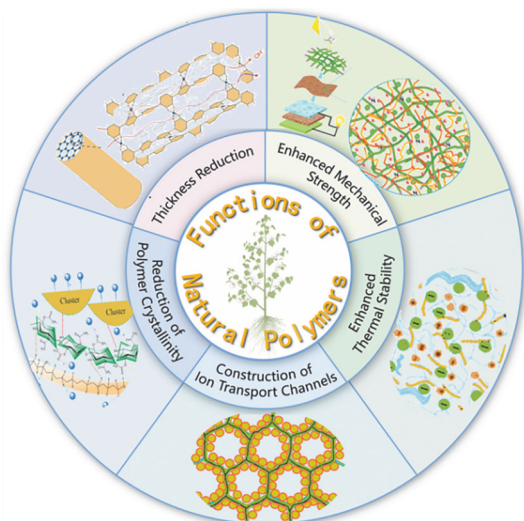


图2 天然高分子在固态聚合物电解质的作用示意图。

Figure 2 Schematic diagram of functional roles of natural polymers in solid polymer electrolytes.

13.2 μm 的厚度下, 该 SPE 仍表现出显著优异的机械性能 (拉伸强度 9.30 MPa, 断裂伸长率 76.2%, 模量 744.12 MPa), 远超纯 PEO 体系。

除了通过三维网络增强机械强度外, 天然高分子还可通过刷状拓扑结构实现膜厚减薄。例如, Zhou 等^[13]借鉴“硬-软结合”试管刷结构, 设计了以细菌纤维素(BC)纳米纤维为刚性主链、以可控聚合获得的两段共聚物为柔性侧链的超结构聚合物刷电解质(图3(b))。所得纤维素基 SPE 在仅 10 μm 厚度下即可兼具高模量 (1.9 GPa) 与较高的室温离子电导率。

此外, 金属离子交联也可有效增强天然高分子薄膜强度并辅助薄膜化。例如, 将壳聚糖与淀粉及泊洛沙姆复合, 通过优化制备工艺, 可制备出厚度仅为 31 μm 的薄膜^[14]。值得注意的是, 壳聚糖分子同时含有一 NH_2 和一 OH 基团, 可通过离子吸附或配位作用进一步减薄电解质厚度。以 Cu^{2+} 为例, 其可与壳聚糖的一 NH_2 和一 OH 配位, 使链间交联形成六方纳米通道(图3(c)), 不仅将膜厚减至约 5 μm , 还有利于水分子扩散并促进快速离子传输, 同时显著提升壳聚糖-Cu 膜的机械性能^[15]。

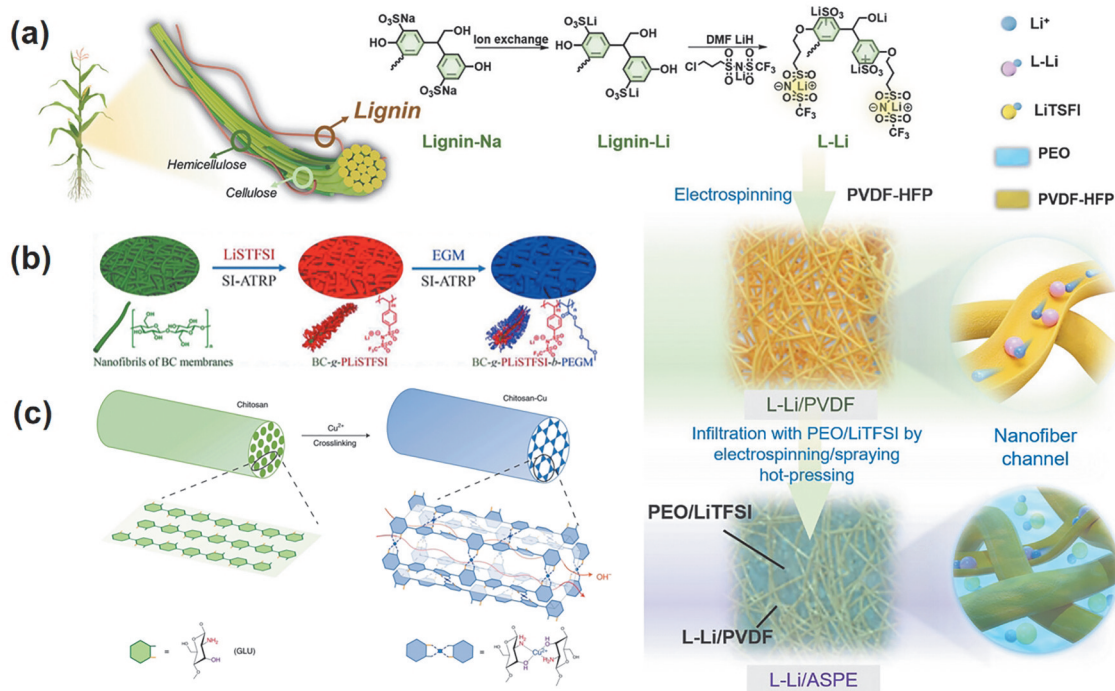


图3 (a) ASPE 的制备及内部纳米纤维网络示意图^[12]; (b) 纤维素基 SPE 的结构示意图^[11]; (c) Cu^{2+} 交联壳聚糖链的示意图^[14]。

Figure 3 (a) Preparation of ASPE and schematic diagram of the internal nanofiber network structure^[12]; (b) Schematic diagram of the structure of cellulose-based SPE^[11]; (c) Schematic diagram of Cu^{2+} crosslinked chitosan chains^[14].

2.2 增强机械强度

固态电解质的机械性能是电解质抑制枝晶、维持结构完整性并实现薄膜化应用的关键。然

而, 传统 SPE 普遍存在机械强度不足的问题, 尤其在锂金属电池向高能量密度方向发展的过程中, 电解质膜的进一步减薄往往会显著削弱

力学稳定性,使其更易发生破裂和枝晶穿透。高强度天然高分子(如纤维素^[16]、壳聚糖等)凭借高模量、良好稳定性及丰富官能团,可作为增强骨架有效提升SPE的整体力学性能,并通过强化多尺度相互作用、限制链段运动和抑制枝晶生长,从结构层面提升安全性与循环寿命。基于这些特性,天然高分子逐渐成为构筑高机械强度SPE的关键设计要素,其应用策略也由最初的物理填充演进至网络构筑、界面调控及多尺度协同增强等系统化设计,大幅改善薄膜的力学稳定性与抗枝晶能力。在宏观尺度增强方面,以纤维素膜或非织造布为支撑骨架的复合SPE是最直接且效果显著的方案。例如,

Chen等^[17]以双接枝聚硅氧烷共聚物、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)和PVDF构筑SPE,引入静电纺丝醋酸纤维素(CLA)膜作为刚性基底,使复合膜在保持有效抑制长周期枝晶与多硫穿梭的同时,拉伸强度达到6.8 MPa(图4(a));Zhang等^[18]报道的纤维素非织造布/PEO复合SPE亦展现出43 MPa的拉伸强度;Zheng等^[19]将纤维素膜夹层引入PEO/(Er_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}Ti_{0.95}O₂/LiTFSI(PENTL)复合体系,所得薄膜在13.34 MPa的拉伸强度下依然表现出良好的枝晶抑制能力(图4(b))。这些结果表明,纤维素基宏观支撑框架在提升薄膜整体稳健性方面具有显著贡献。

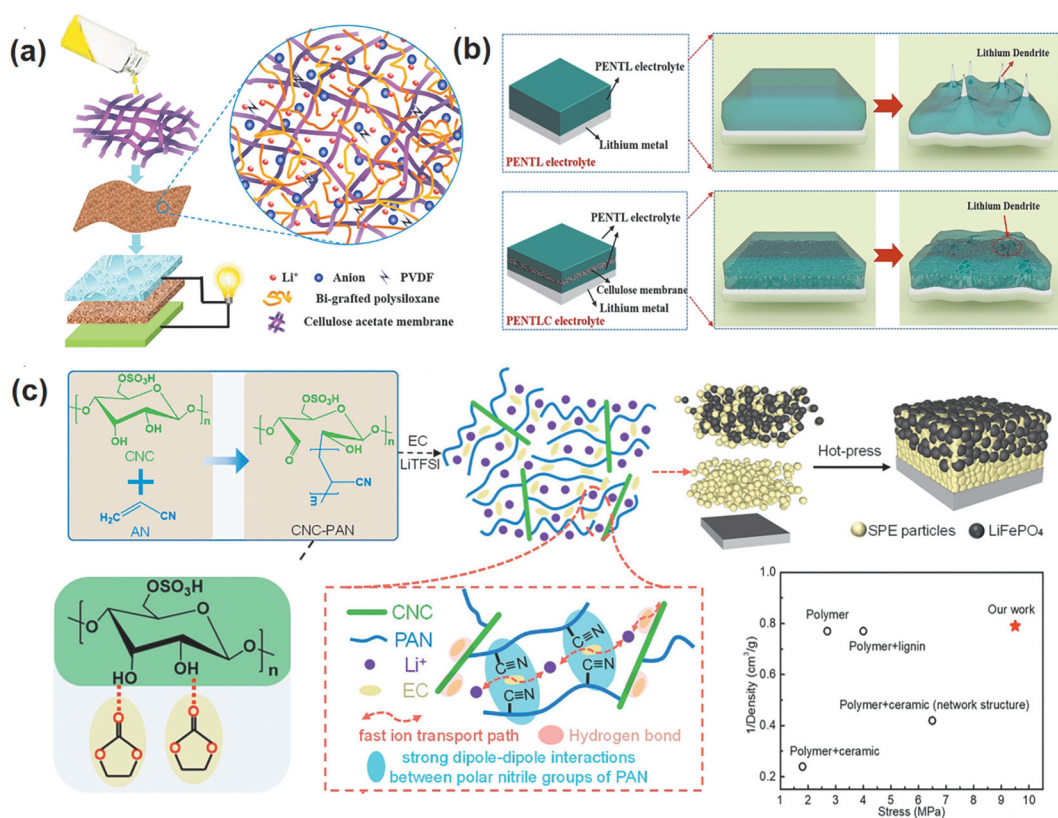


图4 (a) 聚合物盐中聚硅氧烷SPE的示意图^[17]; (b) 含纤维素电解质膜对枝晶的抑制作用^[19]; (c) 干法SPE的离子传导图及集成固态锂电池的SPE示意图及性能对比图^[20]。

Figure 4 (a) Schematic diagram of polysiloxane SPE in polymer salt^[17]; (b) Inhibition of dendrites by Cellulose-containing composite membranes^[19]; (c) Ion conduction diagram of dry SPE and schematic diagram and performance comparison of SPE for integrated solid-state lithium battery^[20].

除宏观增强外,高结晶度纳米纤维素通过在分子到纳米尺度上构筑更刚性的增强骨架,可进一步提升SPE的模量和结构稳定性。纤维素纳米晶体(CNC)与微纤化纤维素因其极性吡喃糖结构及强氢键网络,能显著增强链段束缚

与膜体刚性。例如, Yang等^[20]采用干法加工,以CNC为硬质骨架构建增强网络,使SPE的模量由1.40 MPa提升至12.3 MPa,极限拉伸强度提升至9.5 MPa,是纯聚丙烯腈电解质的近2倍(图4(c))。此外, Chiappone等^[21]在甲基丙烯酸

聚合物中仅加入5%的微纤化纤维素,即可将SPE的杨氏模量提高至80 MPa,进一步验证了高结晶纤维素在增强固态电解质机械性能方面的重要作用。

2.3 提升热稳定性

固态电解质的热稳定性直接决定电池在高温环境下的安全性。传统液态电解质在高温下易挥发和燃烧,而部分SPE由于聚合物基体耐热性有限,同样可能在高温下发生结构崩解或燃烧。因此,通过引入热稳定性优异的天然高分子构筑SPE,已成为提升固态电解质热安全性的有效策略之一。

在多糖类天然高分子体系中,壳聚糖及其衍生物展现出显著的耐热优势。以壳聚糖为基体、配合甲基纤维素和乙酸镁盐构筑的SPE膜,依托壳聚糖与甲基纤维素之间密集的氢键作用,在200 °C以上仍能保持良好的热稳定性^[22]。类似地,通过磺酸化调控壳聚糖的交联结构,可进一步增强其耐热性。该交联壳聚糖膜在高达260 °C时仍能维持稳定结构,并在30 °C和60 °C下分别展现出 $2.18 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $3.09 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的

离子电导率^[23]。此外,由羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖盐、PEO和LiTFSI构筑的SPE,即便在150 °C暴露1 h后仍保持形状完整(图5(a))^[9],进一步证明了壳聚糖衍生物在SPE高温稳定化中的潜力。

相比多糖体系,木质素因其丰富的芳香环和天然交联结构,在抑制热分解方面的优势更为突出^[24]。Jeong等^[25]通过在木质素分子上引入自由基位点,并利用原子转移自由基聚合(ATRP)接枝导电且可交联的甲基丙烯酸缩水甘油酯基团,构筑了具有星形结构的木质素衍生聚合物。该材料保持较低的玻璃化温度($T_g = 18 \text{ } ^\circ\text{C}$)和较高离子电导率($1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),更重要的是,木质素的引入改变了聚合物网络结构,使SPE获得了更稳定的高温力学形貌(图5(b))。另一项研究中,Haro等^[26]利用预氧化牛皮木质素与聚(乙二醇)二缩水甘油醚的环氧化反应构筑三维交联网络,其中木质素提供刚性支撑,而聚乙二醇链则赋予柔韧性,两者协同形成的3D插层结构使复合膜表现出比纯木质素更高的热稳定性。

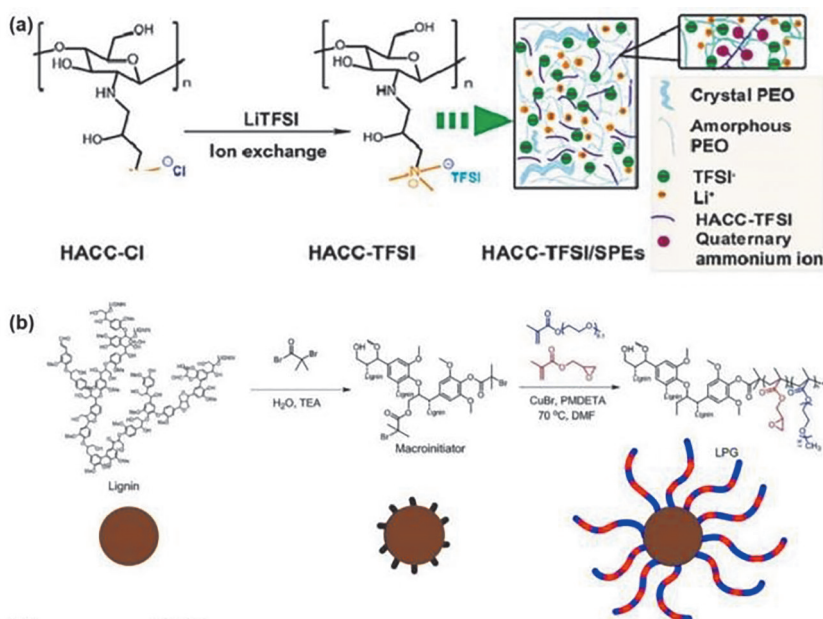


图5 (a) HACC-TFSI/SPE的合成示意图^[9]; (b) 木质素衍生接枝聚合物的合成示意图^[25]。

Figure 5 (a) Schematic diagram of the synthesis of HACC-TFSI/SPE^[9]; (b) Synthetic pathway for lignin-derived graft polymers^[25].

2.4 构筑连续离子传输路径

在固态电解质中形成连续、高效的锂离子传输路径是提升离子电导率与界面稳定性的核

心。纤维素、淀粉和壳聚糖等天然高分子因具有丰富的极性官能团($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等),能够促进锂盐解离并增强聚合物链段动力

学, 从而成为构筑离子传输网络的基体材料。其中, 纤维素因其较高的结晶度和力学稳定性, 常被用于构筑离子导通骨架。例如, Song 等^[27]提出以纤维素为结构骨架, 通过在纤维素网络上原位生长 ZIF-67 构筑 ZIF-67@CF 复合框架。原位生长策略使 ZIF-67 纳米颗粒均匀锚定于纤维素纤维表面, 形成紧密互联、连续贯通的三

维增强网络 (图 6(a))。同时, 纤维素架构中的大孔结构 ($>1\ \mu\text{m}$) 显著提升了电解质的浸润性, 进一步促进离子通量。得益于协同增强作用, 该复合 SPE 在 $30\ ^\circ\text{C}$ 下实现了 $1.17\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率、0.40 的锂离子迁移数、5.0 V 的电化学稳定窗口及 18.7 MPa 的力学强度, 显著优于传统填料复合体系。

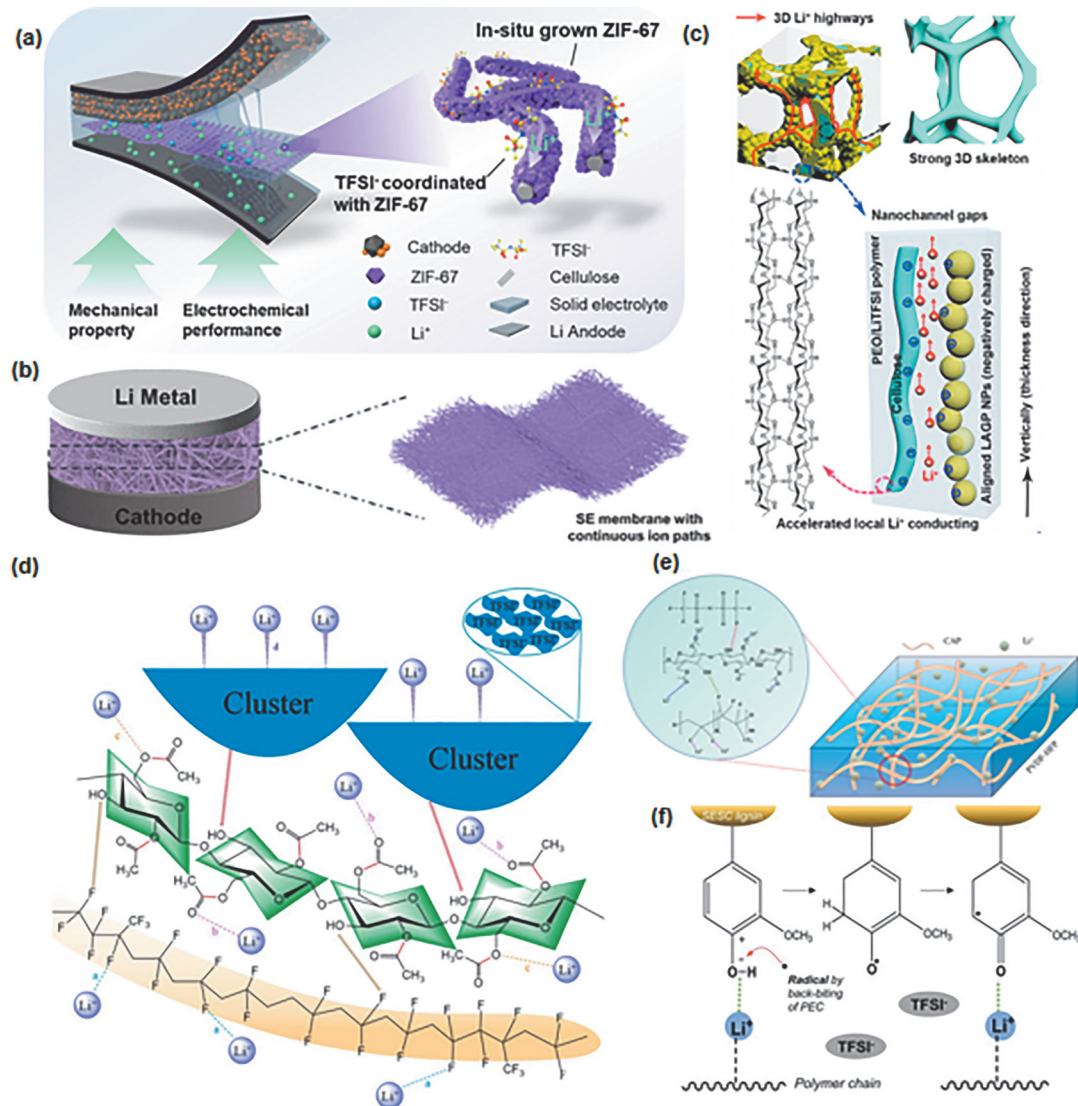


图 6 (a) ZIF-67@CF/PEO 固态电解质的结构示意图^[27]; (b) 具有三维交联金属有机框架基链结构的 SPE 示意图^[28]; (c) 纤维素/陶瓷增强 SPE 体系中 Li^+ 传输机制^[29]; (d) 锂离子传输机制的示意图^[36]; (e) PVDF-HFP、LiTFSI 和醋酸丙烯纤维素之间分子间相互作用的示意图^[37]; (f) SPE 中聚合物链、离子和端基之间相互作用的示意图^[39]。

Figure 6 (a) Structural schematic of ZIF-67@CF/PEO SPE^[27]; (b) Depiction of SPE with 3D cross-linked MOF-based chain architecture^[27]; (c) Ionic transport mechanism of Li^+ in cellulose/ceramic-reinforced SPE systems^[29]; (d) Ionic transport mechanism of Li^+ ^[36]; (e) Intermolecular coordination between PVDF-HFP, LiTFSI, and Cellulose acetate propionate^[37]; (f) Supramolecular interactions among polymer backbones, ionic species, and terminal groups in SPE^[39].

Zeng 等^[28]进一步利用 BC 构筑致密骨架, 以促进单离子导电金属有机框架 (MOF) 的均匀生

长。所得原位构筑 MOF 基 SPE 形成高度连续的离子传输通道 (图 6(b)), 在室温下实现 $7.88\times$

$10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率、0.88的高锂离子迁移数(25 °C)以及宽至5.1 V的稳定窗口,同时与电极保持良好界面接触,其综合电化学性能明显优于传统MOF填充型SPE。此外,将纤维素纤维与无机陶瓷导电颗粒构筑协同增强框架,同样能够形成笔直、连续的离子传输路径,使复合SPE在60 °C下的离子电导率提高至 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图6(c))^[29]。

除纤维素体系外,其他多糖材料亦可通过配位作用、界面导通层形成或表面离子通道构筑实现离子传输增强。例如,小麦淀粉中的一C—O—、—NH—和C=O等基团可与PEO链段配位锂离子,形成界面导通层。作为典型例子,Lin等^[30]以小麦粉制备的SPE在25 °C下表现出 $2.62 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率和0.51的迁移数,显示出天然多糖在离子通道构筑中的独特优势。相比之下,壳聚糖作为含氮多糖,其可质子化的一NH₂能形成NH₃⁺,可与阴离子(如TFSI⁻)产生盐桥效应,增强锂盐解离并提供离子“锚点”,从而降低离子迁移阻抗^[31]。例如,Ai等^[32]利用壳聚糖提供的NH₃⁺位点增强TFSI⁻的吸附能力,使LiTFSI更易解离,显著提升SPE中自由锂离子的浓度,使复合SPE实现 $6.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率。

2.5 降低聚合物基体结晶度

聚合物结晶相会限制链段运动并压缩离子迁移通道,因此降低结晶度、扩大无定形相仍是提升SPE离子电导率的关键路径。天然高分子因链段柔性与结构不规则等特性,能够在复合与界面调控中抑制晶相形成,从而优化离子迁移环境,其中以纤维素体系最具代表性。例如,在无机-聚合物复合电解质中,纤维素的引入能够显著削弱Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃(LLTO)的晶界与晶相结构,使晶界厚度减薄、结晶度下降,从而促进锂离子沿晶界迁移,提高整体电导率。以BC为模板构筑的钙钛矿型LLTO更进一步实现了颗粒间的高度连接,其界限在三维纤维素网络中几乎被“消融”,跨晶界迁移变得更加顺畅,电导率达到 $9.38 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,较未调控体系提升了146%^[33]。尽管BC在界面结构调控上效果显著,其链段刚性仍可能诱发局部晶化,从而限制无机-聚合物复合电解质的进一步导离子性能提升。为了弥补这一不足,Sabrina

等^[34]引入羧甲基纤维素(CMC)以调控纤维网络结构。研究发现,CMC能吸附于BC微纤维表面,抑制纤维束聚集并阻碍晶体生长和有序排列,从而有效降低结晶度,使电导率提升至 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

纤维素在调控结晶行为方面的效应同样延伸至聚合物基SPE,尤其是结晶度较高的PVDF基体系^[35]。PVDF-HFP的规整链段堆积往往限制Li⁺的迁移,而引入纤维素基材料后,这一高度有序的结构被有效扰动,同时锂盐解离行为得以强化。例如,CLA中的富含氧基团可提升LiTFSI的解离程度,并与TFSI⁻的氟原子建立特定相互作用,使原本紧密的离子团簇向更利于Li⁺迁移的松散结构演化(图6(d)),从而实现 $4.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温电导率和0.60的迁移数^[36]。类似的机制也出现在醋酸纤维素丙酸酯/PVDF-HFP/LiTFSI复合体系中(图6(e)),醋酸纤维素丙酸酯的引入同样削弱了PVDF-HFP的晶区并促进锂盐解离,使材料在30 °C下获得 $1.25 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率^[37]。

相比于纤维素主要依靠链段干扰和晶界调控来削弱结晶度,木质素则依托其无规芳香结构与多酚基团,可从化学和物理层面对聚醚类聚合物的结晶过程施加深度干预。在化学调控机制中,Liu等^[38]将聚乙二醇接枝至木质素主链,形成了稳定共价键,使PEO链段陷入受限环境而难以规整堆积,电解质在35 °C下实现 $1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率。物理调控方面,由酶解与粉碎过程制得的木质素片段可淬灭聚合物热降解产生的自由基,并在与PEO/聚碳酸乙烯基体混合时调节链端结构。其热解生成的官能基进一步抑制聚碳酸乙烯链的醇酸咬合作用(图6(f)),显著增强SPE的结构稳定性并提高传导性能。即使仅添加0.1%木质素,也可在40 °C下将电导率提升至 $5.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,接近原体系的2倍^[39]。

3 天然高分子基固态电解质的设计合成及应用进展

3.1 纤维素及其衍生物

纤维素由吡喃糖基单元组成,每个葡萄糖基含有3个游离—OH,可形成密集分子内/分子间氢键网络^[40-41]。研究表明,这些氢键既能

捕获锂盐阴离子^[42-43], 又能驱动链段的平行有序排列, 使纤维素兼具高热稳定性与优异力学性能^[44]。其结构中交织的结晶区与非晶区赋予材料刚性与柔韧性^[45], 再加上可再生性, 使纤维素成为最具潜力的石油基电解质替代物之一^[46-47]。

3.1.1 纤维素及其衍生物作为SPE填料

相较于传统无机填料, 纤维素基组分凭借可再生性、丰富的含氧官能团及优异的分散性, 能够从多个层面调控聚合物基SPE的结构与离子传输行为。研究发现, 一方面, 它们能够破

坏聚合物的局部结晶, 提升链段的活化程度; 另一方面, 与锂盐阴、阳离子之间的特定相互作用又进一步促进盐解离与离子定向迁移, 使纤维素体系在多种SPE基体中展现出稳定而普适的增强效应。

在这一作用框架下, 不同类型的纤维素表现出可辨识的界面调控特征。例如, 纳米纤维素(CNF)表面的羧酸基团可与 Li^+ 配位, 使其在CNF表面与PEO链段间进行“跳跃式”迁移(图7(a)), 显著提升离子输运效率; CNF/PEO SPE的室温电导率可达 $3.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比纯

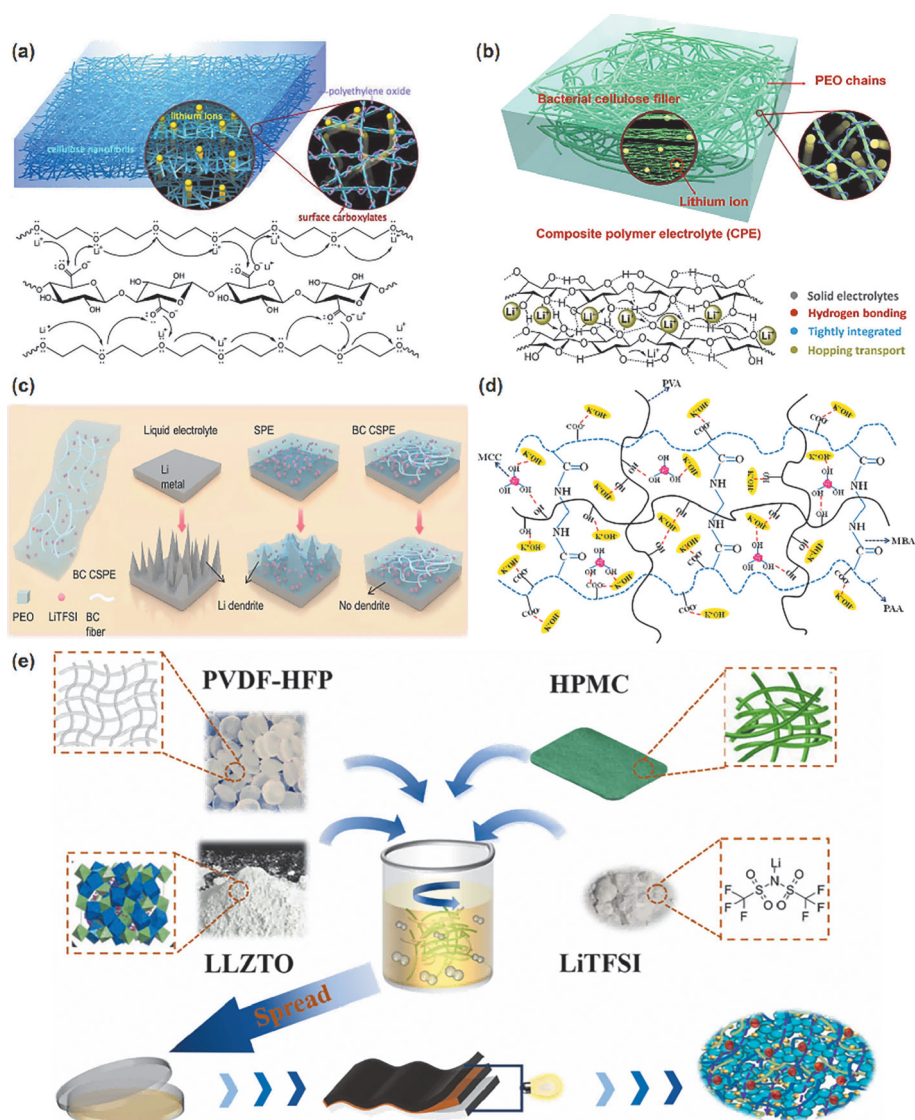


图7 (a) CNF/PEO SPE 及其 Li^+ 传导机理示意图^[48]; (b) BC-PEO/LiTFSI SPE 的结构示意图^[49]; (c) BC-PEO CPE 的枝晶抑制表征示意图^[51]; (d) 碱性电解质膜内部结构模型^[50]。

Figure 7 (a) Schematic of CNF/PEO SPE and its mechanism of Li^+ conduction^[48]; (b) Schematic of the structure of BC-PEO/LiTFSI solid polymer electrolyte^[49]; (c) Schematic of dendrite inhibition characterisation of BC-PEO SPE^[51]; (d) Model of the internal structure of the alkaline electrolyte membrane^[50].

PEO提高1~2个数量级^[48]。在类似作用机制下,微晶纤维素(MCC)也表现出对离子运输的有效促进。Hu等^[49]将未经溶剂处理的MCC引入PVA基SPE(图7(b)),其改善的界面浸润性与离子通道连通性使锌空气电池在 $8.25\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下展现更长的放电平台,进一步验证了纤维素在多价金属电池体系中的应用潜力^[50]。

对于分散性更优、含氧基团更丰富的BC,其强化作用亦显著。Li等^[51]研究表明,引入BC填料后,PEO与BC通过氢键相互作用,抑制了链段在锂离子周围的弯曲,削弱了 Li^+ 与PEO的结合强度,从而大幅降低了锂离子脱离结合位点的迁移阻力,显著提高了 Li^+ 的电导率。因此,所得SPE不仅拉伸强度(4.43 MPa)高于纯PEO基电解质(1.34 MPa),还实现了良好的界面相容性、有效的枝晶抑制以及长循环寿命(图7(c))。类似地,Cai等^[50]将BC作为功能性有机填料,成功设计了一种具有三维网络结构的高性能PEO衍生SPE(图7(d)),可实现快速的锂传导,并通过增强机械强度有效抑制枝晶生长。

功能化纤维素衍生物同样展现出明显的协同增强效应。Wu等^[52]将羟乙基纤维素引入PEO基电解质,通过交联网络提供多维传输通道,并利用其质子化支链吸引更多TFSI,从而提升盐解离与链段活化。所制备SPE在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现 $1.68\times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ 的高离子电导率、0.467的锂离子迁移数、46.95 MPa的机械强度,并在实际电池中实现超过300次的稳定循环。而丙基甲基纤维素则依靠链上的羟基和醚基提供强极性环境,有效促进盐解离并提升PVDF-HFP SPE的力学与电化学性能。Gao等^[53]将丙基甲基纤维素掺入PVDF-HFP基电解质中,所制备的复合电解质离子电导率达到 $2.5\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,拉伸强度达3.0 MPa,并具备5.0 V的宽电化学窗口,相应电池在1 C下循环300次后容量保持率仍高达95.6%。此外,磷酸化纤维素(CNF-P)由于含有磷-氮结构,不仅具备阻燃性,还可与PEO形成优异的相容界面。以CNF-P/PEO为基体、LiTFSI为盐制备的SPE展现出45 MPa的机械强度、超过 $10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率以及5 V的电化学稳定窗口^[54]。

3.1.2 纤维素及其衍生物作为SPE骨架

在固态电解质中,骨架结构直接决定其力

学稳定性、界面相容性与离子传输性能。尽管纤维素本身具备刚性和可持续性优势,但其高度亲水的分子链依赖致密的氢键网络维系结构^[55],不仅导致难以分散^[56],也因链段紧密堆积而阻碍 Li^+ 迁移。因此,打破或调控氢键网络、扩大链间距离并建立连续传输通道,是实现纤维素基SPE的关键途径。纤维素衍生物通过部分极性基团取代,可在保持纤维素主链结构的同时显著提升链段松弛度,从而兼具结构稳定性与较大的离子通道^[55]。基于此思路,Wang等^[57]直接对CLA进行热成型,即可有效破坏氢键网络并促进链段活化(图8(a)),使准固体SPE在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得 $1.1\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和0.85的锂离子迁移数,组装电池在1 C下循环1200次后仍保持97.7%的容量。Li等^[58]在BC骨架上接枝双嵌段聚合物形成多功能支撑膜,不仅提升了机械强度与抗氧化性,还显著减小了膜厚,提高能量密度,并在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下依旧保持形状稳定,展现出卓越的热稳定性(图8(b))。

配位化学策略同样能在分子层面打通传输通道。金属离子与纤维素—OH的配位可诱导链构象重排,从而削弱氢键并在局域产生有利于离子扩散的空间^[59]。例如,Yang等^[6]通过 Cu^{2+} 节点构筑纤维素衍生超分子框架,结果显示材料形成了独特的晶体结构,并实现了0.78的锂离子迁移数与0~4.5 V的宽稳定窗口,在1 C下循环200次后仍保持94%的容量(图8(c))。进一步的研究发现,天然膨润土的引入亦可通过与纤维素的配位分隔形成二维通道,使室温下电导率升至 $8.99\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[60]。

化学接枝进一步提供了构建高效传输路径的可能。例如,邻苯二甲酸酯基团可通过酯化引入纤维素,从而在提供多氧配位位点的同时重塑氢键网络^[61],使SPE在室温下达到 $1.09\times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率、0.81的锂离子迁移数及12 MPa的机械强度,并在1000次循环后保持87%的容量(图9(a))。此外,通过ATRP在纤维素上接枝聚(聚乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯可构建刷状结构,有助于形成有序微观通道(图9(b)),使电解质在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下达到 $8.00\times 10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率,并在0.2 C下实现超过450次稳定循环且库伦效率>99%^[62]。若进一步引入低分子聚乙二

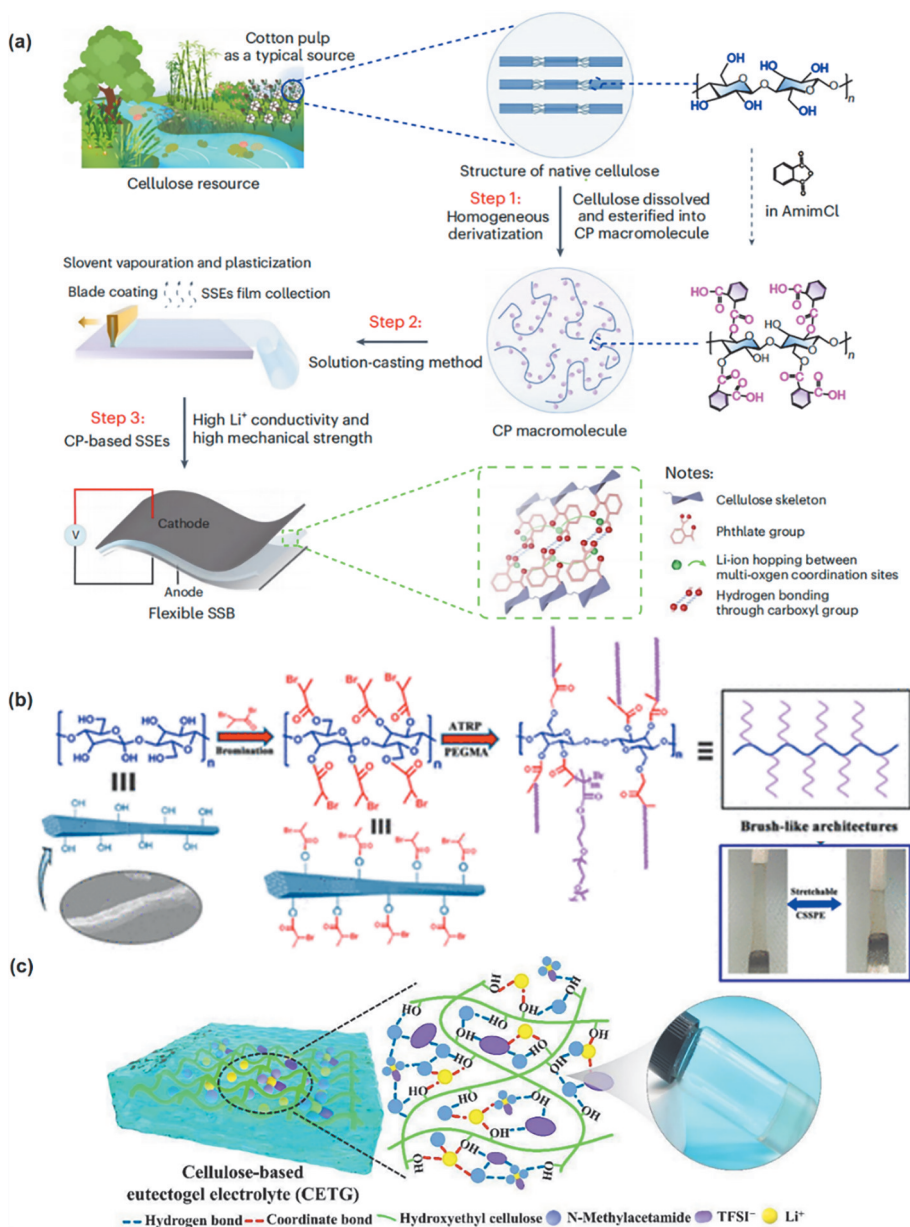


图9 (a) CP-SSE制备的示意图^[61]; (b) 刷状纤维素基聚合物的合成路线以及SPE拉伸性能(右)^[62]; (c) 纤维素基SPE的制备示意图^[64]。

Figure 9 (a) Fabrication of CP-SSE^[61]; (b) Synthesis of brush-like-cellulose-based polymers and mechanical tensile properties of SPE (right)^[62]; (c) Preparation process of cellulose-based SPE^[64].

3.2 淀粉

淀粉是自然界中最丰富的生物质资源之一,其结构单元与纤维素相似,主要由许多 α -葡萄糖分子通过 α (1-4)-糖苷键连接而成^[65]。尽管淀粉单体中每个葡萄糖分子含有2个—O—和3个—OH基团,可通过氢键网络促进锂离子的传导与解离,但其化学性质却与纤维素呈现出明显差异。研究表明,天然淀粉分子链中糖苷键稳定性较低:当 $\text{pH} > 13$ 时,—OH会完全电离成 H^+ 和 O^{2-} ,主链—O—与锂形成强离子键,导致

锂离子无法释放并生成不导电的络合物^[66];而在 $\text{pH} < 13$ 条件下,—OH又会构筑强亲水氢键网络,并与锂金属阳极反应生成黑色不可逆锂化层,从而诱发快速腐蚀^[67]。值得注意的是,淀粉同样易受酸水解及强氧化剂破坏,进而降低聚合度并改变其物理机械性能^[68]。

为解决上述问题,研究普遍采用对主链—OH的定向化学改性以削弱其与锂离子的键合作用。例如,—OH分别与KH560与硼烷发生反应形成交联结构,得到B-淀粉-Si (BStSi),其中

生成的B—O—C与Si—O—C键稳定性与C—O—C相当^[69]。研究发现,这种改性不仅提供更多锂结合位点与更短的迁移路径,还使所得SPE在25℃下获得 $3.10 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率与0.82的锂离子迁移数。在0℃条件下,电池倍率性能完全恢复,进一步证明了该结构的低温适应性^[70]。

然而,未加入外源组分的淀粉基SPE通常仍面临电化学窗口较窄(氧化电位约3.5 V,还原电位1.7 V)^[71-72]和电导率偏低的问题^[73]。研究表明,添加增塑剂或离子液体不仅能调控其与锂离子的相互作用强度,还可显著提升其在复杂条件下的稳定性与兼容性。例如,淀粉与LiCl、LiI或LiClO₄共混制备的SPE在室温下电导率多处于 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 数量级^[41, 74]。研究发现,甘油是提高淀粉基SPE性能最有效的增塑剂之一,其构建的柔性氢键网络可保持较高离子电导率($3.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),并赋予器件0.5 mA下240 F·g⁻¹的高比电容与2000次循环保持97%的库仑效率^[75]。进一步的研究表明,离子液体掺杂同样能显著提高电导率,如通过溶液浇铸法将高导电性1-己基-3-甲基咪唑碘化物(HmImI)掺入玉米淀粉基SPE后,其结晶度明显下降,电导率提升至 $1.90 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,同时材料在200℃以上仍保持良好稳定性,制备的双电层电容器在0.01 Hz下比电容达到135 F·g⁻¹(图10(a))^[76]。

3.3 壳聚糖

壳聚糖来源于甲壳素,是一种具有丰富氨基和羟基的天然线型多糖,能够与锂离子发生配位并形成连续离子迁移通道^[77]。基于这一分子特性,其在SPE中既能通过复合方式提升链段活性和界面稳定性,也能通过结构改性实现离子通道与聚合物物理化学行为的深度调控,从而构成一类兼具可设计性与功能性的电解质材料。在复合增强体系中,增塑剂、无机或碳基填料以及盐的共同作用可有效调控链段运动、盐解离行为及界面稳定性。研究表明,增塑剂通过削弱壳聚糖内部氢键网络、提高无定形相比比例,可显著提高离子传输能力。例如,在壳聚糖-葡聚糖体系中同时引入硫氰酸铵与甘油后,室温电导率提升至 $3.08 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并在双电层电容器中保持良好的比电容、能量密度

与等效串联电阻稳定性^[78]。类似地,在SPE中添加填料可以通过调控聚合物-盐-填料三元界面相互作用,促进盐解离并改善锂/电解质界面行为^[79-80]。在各种无机纳米填料中,纳米SiO₂已被证明可有效提高锂/电解质界面的电化学稳定性^[81-82]。向壳聚糖基SPE中添加纳米SiO₂后,所得SPE具有 $9.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率,锂离子迁移数高达0.7,同时电化学稳定窗口得到拓宽,使电池在300次循环后仍保持134 mAh·g⁻¹容量^[83]。进一步的研究显示,多孔氧化石墨烯与SiO₂构建的三维复合网络可使电导率达到 $7.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并维持4.4 V的稳定窗口(图10(b));在全电池测试中,该材料实现了142.8 mAh g⁻¹的比容量与大于99.7%的库仑效率,循环稳定性亦得到验证^[84]。另一方面,盐含量亦对链段结构具有显著影响,研究指出NaI可降低材料的结晶度、扩大无定形区域,使其在30% (质量分数)条件下电导率达到 $1.11 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[85-86]。

在结构改性策略中,通过调控壳聚糖本身的化学组成与结构形态,可有效优化其与锂盐的相容性及界面反应行为。例如,羧甲基壳聚糖(CMCS)含有的一OH、—NH₂和—COOH等功能基团能够增加LiTFSI的解离程度并抑制PEO的结晶,使复合电解质在60℃下实现 $2.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率(显著高于纯PEO的 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。同时,CMCS的引入提升了机械韧性;锂对称电池实现超过2500 h的稳定循环,磷酸铁锂电池亦保持135.5 mAh·g⁻¹容量^[87]。进一步的研究发现,由质子化壳聚糖与PEO构成的纳米颗粒(CPNP)可形成连续界面网络,其中PEO链的均匀包覆与壳聚糖链上质子化NH₃⁺位点对TFSI⁻的吸附作用共同促进盐解离(图10(c)),从而在室温下获得 $1.02 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率;组装电池在300次循环后仍保持99%的库仑效率与94%的容量保持率^[88]。

3.4 蛋白质类

蛋白质类生物质材料是由肽键(由一个氨基酸的—NH₂与另一个氨基酸的—COOH形成的酰胺键)连接而成的有机高分子材料,如大豆蛋白、牛血清白蛋白(BSA)等。蛋白质作为由20种不同氨基酸组成的聚合物,其主链富含C=O、—N—H、—COOH和—OH等功能基

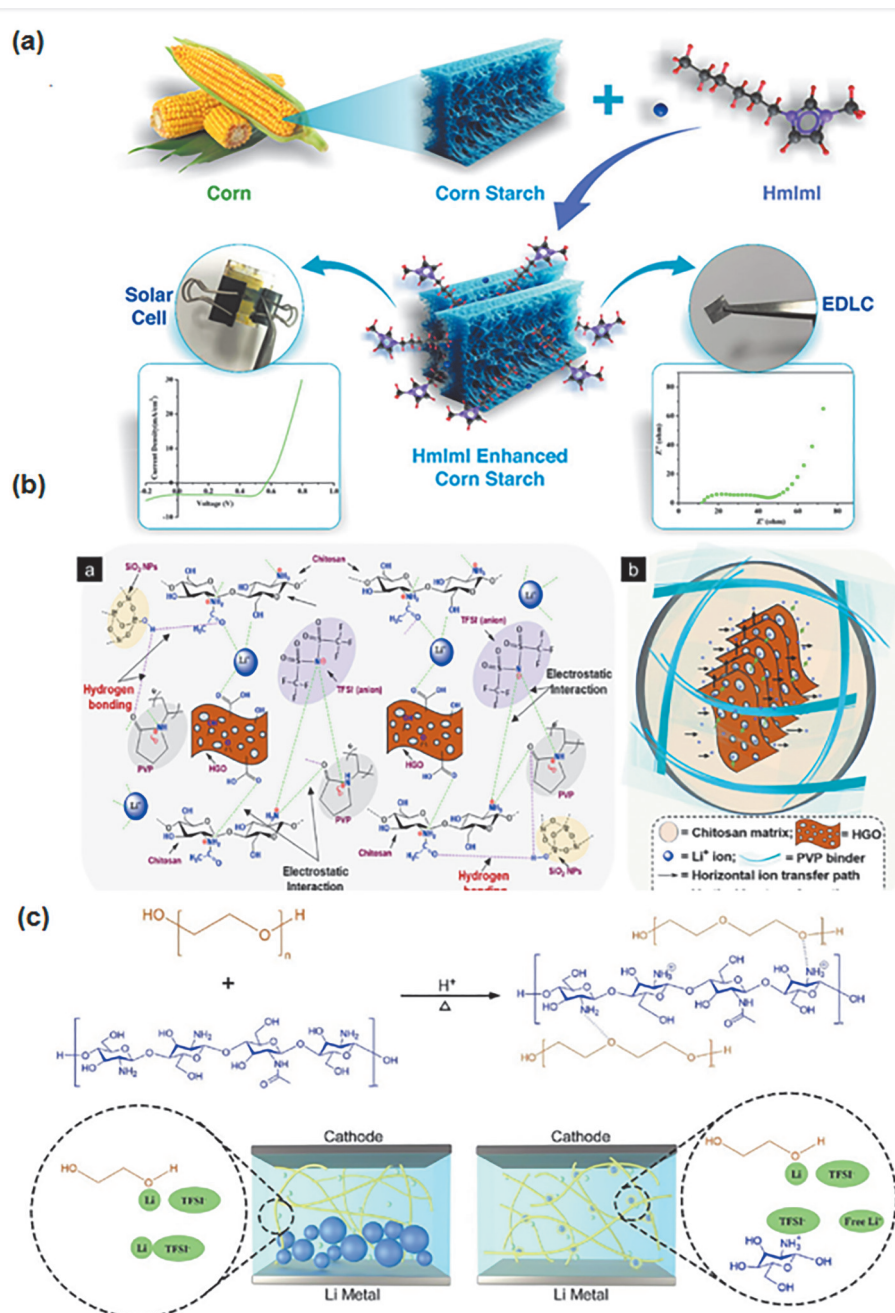


图10 (a) 玉米淀粉基聚合物电解质合成示意图、DSSC的J-V特性(左)以及EDLC在 $10^6 \sim 10^{-2}$ Hz频率范围内的奈奎斯特图(右)^[76]; (b) 在SPEM-2中与前驱体的相互作用、离子转移路径^[84]; (c) CPNP的合成机制及形成示意图^[88]。

Figure 10 (a) Synthesis process of cornstarch-based polymer electrolytes, current density-voltage (J-V) characteristics of DSSCs (left), and Nyquist plots of EDLCs in the frequency range of 10^6 to 10^{-2} Hz (right)^[76]; (b) Interactions between SPEM-2 and ion transport^[84]; (c) Synthesis mechanism and formation process of CPNP^[88].

团,可吸附锂离子并与锂盐发生相互作用,促进盐的解离,从而释放更多自由锂离子并提高离子电导率。基于此特性,蛋白质可作为功能性添加剂来改善固态聚合物电解质的离子传输性能。研究表明,蛋白质添加剂能够显著提高PEO基SPE的Li⁺迁移能力,其传输行为在一定程度上与蛋白质链段的节段运动解耦,这是由

于带正电荷的氨基酸可锁定阴离子,为Li⁺沿肽链提供中间跳跃位点,从而降低传输能垒^[89-90]。

以大豆蛋白为例,在动态共价交联SPE中,大豆分离蛋白中的带正电氨基酸可吸引并束缚LiTFSI中的TFSI⁻阴离子,促进Li⁺迁移,提高离子电导率(图11(a)~(b))。基于大豆分离蛋白的新型SPE基质通过动态亚胺交联网络形成,添

加 LiTFSI 后在 30 °C 下的电导率可超过 $3.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该交联聚合物不仅可在高温 (100 °C) 或常温 (25 °C) 下通过水重塑回收, 还具有高机械强度 (5 MPa)、可重复使用和不易燃等特性。蛋白质与 TFSI⁻ 的相互作用进一步增强了 Li⁺ 传输能力, 使材料在 30 °C 下展现出优异的离子电导率和 240 °C 的热稳定性。电池测试显示, 在 60 °C 下, 电池在不同电流密度循环 5 次后放电比容量在恢复原电流密度时可快速回升且保持稳定, 平均库仑效率接近 100%^[91]。

进一步的研究发现, 蛋白质的不同带电基

团组合对 SPE 性能具有显著影响。例如, BSA 中的带电基团可促进锂盐解离, 提高离子导电性。然而, 与带更多负电基团的 α -淀粉酶 (AMS) 或带更多正电基团的 BSA 相比, 具有平衡正负基团的酪蛋白 (CS) 能够赋予 SPE 更高的锂离子迁移数 (0.45)、较高的离子电导率 ($5.62 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 30 °C) 以及优越的机械性能。这一效应可归因于带正电基团在室温下捕获 TFSI⁻ 和 [EO]⁻, 增加锂离子迁移数, 同时带负电基团通过吸附 Li⁺ 提供额外迁移路径, 避免离子局部聚集问题 (如 AMS 中观察到的情况) (图 11(c))。此

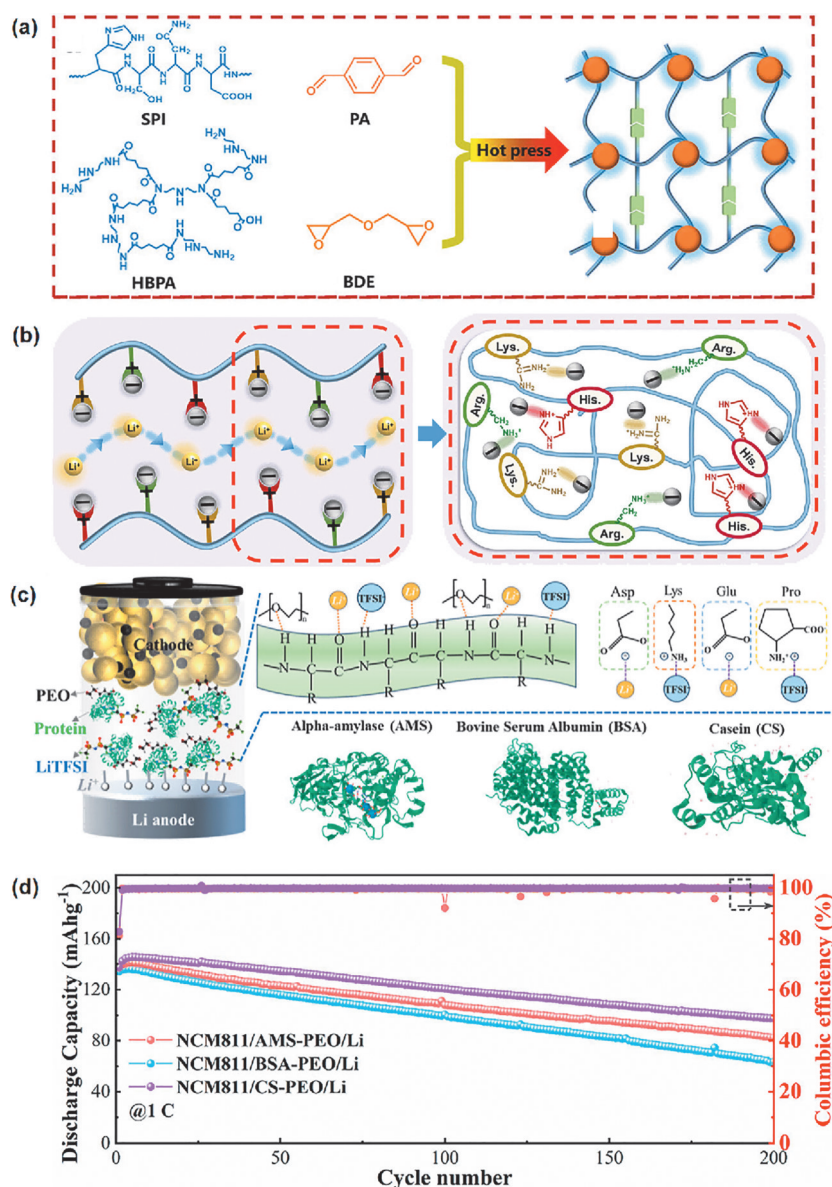


图 11 (a) 基于 SPI 的类玻璃高分子动态共价网络的制备示意图^[91]; (b) Li⁺ 传输机制^[91]; (c) 蛋白质中主要氨基酸官能团对 PEO 基 SPE 的作用机制示意图^[92]。

Figure 11 (a) Synthesis of SPI-based glass-like polymer dynamic covalent networks; (b) Li⁺ transport mechanism^[91]; (c) Mechanism of key amino acid functional groups in proteins on PEO-based solid electrolytes^[92].

外,CS能够促进锂的均匀镀剥,并形成稳定的固体电极-电解质界面。在与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 阴极配对时,1 C速率下循环200次后仍可保持 $97.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量^[92]。

3.5 多酚类

多酚类生物质材料是指分子结构单元中富含酚基或其衍生物的天然高分子,如木质素、大漆(中华漆)和单宁等。其中,木质素作为植物中的芳香族高分子,由多种芳香族单元(苯丙烷类化合物)通过交联半纤维素和纤维素形成网络结构,为植物提供机械强度。这一天然的三维交联结构及其对有机溶剂和酸的耐受性,使

木质素成为构建或增强聚合物物理网络的研究热点^[93-94]。

在电解质设计中,木质素不仅可提供丰富的官能团作为负电位位点促进离子迁移,还可通过调控分子间相互作用优化离子通道。Lin等^[95]通过木质素与双(氟磺酰基)酰亚胺钠的溶剂化及脱溶剂化处理制备木质素基SPE。研究发现,TFSI的存在减弱了木质素苯环的 $\pi-\pi$ 相互作用,增加分子间距并减少空间阻碍,从而形成更多迁移位点,有效促进 Na^+ 在电解质中的传输(图12(a))。该SPE在室温下表现出 $3.4\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高离子电导率和0.53的高离子迁移

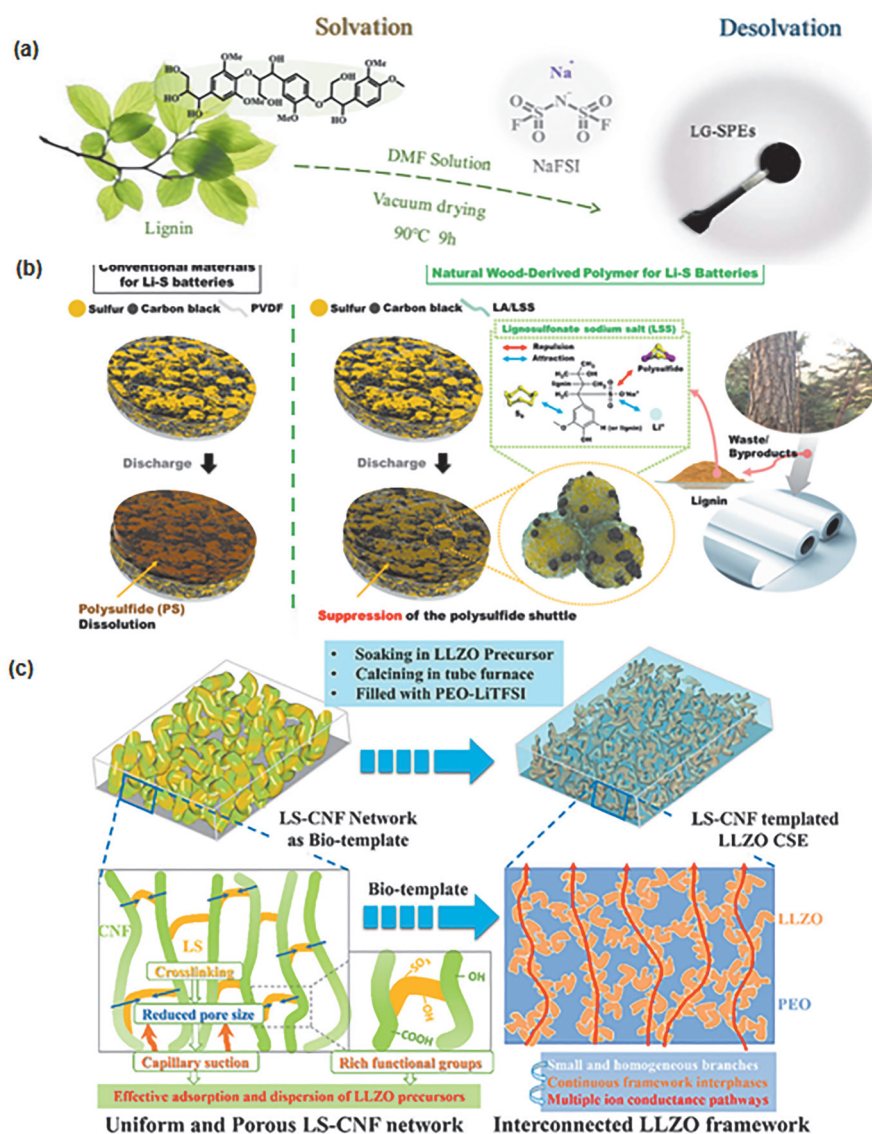


图12 (a) 木质素基SPE制备过程示意图^[95]; (b) 传统黏合剂和阴离子功能化的SPE^[96]; (c) 以LS-CNF网络为生物模板合成LLZO框架衍生的CSEs示意图^[97]。

Figure 12 (a) Synthesis of lignin-based SPEs; (b) Conventional binder versus anion-functionalized LSS polymer^[96]; (c) Synthesis of LLZO framework-derived CSEs using LS-CNF network as abio-template^[97].

数, 组装的全固态钠离子电池在室温下显示优异的循环性能, 其比容量可达 $95 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.1 C 条件下循环 200 次后容量保持率为 82%, 平均库仑效率接近 100%, 显示出相较于以往报道的固态钠离子电池显著的电化学优势。

木质素的性能还与其来源及提取工艺密切相关。牛皮纸木质素主要含—SH 基团, 而木质素磺酸钠则富含磺酸盐基团, 表现出良好的水溶性与两亲性特性, 有利于分散疏水性电极材料^[96]。利用木质素磺酸钠作为黏合剂的硫阴极, 在 $1675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流速率下仍可保持 $661 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的倍率性能, 同时使用原始硫活性材料可实现 $1.55 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的稳定面容量 (图 12(b)), 显示出木质素官能对电极-电解质界面的重要作用。

此外, 木质素磺酸盐 (LS) 可作为 SPE 的交联剂, 通过与 CNF 共同构建多孔网络, 为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 骨架和 PEO-LiTFSI 聚合物提供生物模板化支撑 (图 12(c))。该复合 SPE 在室温下表现出 $1.37 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的优异离子电导率, 远高于传统 PEO 聚合物电解质 (约 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 组装的锂离子电池在高初始容量 $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环稳定, 库仑效率接近 100%^[97]。

4 总结与展望

SPE 凭借优异的柔韧性、良好的可加工性以及电极界面的高度相容性, 在构建高安全性、高能量密度储能器件方面展现出广阔发展空间。天然高分子材料因其来源广泛、成本低廉、可再生性强, 并富含多种极性官能团, 成为构筑绿色高性能 SPE 的理想基底材料^[98], 同时在燃料电池、超级电容器、二次电池与传感器等电化学器件中表现出重要应用价值^[93]。

本文总结了近年来天然高分子在 SPE 中的研究进展, 梳理了其“结构-性能-应用”之间的内在关联。从分子结构与官能团特性出发, 阐明了天然高分子在增强 SPE 物理与电化性能方面的作用机制, 并总结了纤维素、壳聚糖、木质素等天然高分子在多尺度结构中的功能特点及其应用现状。尽管天然高分子基 SPE 在近年来取得了重要进展, 其性能优化与应用拓展仍有待进一步突破。结合当前研究趋势, 未来可从以下方向着力推进。

(1) 天然高分子普遍存在强氢键网络和加工性受限的问题, 仍需开发绿色、低毒、可回收的高效溶解与加工体系。深共晶溶剂、生物基离子液体等新型溶剂体系有望替代传统碱性溶剂, 而通过醚化、酯化或可控接枝聚合等结构调控手段, 可削弱链间氢键以实现链段柔顺化和离子通道扩展。此外, 随着机器学习在分子间相互作用预测中的发展, 利用人工智能对溶剂体系进行快速筛选与溶解度窗口预测, 有望显著提升天然高分子加工路线的可设计性和效率。

(2) 提升室温离子电导率仍是天然高分子 SPE 亟需攻克的核心科学问题。未来可借助结构-离子协同调控策略, 如通过金属离子配位构建超分子导离子框架、在多糖或蛋白质基质中引入纳米 SiO_2 、MXene 等功能填料重构微观极性环境, 或通过接枝共聚抑制结晶度以增强链段运动性。同时, 结合先进表征技术和模拟手段对离子传输机理进行更深入的解析, 将有助于从分子尺度建立天然高分子 SPE 的结构-性能关系图。

(3) 构建兼具高机械强度与超薄形态的天然高分子电解质膜仍是推动高能量密度固态电池发展的关键。在薄化过程中常常出现力学性能不足的问题, 因此需要发展新的结构设计理念, 如引入刷型拓扑结构以同时实现膜厚可控与力学增强, 或基于天然高分子独特的官能团通过界面吸附作用实现多尺度结构调控。这些策略将有助于突破“薄型化”与“高强度”之间的传统权衡限制。

(4) 天然高分子材料在电化学环境中的结构稳定性和界面相容性仍需进一步提升。以淀粉为例, 其糖苷键在电化学条件下易发生降解, 因此通过化学键的稳定化改造 (如构建 $\text{B}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键) 可有效提升其化学稳定性和电化学耐受性; 蛋白质基电解质则可通过引入动态共价网络实现自适应调节与一定程度的自修复能力, 从而显著改善循环过程中界面接触的持续性。与此同时, 引入功能化离子液体、增塑剂等添加剂可进一步改善 Li^+ 溶剂化结构、拓宽电化学窗口并降低界面阻抗。人工智能技术也将在界面演化研究中发挥越来越重要的作用, 通过分析原位表征数据并建立界面失效数据库, 可实现固体电解质界面膜 (SEI) 成分、分解路径及长期稳定性的可视化预测, 加速界面调控策略的优化。

参考文献

- 1 Wang H C, Sheng L, Yasin G, et al. Reviewing the current status and development of polymer electrolytes for solid-state lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, **2020**, 33: 188-215.
- 2 Cheng X, Pan J, Zhao Y, et al. Gel polymer electrolytes for electrochemical energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, **2018**, 8(7): 1702184.
- 3 Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1975**, 5(1): 63-69.
- 4 Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, et al. Polymer electrolytes for lithium-based batteries: Advances and prospects [J]. *Chem*, **2019**, 5(9): 2326-2352.
- 5 Zhu M, Wu J, Wang Y, et al. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, **2019**, 37: 126-142.
- 6 Yang C, Wu Q, Xie W, et al. Copper-coordinated cellulose ion conductors for solid-state batteries [J]. *Nature*, **2021**, 598(7882): 590-596.
- 7 Kim S K, Yoon Y, Ryu J H, et al. Recyclable high-performance polymer electrolyte based on a modified methyl cellulose-lithium trifluoromethanesulfonate salt composite for sustainable energy systems [J]. *ChemSusChem*, **2020**, 13(2): 376-384.
- 8 Huang J, Chi X, Yang J, et al. An ultrastable Na-Zn solid-state hybrid battery enabled by a robust dual-cross-linked polymer electrolyte [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(15): 17583-17591.
- 9 Tan J, Ao X, Dai A, et al. Polycation ionic liquid tailored PEO-based solid polymer electrolytes for high temperature lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, **2020**, 33: 173-180.
- 10 He Y, Dong Y, Qiao L, et al. Recent progress in ultra-thin solid polymeric electrolytes for next-generation lithium batteries [J]. *Energy Storage Materials*, **2024**, 67: 103329.
- 11 Guo Y, Liu J, Shao A, et al. Coordinated Na⁺ diffusion and multiscale interfacial engineering of polymer electrolyte for room-temperature solid sodium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, **2025**, 15(17): 2405104.
- 12 Liu Y, Wang P, Yang Z, et al. Lignin derived ultrathin all-solid polymer electrolytes with 3d single-ion nanofiber ionic bridge framework for high performance lithium batteries [J]. *Advanced Materials*, **2024**, 36(27): 2400970.
- 13 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 [J]. *Advanced Materials*, **2021**, 33(29).
- 14 Fonseca-García A, Jiménez-Regalado E J, Aguirre-Loredo R Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 251: 117009.
- 15 Wu M, Zhang X, Zhao Y, et al. A high-performance hydroxide exchange membrane enabled by Cu²⁺-crosslinked chitosan [J]. *Nature Nanotechnology*, **2022**, 17(6): 629-636.
- 16 Mai W, Cao Q, Zheng M, et al. A fast ionic transport copolymeric network for stable quasi-solid lithium metal battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, **2023**, 87: 491-500.
- 17 Chen L, Fan L Z. Dendrite-free Li metal deposition in all-solid-state lithium sulfur batteries with polymer-in-salt polysiloxane electrolyte [J]. *Energy Storage Materials*, **2018**, 15: 37-45.
- 18 Zhang J, Yue L, Hu P, et al. Taichi-inspired rigid-flexible coupling cellulose-supported solid polymer electrolyte for high-performance lithium batteries [J]. *Scientific Reports*, **2014**, 4(1): 6272.
- 19 Zheng X, Liu K, Yang T, et al. Sandwich composite PEO@($\text{Er}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}$) $\text{Ti}_{0.95}\text{O}_2$ @cellulose electrolyte with high cycling stability for all-solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2021**, 877: 160307.
- 20 Yang J, Cao Z, Chen Y, et al. Dry-processable polymer electrolytes for solid manufactured batteries [J]. *ACS Nano*, **2023**, 17(20): 19903-19913.
- 21 Chiappone A, Nair J R, Gerbaldi C, et al. Microfibrillated cellulose as reinforcement for Li-ion battery polymer electrolytes with excellent mechanical stability [J]. *Journal of Power Sources*, **2011**, 196(23): 10280-10288.
- 22 Nayak P, Ismayil, Shetty S K, et al. Unleashing the potential of eco-friendly chitosan: Methylcellulose polyblend electrolytes via magnesium acetate doping for solid state batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, **2023**, 72: 108503.
- 23 Vijayalekshmi V, Khastgir D. Eco-friendly methanesulfonic acid and sodium salt of dodecylbenzene sulfonic acid

- doped cross-linked chitosan based green polymer electrolyte membranes for fuel cell applications [J]. *Journal of Membrane Science*, **2017**, 523: 45-59.
- 24 Yuan B H, Cong Z, Cheng Z, et al. Bacteria cellulose framework-supported solid composite polymer electrolytes for ambient-temperature lithium metal batteries [J]. *Nanotechnology*, **2022**, 33(41): 415401.
- 25 Jeong D, Shim J, Shin H, et al. Sustainable lignin-derived cross-linked graft polymers as electrolyte and binder materials for lithium metal batteries [J]. *ChemSusChem*, **2020**, 13(10): 2642-2649.
- 26 De Haro J C, Tatsi E, Fagiolarì L, et al. Lignin-based polymer electrolyte membranes for sustainable aqueous dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9(25): 8550-8560.
- 27 Song X, Ma K, Wang J, et al. Three-dimensional metal-organic framework@cellulose skeleton-reinforced composite polymer electrolyte for all-solid-state lithium metal battery [J]. *ACS Nano*, **2024**, 18(19): 12311-12324.
- 28 Zeng Q, Wang J, Li X, et al. Cross-linked chains of metal-organic framework afford continuous ion transport in solid batteries [J]. *ACS Energy Letters*, **2021**, 6(7): 2434-2441.
- 29 Wang C, Huang D, Li S, et al. Three-dimensional-percolated ceramic nanoparticles along natural-cellulose-derived hierarchical networks for high Li⁺ conductivity and mechanical strength [J]. *Nano Letters*, **2020**, 20(10): 7397-7404.
- 30 Lin Y, Cheng Y, Li J, et al. Biocompatible and biodegradable solid polymer electrolytes for high voltage and high temperature lithium batteries [J]. *Rsc Advances*, **2017**, 7(40): 24856-24863.
- 31 Li L, Fang C, Wei W, et al. Nano-ordered structure regulation in delithiated Si anode triggered by homogeneous and stable Li-ion diffusion at the interface [J]. *Nano Energy*, **2020**, 72: 104651.
- 32 Ai S, Wang T, Li T, et al. A chitosan/poly(ethylene oxide)-based hybrid polymer composite electrolyte suitable for solid-state lithium metal batteries [J]. *ChemistrySelect*, **2020**, 5(10): 2878-2885.
- 33 Lu X, Duan M, Li J. Increase of the ionic conductivity of perovskite-type lithium-ion conductor by bacterial cellulose templating [J]. *Ceramics International*, **2023**, 49(15): 24981-24988.
- 34 Sabrina Q, Ratri C R, Hardiansyah A, et al. Flexible fibrous structure of bacterial cellulose by synergic role carboxymethyl cellulose and glycerol for LiB polymer electrolyte [J]. *Materials Research Express*, **2023**, 10(5): 055305.
- 35 Nirmale T C, Karbhal I, Kalubarme R S, et al. Facile Synthesis of unique cellulose triacetate based flexible and high performance gel polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9(40): 34773-34782.
- 36 Ma Q, Liu D, Wang B, et al. Cellulose acetate-promoted polymer-in-salt electrolytes for solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2023**, 27(6): 1411-1421.
- 37 Gao C, Li X, Wei G, et al. Cellulose acetate propionate incorporated PVDF-HFP based polymer electrolyte membrane for lithium batteries [J]. *Composites Communications*, **2022**, 33: 101226.
- 38 Liu H, Mulderig L, Hallinan Jr. D, et al. Lignin-based solid polymer electrolytes: Lignin-graft-poly(ethylene glycol) [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, **2021**, 42(3): 2000428.
- 39 Liu Z, Shikinaka K, Otsuka Y, et al. Enhanced ionic conduction in composite polymer electrolytes filled with plant biomass “lignin” [J]. *Chemical Communications*, **2022**, 58(28): 4504-4507.
- 40 Long L, Wang S, Xiao M, et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4(26): 10038-10069.
- 41 Cao Y, Zhang G, Zou J, et al. Natural pyranosyl materials: Potential applications in solid-state batteries [J]. *ChemSusChem*, **2023**, 16(9): e202202216.
- 42 Du Z, Su Y, Qu Y, et al. A mechanically robust, biodegradable and high performance cellulose gel membrane as gel polymer electrolyte of lithium-ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, **2019**, 299: 19-26.
- 43 Zhao L, Fu J, Du Z, et al. High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 593: 117428.
- 44 Lizundia E, Costa C M, Alves R, et al. Cellulose and its derivatives for lithium ion battery separators: A review on the processing methods and properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2020**, 1: 100001.
- 45 Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications [J]. *Chemical Reviews*, **2010**, 110(6): 3479-3500.

- 46 Abouloula C N, Selvanathan M, Abdullah V, et al. A novel application for oil palm empty fruit bunch: Extraction and modification of cellulose for solid polymer electrolyte [J]. *Ionics*, **2018**, 24(12): 3827-3836.
- 47 Lizundia E, Goikuria U, Vilas J L, et al. Metal nanoparticles embedded in cellulose nanocrystal based films: material properties and post-use analysis [J]. *Biomacromolecules*, **2018**, 19(7): 2618-2628.
- 48 Qin H, Fu K, Zhang Y, et al. Flexible nanocellulose enhanced Li^+ conducting membrane for solid polymer electrolyte [J]. *Energy Storage Materials*, **2020**, 28: 293-299.
- 49 Hu B, Han S, Zhang J, et al. Toward robust solid-state lithium metal batteries by stabilizing a polyethylene oxide-based solid electrolyte interface with a biomass polymer filler [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, 650: 203-210.
- 50 Cai X, You X, Wang F, et al. Performance improvement of PVA-based alkaline polymer electrolyte membrane using micro-crystalline cellulose as functional filler [J]. *Applied Physics A*, **2021**, 127(5): 357.
- 51 Li Y, Sun Z, Liu D, et al. Bacterial cellulose composite solid polymer electrolyte with high tensile strength and lithium dendrite inhibition for long life battery [J]. *Energy & Environmental Materials*, **2021**, 4(3): 434-443.
- 52 Wu H, Wang J, Zhao Y, et al. A branched cellulose-reinforced composite polymer electrolyte with upgraded ionic conductivity for anode stabilized solid-state Li metal batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, **2019**, 3(10): 2642-2656.
- 53 Gao C, Li X, Wei G, et al. Flexible PVDF-HFP based hybrid composite solid electrolyte membrane co-filled with hydroxypropyl methyl cellulose and $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ for high-performance solid-state lithium batteries [J]. *Industrial Crops and Products*, **2023**, 195: 116426.
- 54 Aziam H, Ouarga A, Ettalibi O, et al. Phosphorylated cellulose nanofiber as sustainable organic filler and potential flame-retardant for all-solid-state lithium batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, **2023**, 62: 106838.
- 55 Moon R J, Martini A, Nairn J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites [J]. *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(7): 3941-3994.
- 56 马小婷, 徐雁. 纳米纤维素:多层次跨尺度无机功能体系的构筑平台 [J]. 高分子学报, **2020**, 51(8): 833-863.
- 57 Wang D, Xie H, Liu Q, et al. Low-cost, high-strength cellulose-based quasi-solid polymer electrolyte for solid-state lithium-metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 62(25): 202302767.
- 58 Li C P, Zhong Y, Liao R F, et al. Robust and antioxidative quasi-solid-state polymer electrolytes for long-cycling 4.6 V lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, **2025**, 37(21): 2500142.
- 59 Dong Q, Zhang X, Qian J, et al. A cellulose-derived supramolecule for fast ion transport [J]. *Science Advances*, **2022**, 8(49): 2031.
- 60 Wang S, Yu L, Wang S, et al. Strong, tough, ionic conductive, and freezing-tolerant all-natural hydrogel enabled by cellulose-bentonite coordination interactions [J]. *Nature Communications*, **2022**, 13(1): 3408.
- 61 Li J, Hu Z, Zhang S, et al. Molecular engineering of renewable cellulose biopolymers for solid-state battery electrolytes [J]. *Nature Sustainability*, **2024**, 7(11): 1481-1491.
- 62 Wang S, Zhang L, Zeng Q, et al. Cellulose microcrystals with brush-like architectures as flexible all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion battery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, 8(8): 3200-3207.
- 63 Nematdoust S, Najjar R, Bresser D, et al. Partially oxidized cellulose grafted with polyethylene glycol mono-methyl ether (*m*-PEG) as electrolyte material for lithium polymer battery [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2020**, 240: 116339.
- 64 Xu Y, Cui J, Guo B, et al. Cellulose-based eutectogel electrolyte with high ionic conductivity for solid-state lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 491: 151783.
- 65 Xiao S Y, Yang Y Q, Li M X, et al. A composite membrane based on a biocompatible cellulose as a host of gel polymer electrolyte for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, **2014**, 270: 53-58.
- 66 Lammers G, Stamhuis E J, Beenackers A A C M. Kinetics of the hydroxypropylation of potato starch in aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32 (5): 835-842.
- 67 Liao K, Wu S, Mu X, et al. Developing a “water-defendable” and “dendrite-free” lithium-metal anode using a simple and promising GeCl_4 pretreatment method [J]. *Advanced Materials*, **2018**, 30(36): 1705711.
- 68 Ren F, Wang J, Xie F, et al. Applications of ionic liquids in starch chemistry: A review [J]. *Green Chemistry*, **2020**, 22(7): 2162-2183.
- 69 Han P, Zhu Y, Liu J. An all-solid-state lithium ion battery electrolyte membrane fabricated by hot-pressing method

- [J]. *Journal of Power Sources*, **2015**, 284: 459-465.
- 70 Lin Z, Liu J. Low-temperature all-solid-state lithium-ion batteries based on a di-cross-linked starch solid electrolyte [J]. *RSC Advances*, **2019**, 9(59): 34601-34606.
- 71 Gupta S, Varshney P K. Effect of plasticizer on the conductivity of carboxymethyl cellulose-based solid polymer electrolyte [J]. *Polymer Bulletin*, **2019**, 76(12): 6169-6178.
- 72 Diana M I, Selvasekarapandian S, Selvin P C, et al. A physicochemical elucidation of sodium perchlorate incorporated alginate biopolymer: Toward all-solid-state sodium-ion battery [J]. *Journal of Materials Science*, **2022**, 57(17): 8211-8224.
- 73 Jothi M A, Vanitha D, Sundaramahalingam K, et al. Utilisation of corn starch in production of “eco friendly” polymer electrolytes for proton battery applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2022**, 47(67): 28763-28772.
- 74 Khanmirzaei M H, Ramesh S, Ramesh K. Effect of different iodide salts on ionic conductivity and structural and thermal behavior of rice-starch-based polymer electrolytes for dye-sensitized solar cell application [J]. *Ionics*, **2015**, 21(8): 2383-2391.
- 75 Kasturi P R, Ramasamy H, Meyrick D, et al. Preparation of starch-based porous carbon electrode and biopolymer electrolyte for all solid-state electric double layer capacitor [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2019**, 554: 142-156.
- 76 Konwar S, Siyahjani Gultekin S, Gultekin B, et al. Stable efficient solid-state supercapacitors and dye-sensitized solar cells using ionic liquid-doped solid biopolymer electrolyte [J]. *ACS Omega*, **2024**, 9(38): 39696-39702.
- 77 Cheng M, Deng J, Yang F, et al. Study on physical properties and nerve cell affinity of composite films from chitosan and gelatin solutions [J]. *Biomaterials*, **2003**, 24(17): 2871-2880.
- 78 Hadi J M, Aziz S B, Kadir M F Z, et al. Design of plasticized proton conducting Chitosan: Dextran based biopolymer blend electrolytes for EDLC application: Structural, impedance and electrochemical studies [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, **2021**, 14(11): 103394.
- 79 Arya A, Saykar N G, Sharma A L. Impact of shape (nanofiller vs. nanorod) of TiO₂ nanoparticle on free-standing solid polymeric separator for energy storage/conversion devices [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**, 136(16): 47361.
- 80 Arya A, Sharma A L. Insights into the use of polyethylene oxide in energy storage/conversion devices: A critical review [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2017**, 50 (44): 443002.
- 81 Li J, Hu R, Zhou H, et al. Nano-SiO₂@PMMA-doped composite polymer PVDF-HFP/PMMA/PEO electrolyte for lithium metal batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2020**, 31(3): 2708-2719.
- 82 Huang H, Ding F, Zhong H, et al. Nano-SiO₂-embedded poly(propylene carbonate)-based composite gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(20): 9539-9549.
- 83 Ai S, Mazumdar S, Li H, et al. Nano-silica doped composite polymer chitosan/poly(ethylene oxide)-based electrolyte with high electrochemical stability suitable for quasi solid-state lithium metal batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2021**, 895: 115464.
- 84 Hassan M M, Bristi A A, He X, et al. Novel nanoarchitecture of 3D ion transfer channel containing nanocomposite solid polymer electrolyte membrane based on holey graphene oxide and chitosan biopolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 466: 143159.
- 85 Rahman N A, Hanifah S A, Mobarak N N, et al. Chitosan as a paradigm for biopolymer electrolytes in solid-state dye-sensitised solar cells [J]. *Polymer*, **2021**, 230: 124092.
- 86 Jamróz E, Janik M, Juszczak L, et al. Composite biopolymer films based on a polyelectrolyte complex of furcellaran and chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, **2021**, 274: 118627.
- 87 Chi B Y, Wang K, Gao X J, et al. Carboxymethyl chitosan composited poly(ethylene oxide) electrolyte with high ion conductivity and interfacial stability for lithium metal batteries [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2024**, 273: 132993.
- 88 Huang Y, Cheng Y, Zhang H, et al. Protonated chitosan nanostructures for enhancing ionic conductivity of solid-state electrolytes [J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 470: 144120.
- 89 Ying C, Wang C, Zhong W H, et al. Effects of anions and protein structures on protein-based solid electrolytes [J].

- Advanced Materials Technologies*, **2023**, 8(11): 2201875.
- 90 Ying C, Fu X, Zhong W H, et al. Decoupled ion transport in protein-based solid electrolyte through ab initio calculations and experiments [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2021**, 12(39): 9429-9435.
- 91 Gu W, Li F, Liu T, et al. Recyclable, self-healing solid polymer electrolytes by soy protein-based dynamic network [J]. *Advanced Science*, **2022**, 9(11): 2103623.
- 92 Tao J, Wen L, Liu Q, et al. Balancing charged groups in protein additives: A key to enhancing the performance of polymer-based electrolytes in solid-state lithium-metal batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2024**, 12(18): 7179-7186.
- 93 Lizundia E, Kundu D. Advances in natural biopolymer-based electrolytes and separators for battery applications [J]. *Advanced Functional Materials*, **2021**, 31(3): 2005646.
- 94 Dai L, Zhu W, Lu J, et al. A lignin-containing cellulose hydrogel for lignin fractionation [J]. *Green Chemistry*, **2019**, 21(19): 5222-5230.
- 95 Lin X, Hong R, Su S, et al. Naturally superionic polymer electrolyte of macromolecular lignin for all-solid-state sodium-ion batteries at room temperature [J]. *Energy Storage Materials*, **2025**, 74: 103900.
- 96 Jeon J, Yoo J K, Yim S, et al. Natural-wood-derived lignosulfonate ionomer as multifunctional binder for high-performance lithium-sulfur battery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2019**, 7(21): 17580-17586.
- 97 Zhang H, An X, Lu Z, et al. A three dimensional interconnected $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ framework composite solid electrolyte utilizing lignosulfonate/cellulose nanofiber bio-template for high performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, **2020**, 477: 228752.
- 98 Shogren R, Wood D, Orts W, et al. Plant-based materials and transitioning to a circular economy [J]. *Sustainable Production & Consumption*, **2019**, 19: 194-215.

Research Progress in Natural Polymer-Based Solid Polymer Electrolytes

WU Wen-jing¹, CAO Qiao-ying¹, HU Hang¹, XIAO Yong¹, LI Jia-Shen^{2*}, LIANG Ye-Ru^{1*}

(¹Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Chemical Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; ²Department of Materials, The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom)

Abstract With the increasing demand for high safety and high energy density in electrochemical energy storage, solid-state polymer electrolytes (SPEs) have emerged as a promising direction due to their ability to effectively mitigate safety risks associated with liquid electrolyte leakage and dendrite formation. Natural polymers, featuring unique molecular structures and abundant functional groups, as well as renewable and environmentally friendly characteristics, represent ideal candidates for constructing green SPEs. This review systematically summarizes recent progress in the development of natural polymer-based SPEs, highlighting the critical mechanisms by which their molecular structures and functional groups enhance mechanical properties and optimize electrochemical performance. The review further outlines multidimensional structural design principles, including graft modification, cross-linked network construction, and inorganic filler incorporation, and discusses key scientific issues related to improving ionic conductivity, mechanical strength, and thermal stability. Finally, by analyzing the current state of research, the review evaluates the potential applications and challenges of natural polymer-based SPEs in electrochemical energy storage devices, providing strategies and insights for the development of high-performance, green, and cost-effective solid-state polymer electrolytes.

Keywords Solid polymer electrolyte, Natural polymer, Design and synthesis, Ionic conductivity, Mechanical strength

* Corresponding author: LIANG Ye-Ru, liangyr@scau.edu.cn; LI Jia-Shen, jiashen.li@manchester.ac.uk.