

超越 500 Wh/kg 的电池专栏



超高能量密度锂金属电池电解液研究进展

张佳明¹, 施博扬¹, 林炜琦¹, 夏佳浩¹, 何桐¹, 怡勇³, 李永², 张桥保¹
(¹厦门大学材料学院, 表界面化学全国重点实验室, 福建 厦门 361005; ²上海空间电源研究所, 空间电源全国重点实验室, 上海 200245; ³深圳供电局有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 超高能量密度(>500 Wh/kg)锂金属电池是实现长续航电动汽车、低空经济等实际应用场景的关键电池技术。然而, 锂金属枝晶生长以及高电压正极界面副分解等问题极大限制了其实际应用。当前商用电解液难以满足超高能量密度锂金属电池的极端要求, 因此, 亟需开发具有高界面稳定性、调节均匀锂金属沉积/剥离能力以及快离子传输能力等特性的新型电解液体系。本文首先介绍了能量密度>500 Wh/kg的锂金属电池电芯设计的基本原则, 在此基础上, 系统总结了近年来超高能量密度锂金属电池新型电解液的设计理念, 包括常规浓度电解液的锂盐、溶剂和添加剂设计, 局部高浓度电解液的锂盐、主溶剂和稀释剂设计, 弱溶剂化电解液设计以及准固态电解质设计等。此外, 本文强调了超高能量密度锂金属电池对于电解液在极低注液量下界面稳定性的要求, 为未来新型电解液设计提供了理论指导。最后, 本文总结了现有电解液设计策略的优缺点, 并对该领域未来电解液组分分子结构设计、正极/电解液匹配、高倍率充放电、先进表征技术、电芯安全性等研究方向进行了展望。
关键词: 电解液; 锂金属电池; 高能量密度; 电极/电解液界面

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0975

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1532-20

Advancements in electrolyte design for ultrahigh-energy-density lithium-metal batteries

ZHANG Jiaming¹, SHI Boyang¹, LIN Weiqi¹, XIA Jiahao¹, HE Tong¹, YI Yong³,
LI Yong², ZHANG Qiaobao¹

(¹College of Materials, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; ²State Key Shanghai Institute of Space Power-Sources, Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai 200245, China; ³Shenzhen Power Supply Co., Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: Ultrahigh-energy density (>500 Wh/kg) lithium-metal batteries (LMBs) represent a critical technology for applications, including long-range electric vehicles and low-altitude economy. However, their practical viability is fundamentally hindered by lithium-dendrite growth and parasitic decomposition at the high-voltage cathode interface, etc. Conventional commercial electrolytes struggle to satisfy the stringent demands of ultrahigh-energy-density LMB architectures, necessitating the development of electrolytes exhibiting high interface

收稿日期: 2025-10-28; 修改稿日期: 2025-11-25。

基金项目: 国家重点研发计划 (2024YFE0209300), 国家自然科学基金项目 (92472104)。

第一作者: 张佳明 (1994—), 男, 助理教授, 主要研究方向为高能量密度锂/钠电池液态电解液及固态电解质, E-mail: jmzhang@xmu.edu.cn; 通信作者: 李永, 研究员, 研究方向为高能量密度锂金属电池, E-mail: ydx1112@126.com; 张桥保, 教授, 主要研究方向为高比能电池关键材料与先进原位表征, E-mail: zhangqiaobao@xmu.edu.cn。

引用本文: 张佳明, 施博扬, 林炜琦, 等. 超高能量密度锂金属电池电解液研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1532-1551.

Citation: ZHANG Jiaming, SHI Boyang, LIN Weiqi, et al. Advancements in electrolyte design for ultrahigh-energy-density lithium-metal batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1532-1551.

stability, uniform lithium plating/stripping-regulation capability, and accelerated ion transport. This review first outlines the fundamental design principles for LMBs exhibiting an energy density of >500 Wh/kg. Building upon this foundation, contemporary electrolyte-design concepts tailored for novel electrolytes in ultrahigh-energy-density LMBs are systematically summarized; these concepts include engineering lithium salts, solvents, and functional additives for conventional-concentration electrolytes and the engineering of lithium salts, main solvents, and diluents for localized high-concentration electrolytes, weakly solvating electrolytes, and quasi-solid electrolytes. Furthermore, this review emphasizes the critical requirement for maintaining interfacial stability at extremely low electrolyte volume in ultrahigh-energy-density LMBs, providing theoretical guidance for future electrolyte designs. Finally, this review highlights the advantages and disadvantages of previous electrolyte design strategies and outlines future research directions, including molecular-scale electrolyte-component design, cathode/electrolyte matching, high-rate charging/discharging capability, advanced characterization techniques, and battery-safety concerns.

Keywords: electrolyte; lithium metal batteries; high energy density; electrode/electrolyte interface

锂离子电池自 1991 年面世以来, 在便携式电子器件、电动汽车、储能等领域得到了广泛的应用^[1]。然而, 由于石墨的理论比容量较低(372 mAh/g), 当前商用锂离子电池的能量密度难以满足长续航电动汽车、无人机以及低空经济等领域快速发展的要求。在此背景下, 以锂金属(理论比容量 3860 mAh/g)作为负极, 匹配富镍三元正极、钴酸锂正极、富锂锰基正极、硫正极等组成的超高能量密度锂金属电池受到了极为广泛的关注, 锂金属电池的理论能量密度可达 500 Wh/kg 以上^[2], 可极大拓宽现有锂离子电池的应用场景, 大幅促进电动汽车、无人机等用电设备的快速发展。

除正极和负极之外, 电解液是锂金属电池重要的组成部分, 其占据锂金属电池质量的 20% 以上, 同时, 电解液作为传输锂离子的载体和正负极界面产物的前驱体, 极大程度地影响了高能量密度锂金属电池的整体性能。常规的锂离子电池电解液由 LiPF_6 盐、碳酸酯溶剂以及多种添加剂构成, 此类电解液可在石墨和硅等负极表面形成均匀的固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜, 同时在镍钴锰三元正极、钴酸锂正极等表面形成保护性正极电解质界面(cathode electrolyte interphase, CEI)膜, 使当前商用锂离子电池得以长久稳定的循环^[3]。然而, 超高能量密度电池采用活泼型更强且理论上无限体积膨胀的锂金属作为负极, 同时采

用更高容量和高电压的正极, 这对电解液设计提出了十分严峻的挑战^[4]。要求锂金属电池电解液同时具有高离子传输性能、锂金属负极稳定性、锂沉积/剥离调控能力、高电压正极稳定性等综合性能, 使锂金属电池在极低电解液注液量情况下能够得到长期稳定的循环^[5]。

如图 1 所示, 对于能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池电芯来说, 一般要求正极的面容量 ≥ 6 mAh/cm²、电解液注液量 < 1.5 g/Ah 以及负极/正极容量比(negative/positive, N/P) ≤ 2 ^[6]。上述条件对正极、电解液和锂金属负极带来了极大的挑战: ①高能量密度需要高的正极面容量, 相对应地, 需要厚正极和高电压的设计, 使正极面临如何保证厚正极的离子和电子传输、如何构筑稳定的 CEI 膜, 以缓解高

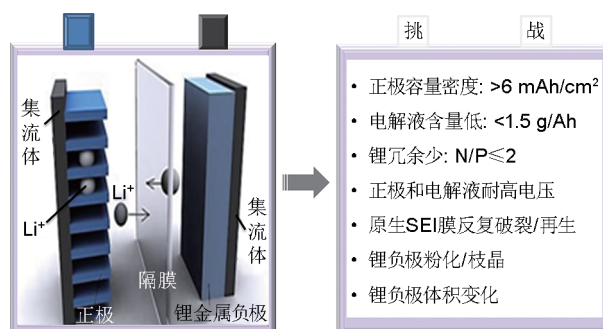


图 1 能量密度 >500 Wh/kg 锂金属电池电芯的挑战
Fig. 1 Challenges of lithium metal batteries with energy density greater than 500 Wh/kg

电压条件下带来的正极颗粒机械不稳定以及界面的不稳定等挑战⁷；②较高的正极面容量意味着高的锂沉积和剥离面容量，如何在超6 mAh/cm²高沉积/剥离面容量条件下实现稳定SEI膜、降低循环过程中的体积变化以及抑制锂枝晶生长是锂金属负极面临的巨大挑战；③贫液设计要求电解液具有高离子电导率、良好的浸润性、优秀的界面稳定性；高电压正极则要求电解液具有优异的耐高压稳定性，以确保其高电压下不分解⁸。

基于以上设计目标及挑战，近年来研究者们对电解液中锂盐、溶剂、稀释剂、添加剂等进行了一系列的设计，包括常规浓度的碳酸酯基电解液、新型高浓度/局部高浓度/弱溶剂化醚基电解液、新

型电解液溶剂设计、新型锂盐设计等⁹⁻¹⁴。这些设计策略从不同的角度改善了超高能量密度锂金属电池面临的系列问题，包括电解液体相离子传输、锂金属负极界面稳定性及锂沉积/剥离均匀性、正极高电压稳定性等。图2所示为近年来高能量密度软包级锂金属电池的研究进展，2019年美国西北太平洋国家实验室的Niu等人¹⁵开始利用磷酸酯基局部高浓度电解液进行锂金属软包电池设计，其采用3.8 mAh/cm²的高载量NMC正极和50 μm厚的超薄锂金属负极，在3.0 g/Ah的注液量下实现了300 Wh/kg以上的能量密度，从此开启了超越现有锂离子电池体系的高能量密度锂金属电池发展的路线。2021年Deng等人¹⁶以传统LiPF₆/碳酸酯电解液为基础，引

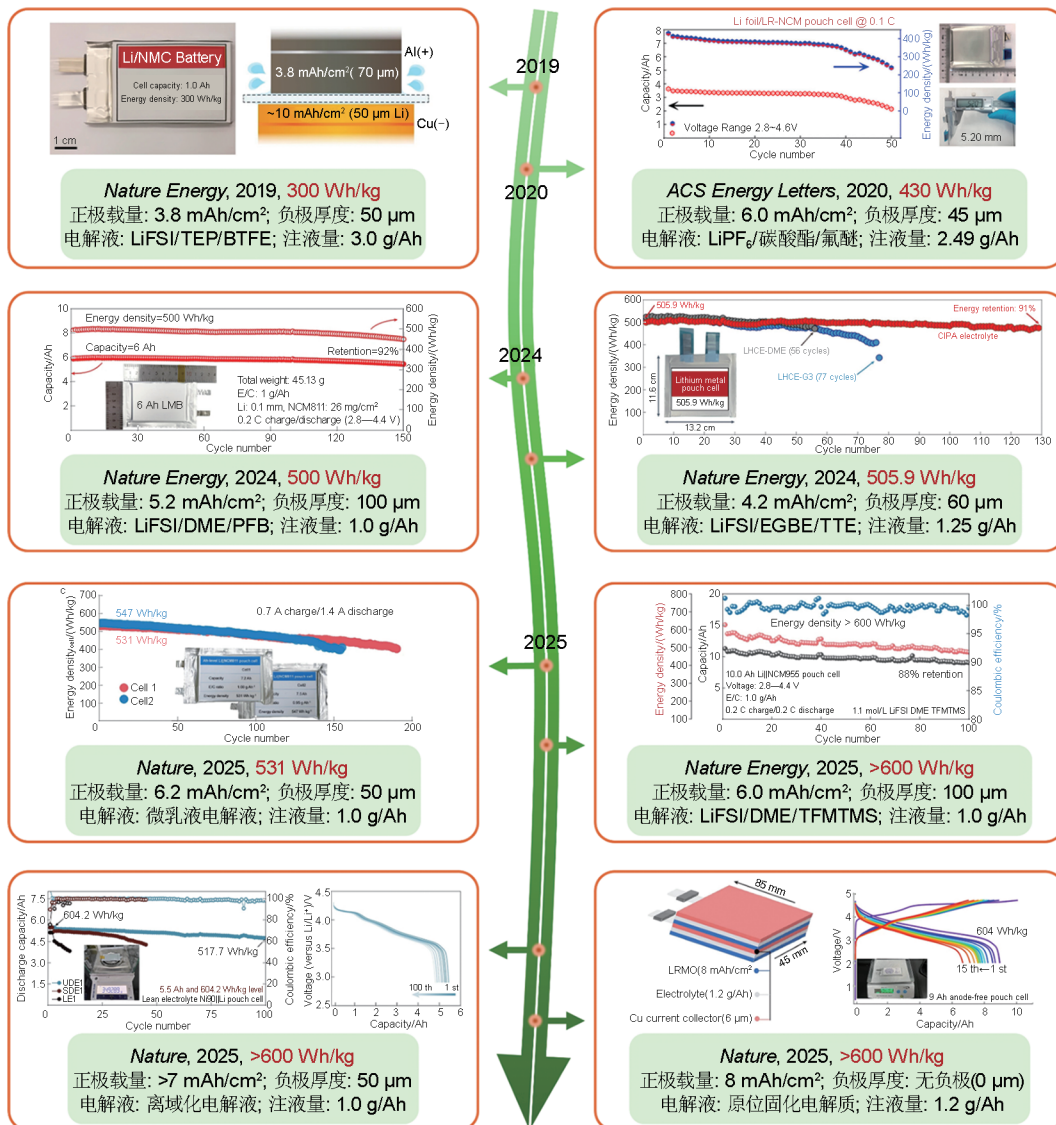


图2 近年来高能量密度软包级锂金属电池研究进展^[15-22]

Fig. 2 Recent advances in research on high-energy-density lithium metal pouch cells^[15-22]

入氟醚和 LiPO_2F_2 添加剂,在 6.0 mAh/cm^2 的超高正极载量和 2.49 g/Ah 的低注液量下实现了 430 Wh/kg 的能量密度和超过50圈的稳定循环。在高能量密度锂金属软包电池发展的最初阶段,虽然有了不错的研究基础,但实现同时具有超 500 Wh/kg 的能量密度和100圈以上的循环稳定性十分困难,对电解液的正负极界面稳定性有着非常高的挑战。经过几年的发展,2024年Zhang等人^[17]在传统局部高浓度电解液上进行了新型氟代烷烃稀释剂设计,实现了 1.0 g/Ah 的超低注液量、 500 Wh/kg 的能量密度和100圈以上的循环稳定性。2024年至今,多个研究团队实现了 500 Wh/kg 以上的高能量密度锂金属软包电池和长循环稳定性,近期的工作甚至已经实现了 600 Wh/kg 以上能量密度的锂金属软包电池。

本文针对近年来能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 级别锂金属电池电解液的设计策略进行了较为全面的总结,首先总结了锂金属电池的锂金属负极、高电压正极、电解液、隔膜、集流体及其他组分设计要点;其次,针对电解液设计,重点综述了其设计理念以及对软包级别锂金属电池性能的提升;最后,本文为超高能量密度锂金属电池电解液的研究提出了未来发展方向。

1 能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 的锂金属电池电芯设计

如图3所示,锂金属电池电芯通常由正极、锂金属负极、电解液、隔膜、集流体、极耳和包装膜等组成。锂金属电池电芯的能量密度(Wh/kg)= $[\text{电池放电容量(Ah)}\times\text{电池平均放电工作电压(V)}]/\text{整个电池电芯质量(kg)}$ 。因此,提升锂金属电池能量密度的有效途径主要为提升电池平均放电工作电压、采用高电压/高容量的正极材料、降低锂金属负极和电解液的用量以及降低电芯中其他非活性物质(如导电剂、黏结剂、包装、极耳等)的占比等,并对高电压正极、锂金属负极以及电解液进行综合的优化设计,下文将进行具体介绍。

1.1 锂金属负极设计

锂金属负极因其高理论比容量和低电极电位是目前能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 电池体系的理想负极材料。然而,锂金属负极面临着锂枝晶生长和循环过程中巨大的体积变化导致的SEI膜破裂等诸多挑战,在能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 级别的锂金属电池中,

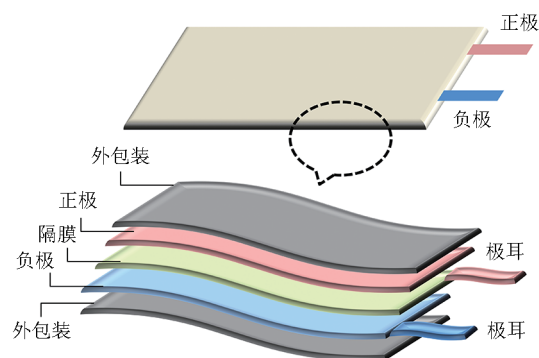


图3 锂金属电池电芯组成示意图
Fig. 3 Schematic diagram of cell compositions for lithium metal batteries

沉积和溶解金属锂面容量的增加进一步加剧了以上挑战。因此,锂金属负极是影响超高能量密度锂金属电池电芯循环稳定性和安全性的关键。

常用的改善锂金属负极的方法是原位或非原位构筑稳定的SEI膜、三维锂复合负极设计和合金锂负极设计等^[23-26]。值得注意的是,不同于扣式电池,能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 的锂金属电池电芯需要较大面积的改性锂负极,因此需要重点评估上述改性锂金属负极的宏量化制备的可行性。此外,含锂正极(如钴酸锂)和不含锂正极(如硫正极)对锂金属负极的要求不同。比如,高能量密度锂硫电池中则需要重点考虑正极和负极的容量搭配以及多硫化物对锂金属负极的腐蚀,而高能量密度钴酸锂/锂电池则需要重点考虑不同厚度锂金属负极选择与电芯加工过程可操作性之间的平衡^[27-29]。

1.2 高电压正极设计

正极材料是决定锂离子电池能量密度的关键因素之一,超高能量密度锂金属电池电芯迫切需要高电压和高可逆比容量的正极材料。现阶段,钴酸锂、高镍氧化物、富锂氧化物、硫和氧气等具有高可逆比容量的正极材料是超高能量密度锂金属电池电芯的最佳正极候选者。然而,前述的锂金属电池电芯需要超 6 mAh/cm^2 的正极,因此,需要优化正极中黏结剂、导电剂和活性正极材料的配比。一般来讲,构建点/线/面相结合的导电网络有利于载流子的传输,确保厚正极容量的发挥。此外,提升充电电压也能够有效提升正极材料的克容量。但高充电电压不利于正极材料的结构稳定,同时容易诱导电解液在正极界面发生副分解反应从而消耗电解液,进而诱发电芯产气、鼓包等问题^[30]。因此,面向能量密度 $>500\text{ Wh/kg}$ 的锂金属电池电芯正极设

计方向是通过体相或表面改性改善正极材料的本征结构稳定性, 以及通过优化正极导电网络降低厚正极的极化。

1.3 隔膜、集流体及其他组分设计

高能量密度锂金属电池电芯不仅需要高性能的正极材料和具有高稳定界面的锂金属负极, 还需要优化电池的结构设计, 包括隔膜、封装形式、集流体和极耳的重量等。隔膜用于隔离正负极, 防止短路, 并调节锂离子传输。开发高性能隔膜材料, 如陶瓷涂层隔膜和复合隔膜, 可以增强隔膜的热稳定性和力学强度^[31-33]。同时, 可以设计功能化改性隔膜来优化隔膜性能。例如, 开发具有良好离子渗透功能的隔膜可以提高电池的倍率性能和循环稳定性。集流体主要用于电子的传导以及正极材料的支撑。开发轻质集流体, 如超薄或复合集流体, 可以减少集流体的重量, 提高电池的整体能量密度^[34-36]。相比方型电池和圆柱电池的封装形式, 软包电池的封装材料对能量密度和安全性有显著提升。软包装电池封装膜能够适应电池相对较大的体积膨胀, 更好地释放内部压力。软包装电池封装材料不仅需要轻量化, 还需要具备优异的力学强度、热稳定性和化学稳定性。开发高强度和轻量化复合铝塑膜是提升软包锂金属电池能量密度的方向。

1.4 电解液设计

要实现能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池, 除了上述电池组分设计之外, 电解液的选择至关重要。在锂金属电池中, 电解液可同时与正负极以及隔膜发生接触, 极大程度上决定了锂金属电池的体相和界面离子传输, 电解液同时参与正极侧 CEI 膜和负极侧 SEI 膜的生成, 其本身锂盐、溶剂以及添加剂组成直接影响了 CEI 膜和 SEI 膜的组分及空间分布^[3,37-39]。能量密度 >500 Wh/kg 锂金属电池电芯中含有高活性的高电压正极和锂金属负极, 对电解液的稳定性提出了极高的要求。传统的锂金属电池大多在醚类电解液中测试, 然而, 传统醚类电解液的电化学窗口往往在 4.0 V 以下, 很难适配高电压正极^[40-42]。虽然酯类电解液可以匹配高电压正极, 但传统酯类电解液对锂金属负极十分不稳定^[43-45]。因此, 实现能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池电芯迫切需要开发同时对高电压正极及锂金属负极稳定的新型电解液体系, 接下来将对能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池电解液研究进展进行详细的介绍。

2 能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池电解液研究进展

2.1 常规浓度电解液溶剂设计

基于 LiPF_6 盐的常规浓度(0.8~1.2 mol/L)电解液是目前锂离子电池最广泛商用的电解液体系, 在高能量密度锂金属电池的电解液设计中, 以 LiPF_6 为主盐的常规电解液设计也是最有产业化应用前景的选择^[46-48]。然而, 这种常规浓度电解液在锂金属负极体系的应用仍具有巨大挑战, 虽然商用的 LiPF_6 /碳酸酯体系电解液在石墨及硅基负极体系可以形成较稳定的 SEI 膜, 但其 SEI 膜为富有机相结构, 难以满足锂金属负极对 SEI 膜离子传输、力学强度、调控锂沉积形貌等性能的要求^[49-51]。针对这些问题, 对现有碳酸酯溶剂进行氟代改性是一种十分有效的办法, 例如 Fan 等人^[52]在 2018 年就设计了一种 1 mol/L LiPF_6 溶解于氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate, FEC)、甲基三氟乙基碳酸酯(3,3,3-fluoroethylmethyl carbonate, FEMC)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2',2'-trifluoroethyl ether, HFE)的氟代电解液体系, 其中 FEC 和 FEMC 分别是 EC 和 EMC 的氟代产物, 可在锂金属负极界面形成更多的纳米级 LiF, 可有效提升锂离子在负极界面的传输, 提升锂金属沉积/剥离均匀性。如图 4(a)~(c)所示, 采用该电解液组装的锂金属半电池可以在 0.2 mA/cm² 的电流密度以及 1 mAh/cm² 的沉积/剥离容量下保持 500 圈稳定沉积/剥离, 平均效率高于 99.2%。同时, 相比于传统的无氟代碳酸酯溶剂, 氟取代碳酸酯电解液具有更优异的高电压稳定性。最终, 锂金属电池匹配高容量(2 mAh/cm²)的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)正极表现出 400 圈以上的稳定循环性能。如图 4(d)~(f)所示, 研究通过理论计算和实验分析得出, 该电解液表现优异性能的原因为溶剂和阴离子在界面脱氟形成富氟界面, 可诱导均匀锂沉积并提升高电压正极界面的稳定性。

然而, 实现超 500 Wh/kg 能量密度的目标需要更苛刻的电池工作条件, 一般要求软包电池中电解液的注液量 <1 g/Ah, 这对电解液的界面稳定性有着极高的要求。传统以单一 LiPF_6 为主盐的酯类电解液体系难以满足如此苛刻的电池运行条件, 在此

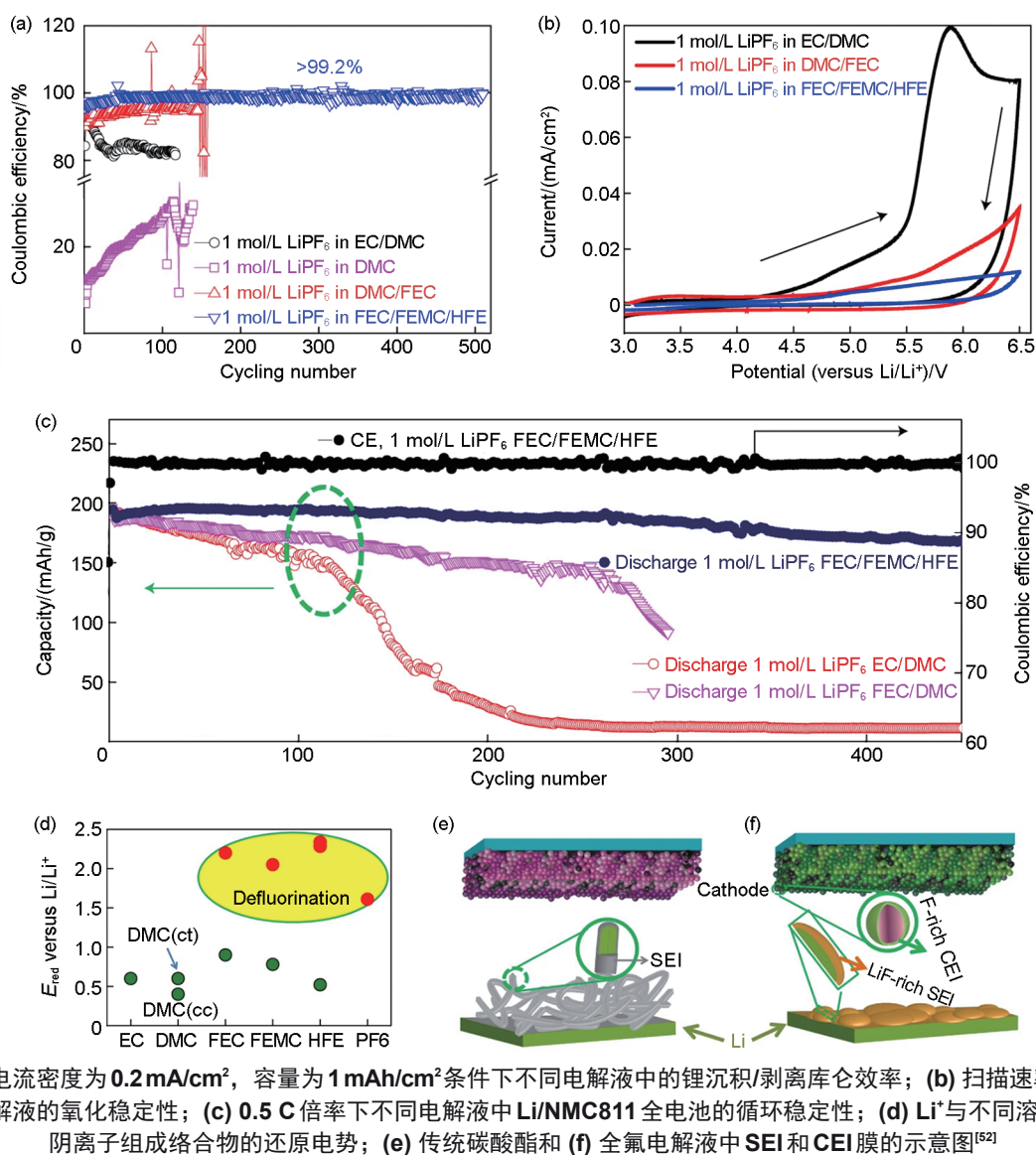


图 4 (a) 电流密度为 0.2 mA/cm^2 ，容量为 1 mAh/cm^2 条件下不同电解液中的锂沉积/剥离库仑效率；**(b)** 扫描速率为 5 mV/s 下不同电解液的氧化稳定性；**(c)** 0.5 C 倍率下不同电解液中 Li/NMC811 全电池的循环稳定性；**(d)** Li^+ 与不同溶剂以及 PF_6^- 阴离子组成络合物的还原电势；**(e)** 传统碳酸酯和 **(f)** 全氟电解液中 SEI 和 CEI 膜的示意图^[52]

Fig. 4 (a) Li plating/stripping Coulombic efficiency in different electrolytes at a current density of 0.2 mA/cm^2 and capacity of 1 mAh/cm^2 ; **(b)** oxidation stabilities for different electrolytes at a scanning rate of 5 mV/s ; **(c)** cycling stability of Li/NMC811 full cells in different electrolytes at 0.5 C ; **(d)** reduction potential of Li^+ complexes with different solvents and PF_6^- anion; Schematic diagrams of SEI and CEI films in **(e)** traditional carbonate electrolytes and **(f)** all-fluorinated electrolytes^[52]

背景下，Huang 等人^[21]通过系统的密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算，基于 288 种溶剂和 99 种锂盐的初始筛选范围，通过 HOMO、LUMO 能级，溶剂对 Li^+ 的溶剂化能 ($E_{\text{solvation}}$)，阴离子对 Li^+ 的结合能 (E_{binding}) 等具体条件进行了严格的筛选，最终选取了具有优异氧化还原稳定性和适宜 Li^+ 结合能力的 67 种溶剂和 19 种锂盐，用于锂金属电池电解液的设计 [图 5(a)]。该设计理念整合了具有更广泛溶剂化和 Li^+ 结合范围的溶剂和锂盐，显著提升了溶剂微环境的无序性，可有效突破传统溶剂化

化学的局限，实现更低的 Li^+ 脱溶剂化势垒和扩散势垒，此种电解液设计被称为“离域化电解液”。

如图 5(b)~(c) 所示，将该“离域化电解液”应用于锂金属软包电池中测试可表现出超 600 Wh/kg 的超高能量密度和优秀的循环稳定性，在贫电解液设计条件下 (1.0 g/Ah)，采用 Ni90 正极匹配锂金属负极组装的 5.5 Ah 级别软包电池可实现 604.2 Wh/kg 的能量密度，并在 100 圈循环后仍可保持 517.7 Wh/kg ；更进一步地，在超贫电解液下 (0.9 g/Ah)，锂金属负极与 Ni90 正极组装的 5.2 Ah 软包电池可展现出

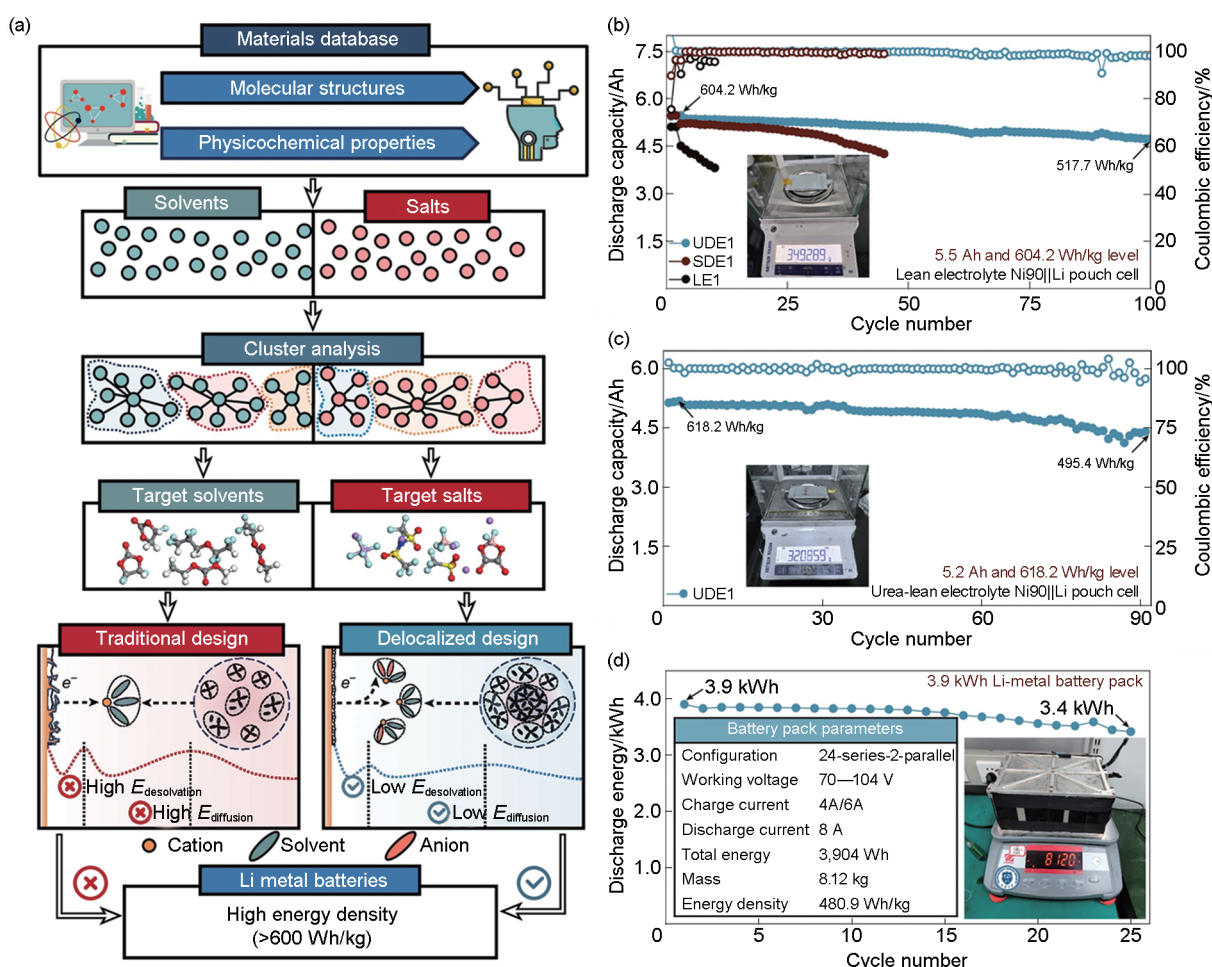


图5 (a) 采用数据驱动聚类分析筛选策略的电解质设计示意图; (b) 5.5 Ah Ni90/Li 软包电池在 2.9~4.3 V 电压范围内采用不同电解液的循环性能; (c) 采用超贫电解质(0.9 g/Ah)的 5.2 Ah Ni90/Li 软包电池在 2.9~4.3 V 电压范围内的循环性能; (d) 采用 NCM811/Li 软包电芯的 3.9 kWh 锂金属电池组在 4 A (或 6 A) 充电电流与 8 A 放电电流条件下, 于 70~104 V 电压范围内进行循环性能测试^[21]

Fig. 5 (a) Schematic of electrolyte design with a data-driven cluster analysis screening strategy; (b) cycling performance of 5.5 Ah Ni90/Li pouch cells with different electrolytes within 2.9–4.3 V; (c) cycling performance of 5.2 Ah Ni90/Li pouch cells with ultralean electrolyte (0.9 g/Ah) within 2.9–4.3 V; (d) cycling performance of a 3.9 kWh LMB pack using NCM811/Li pouch cells at 4 A (or 6 A) charge and 8 A discharge in the voltage range of 70–104 V^[21]

618.2 Wh/kg 的超高能量密度和超过 90 次的循环稳定性。以上软包电池性能说明“离域化”设计可显著提升碳酸酯电解液的界面稳定性, 降低电解液在正负极界面的分解反应, 实现锂金属软包电池在超贫电解液下的稳定工作。最终, 采用该电解液组装了 3.9 kWh 级别的锂金属电池组, 这对单体电池的均匀性、稳定性以及电解液的稳定性提出了更高的挑战, 该锂金属电池组能够在 8 A 放电电流条件下展现高达 480.9 Wh/kg 的能量密度, 并保持了 25 圈的循环稳定性[图 5(d)], 充分展示了该电解液的实际应用前景。

2.2 常规浓度电解液添加剂设计

除了电解液锂盐和溶剂体系的整体设计之外, 添加剂设计也是提升高能量密度锂金属电池稳定性的重要改性方式。然而, 常规的添加剂设计以调控溶剂鞘结构为主, 添加剂需要具有较强的溶剂化能力并参与溶剂鞘中才能发挥作用, 这对添加剂的筛选以及其作用效果的发挥产生很大限制, 导致少量的添加剂很难在根本上改变电解液的正负极界面稳定性。这就要求研发区别于传统以参与溶剂化结构而发挥作用的新型电解液添加剂的设计思路, 在此方面, Ji 等人^[19]采用了一种以液-液界面张力(γ_{L-L})驱

动的电解液添加剂设计理念，此类添加剂不以电场为驱动力，可避免电解液本身溶剂化结构对添加剂效果的影响，使其能够适应多种电解液体系，在尽量不改变现有电解液设计的情况下大幅提升锂金属电池的能量密度和循环稳定性。

为设计这种电解液，需采用一种不溶相(immiscible phase, IM)和一种两亲成分(amphiphilic component, AM)，二者混合会构成一种核壳结构IM@AM，当采用高度氟代添加剂时为IM-F@AM-F，这种核壳结构胶团混合在原有电解液中会形成新型微乳液电解液，IM-F@AM-F胶团与原有电解液之间存在大量的液-液界面张力，会推动IM-F@AM-F自发向正负极界面迁移，参与富LiF SEI和CEI的生成。在传统电解液中，溶剂、阴离子和Li⁺组成的溶剂化团簇主要沿电场方向向负极传输，对正极界面的影响较小，而这种以界面张力驱动的电解液设计，可以同时正负极界面构建氟化溶剂层并分解形成富LiF的正负极界面膜，有效避免电解液本身溶剂化结构对界面的影响，显著提升界面稳定性[图6(a)、(b)]。

如图6(c)、(d)所示，采用该电解液组装了锂金属负极匹配商用NCM811正极的大于7 Ah级别锂金属软包电池，电解液用量<1 g/Ah，该软包电池体现出超500 Wh/kg的能量密度和超150圈的循环稳定性，充分体现了该添加剂设计的优异性能。此外，还表征了在不同电解液中循环后的正负极形貌和界面结构，NCM811正极在传统电解液中于4.7 V下循环100圈后，颗粒内部可以观察到大量的裂纹，颗粒表面的CEI膜厚度高达25 nm，并伴有大量多孔结构；相比之下，在含有IM-F@AM-F添加剂的微乳液电解液中循环厚的NCM811正极仍可保持完整的颗粒结构，其表面CEI膜厚度仅为5 nm。考虑锂金属负极侧，在微乳液电解液中循环的锂金属负极具有更均匀致密的金属锂沉积与更薄的沉积厚度，充分表明核壳结构IM-F@AM-F添加剂对界面的有效调节作用[图6(e)、(f)]。

2.3 局部高浓度电解液/弱溶剂化电解液设计

传统电解液主要在常规浓度(0.8~1.2 mol/L)下进行电解液设计，这与LiPF₆盐在现有广泛应用的碳酸酯溶剂中的溶解度限制有关，LiPF₆盐的低溶解度也限制了新型溶剂的设计和筛选^[53-54]。在此背景下，近年来，以新型LiFSI盐为主盐的电解液得

到广泛的关注，LiFSI盐因其较大的阴离子结构，FSI阴离子和Li⁺之间的结合力更低，因此更容易在溶剂中解离，表现出更高的溶解度，这就为电解液溶剂的选择和电解液体系的调控提供了更多的灵活性^[55-61]。此外，有研究表明，高浓度LiFSI电解液可形成阴离子诱导的AGG型溶剂化结构，在界面更容易形成富无机相的SEI膜和CEI膜，提升锂金属电池界面稳定性^[42,62-64]。然而，高浓度电解液具有更高的黏度和更低的离子电导率，不适宜在实际场景中使用。因此研究者们开发了一系列不参与溶剂化结构的稀释剂，将其加入高浓度电解液中可在不改变局部溶剂化结构的同时降低电解液的黏度并提升其离子电导率，这种稀释的电解液被称为“局部高浓度电解液”^[65-67]。进一步地，有研究者提出替换现有的强溶剂化溶剂，采用与Li⁺结合能力更弱的弱溶剂化溶剂作为电解液，可在常规浓度下得到传统强溶剂化电解液中高浓度的阴离子富集溶剂化结构，该电解液体系被称为“弱溶剂化电解液”，这样的电解液设计可采用单一溶剂，避免了多种溶剂混合导致的适配性问题^[68-72]。接下来将对这两种以LiFSI为主盐的局部高浓度电解液和弱溶剂化电解液的研究进展进行详细介绍。

乙二醇二甲醚(DME)是一种十分常见的电解液醚类溶剂，其与Li⁺结合后可构成双齿螯合结构，形成更稳固的Li⁺-溶剂结合对，因此DME具有较强的溶剂化能力。采用LiFSI盐和DME溶剂组成的电解液浓度可达8 mol/L以上，相比于传统浓度(1 mol/L左右)电解液，高浓度LiFSI-DME电解液具有更优异的负极稳定性和高电压稳定性^[73]。为降低高浓度电解液的黏度，美国西北太平洋国家实验室开发出一系列高氟代溶剂作为稀释剂，氟代可有效降低电解液溶剂化能力，多氟代醚几乎不具有溶解锂盐的能力，但是其加入高浓度LiFSI-DME电解液体系后可显著改善电解液的润湿性以及离子传输能力，此类典型的稀释剂有2,2,2-三氟乙醚[bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether, BTFE]、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether, TTE)等^[74-75]。进一步地，Yu等人^[76]合作研发出一系列少氟代醚，相比于多氟代醚BTFE/TTE以及非氟代醚DME，少氟代醚具有一定的弱溶剂化能力，可以溶解一定量的LiFSI盐构建弱溶剂化电解液，其氟代分子特性可以降低

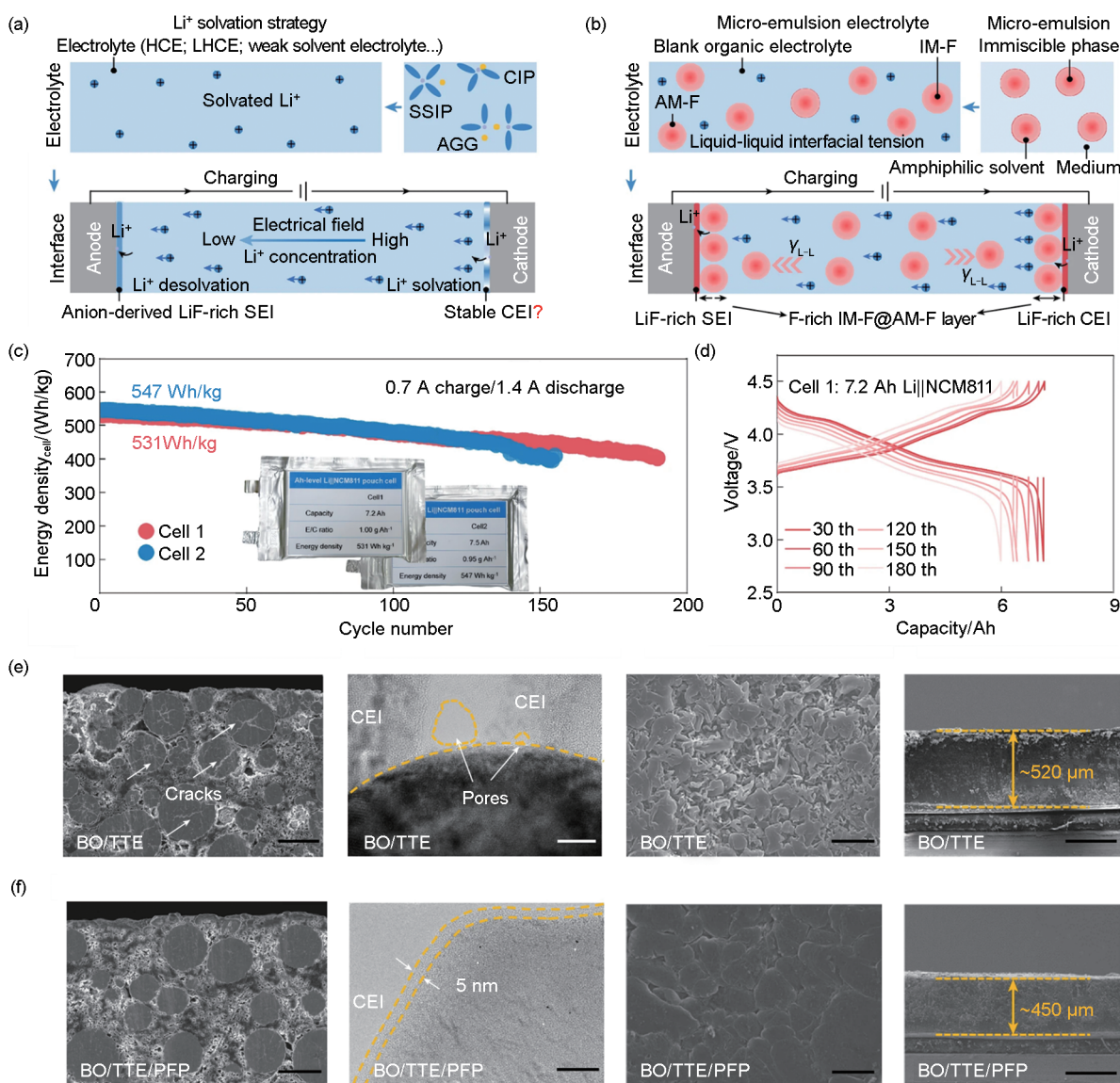


图6 基于 (a) Li⁺溶化策略和 (b) 微乳液策略的电解液在充电过程中 Li⁺传输行为及其引发的正负极界面演变示意图; (c) 采用微乳液电解液时, Li/NCM811 软包电池在 2.8~4.5 V 电压范围内的循环性能。插图: 软包电池光学图像及本研究测试的主要电池参数; (d) 采用微乳液电解液的 7.2 Ah Li/NCM811 软包电池电压-容量曲线; 从左至右: 在不同电解液中经 100 次循环后 NCM811 正极的 FSEM 截面图, CEI 膜的 HRTEM 图像, 循环后锂金属负极的 FSEM 顶视图及截面图: (e) 传统电解液, (f) 微乳液电解液^[19]

Fig. 6 Schematic illustrations of Li⁺ transport behaviours and the consequent cathode and anode interphase evolution during charging with electrolyte based on (a) the Li⁺ solvation strategy and (b) the micro-emulsion strategy; (c) cycling performance of the Li/NCM811 pouch cell within the voltage range of 2.8–4.5 V with micro-emulsion electrolyte. Inset: optical image of pouch cells alongside the main cell parameters investigated in this work; (d) voltage-capacity profiles of 7.2 Ah Li/NCM811 pouch cell with micro-emulsion electrolyte. From left to right: FSEM cross-sections of NCM811 cathodes after 100 cycles, HRTEM images of CEI film, FSEM top-views and cross-sections of Li metal anode cycled in (e) traditional electrolyte and (f) micro-emulsion electrolyte^[19]

其 HOMO 能级, 提升电解液的高电压稳定性, 最终 LiFSI 与少氟代醚组成的单盐单溶剂弱溶剂化电解液在锂金属电池中体现出优秀的界面特性, 极高的循环稳定性, 具有很高的商业化应用潜力。下文将对这一系列少氟代醚的分子设计发展进行详细的阐述。

首先, 如图 7(a)所示, 学者将传统 DME 分子两个 O 位点之间的烷基链延长, 得到 DMB 分子, 可在保持其溶解锂盐和传输 Li⁺能力的同时提升其自身稳定性, 同时, 引入 -F 基团以提升溶剂的氧化稳定性, 为保证醚基溶剂的溶剂化能力, -F 基团

与 O 位点尽量远离，O 位点仍然与烷基基团相连接。此种设计的 FDMB 分子可同时具有优秀的锂金属负极稳定性和高电压正极稳定性，其与 LiFSI 盐组成的单盐单溶剂型弱溶剂化电解液 2.7~4.4 V 电压范围的 Cu/NCM622 无负极锂金属电池中在 0.2 C 充电倍率下保持稳定的循环^[76]。进一步地，如图 7(b) 所示，研究在上述普通少氟代醚溶剂 FDMB 的基础上继续改进，降低两个 O 位点的距离并延长两端烷基链的长度，得到 DEE 分子，提升了溶剂分子的溶解能力，得到更高离子电导率和倍率性能的电解液，同时，其以 DEE 为主链结构，在 DEE 分子链两侧的不同位置引入—F 官能团，系统地分析了该系列氟代 DEE 的结构和性能差异^[77]。研究发现，相比于全氟—CF₃ 官能团，局部极性更强的一CHF₂ 官能团能够在兼顾正负极界面稳定性的同时，显著提升电解液的离子传输性能和倍率能力。根据筛选，两种具有一CHF₂ 侧链官能团的 F4DEE 和 F5DEE 具有最优异的综合性能，表现出较高的离子电导率，较低且稳定的锂沉积/剥离过电势，以及极高的锂沉积/剥离库仑效率(>99.5%)，LiFSI/F5DEE 在达到稳定循环后的平均库仑效率甚至高达 99.9%，效率波动值仅为 0.1% 左右。采用该电解液的 50 μm 超薄锂金属负极匹配高载量 NCM811 正极的锂金属电池可保持 270 圈的循环稳定性，在 0.5 C 甚至 1 C 快充级别的 Cu/LFP 软包电池中仍可保持稳定循环。

随着动力电池、eVTOL 等场景对于高能量密度锂金属电池倍率性能要求的不断提升，现有电解液溶剂的分子设计也需要进一步改进。虽然前述在 DME、DEE、DMB 等对称分子基础上进行的氟代改性可以很大程度上提升锂金属电池的循环稳定性，但是对于同时达到高电压区间与高倍率下工作以适应 eVTOL 的实际工作场景，对现有电解液体系仍然是十分艰巨的挑战。基于此背景，如图 7(c) 所示，研究对前述对称分子进行了改性，发现非对称设计可以进一步提升溶剂和电解液的动力学能力，对称分子在与 Li⁺ 溶剂化后，整体偶极分布比较均匀，导致电子云紧密包裹在 Li⁺ 周围，导致较高的界面电子转移势垒；当选取 DME 分子的非对称态 EME 以及 MPE 时，由于非对称性的存在，Li⁺ 与溶剂结合后，整体偶极会向电子更富集的一端倾斜，使整体结构出现非对称性的局部空隙，降低界面电

子转移的活化能，得到更大的交换电流密度，使 Li⁺ 更容易脱溶剂化，提升电解液的动力学性能^[78]。经氟取代后，F_xEME 基电解液具有更高的正负极界面膜性能，高电压稳定性，同时保持了非对称溶剂的高动力学性能，使其更接近 eVTOL 所需电池的快充性能、高功率放电能力以及高能量密度。采用 F_xEME 基电解液的 Li(50 μm)/NMC811(4.9 mAh/cm²) 锂金属电池可以在 1 C 倍率下保持 220 圈以上的稳定循环，此外，200 mAh 的无负极 Cu/Ni95 软包电池首次实现了 eVTOL 垂直起降工况下的 600 圈稳定循环。

除了氟代醚类溶剂之外，还有很多其他的弱溶剂化型溶剂可以构建富阴离子型电解液溶剂化结构，满足高电压锂金属电池工作的要求。如硅氧烷，Huang 等人^[79] 对这类分子进行了系统的研究，相比于 C 原子，硅氧烷分子中的 Si 位点具有 3d 空轨道，可以接受临近 O 原子的孤对电子，形成更强的共轭效应，降低 O 位点的电子云密度，使溶剂分子在负极表面的还原稳定性增加，同时正极侧耐高电压的稳定性也显著提升。由图 8(a)~(d) 的分子设计原则可以看出，传统的 DME 溶剂具有双齿螯合特性，与 Li⁺ 之间结合后的脱溶剂化能较高，当缩短或加长两个 O 位点之间的亚甲基链时，可以降低这种螯合作用，如 DOL 分子就可以打破 DME 的这种强螯合效果；传统的 EC 分子具有刚性的环结构与强偶极取向，当替换为 DMC 时，分子偶极降低，可降低脱溶剂化势垒、提升界面动力学性能，并避免溶剂分子的开环反应。受此启发，并结合分子轨道理论，使溶剂分子具有更低的已占据分子轨道能量和更高的空轨道能量，可以使溶剂分子同时具备更高的还原稳定性和耐高电压稳定性，而硅氧烷就是这样一类分子[图 8(b)]。进一步地，如图 8(c) 和 (d) 所示，Si—O 键的强度远高于 C—O 键，意味着 Si—O 键具有更高的化学稳定性。同时，硅氧烷类分子具有更高的静电势最小值，表明其对 Li⁺ 的结合更弱，更容易在电极界面脱溶剂化，提升界面动力学并降低溶剂分子在界面分解的概率。因此，基于上述的设计理念，硅氧烷比现有的传统醚类和碳酸酯类分子更适用于高电压锂金属电池电解液体系。

在此基础上，Li 等^[20] 进一步选取了一系列硅氧烷溶剂分子，如甲氧基三甲基硅烷(methoxytrimethylsilane, METMS)等，并根据此类设计原则，选

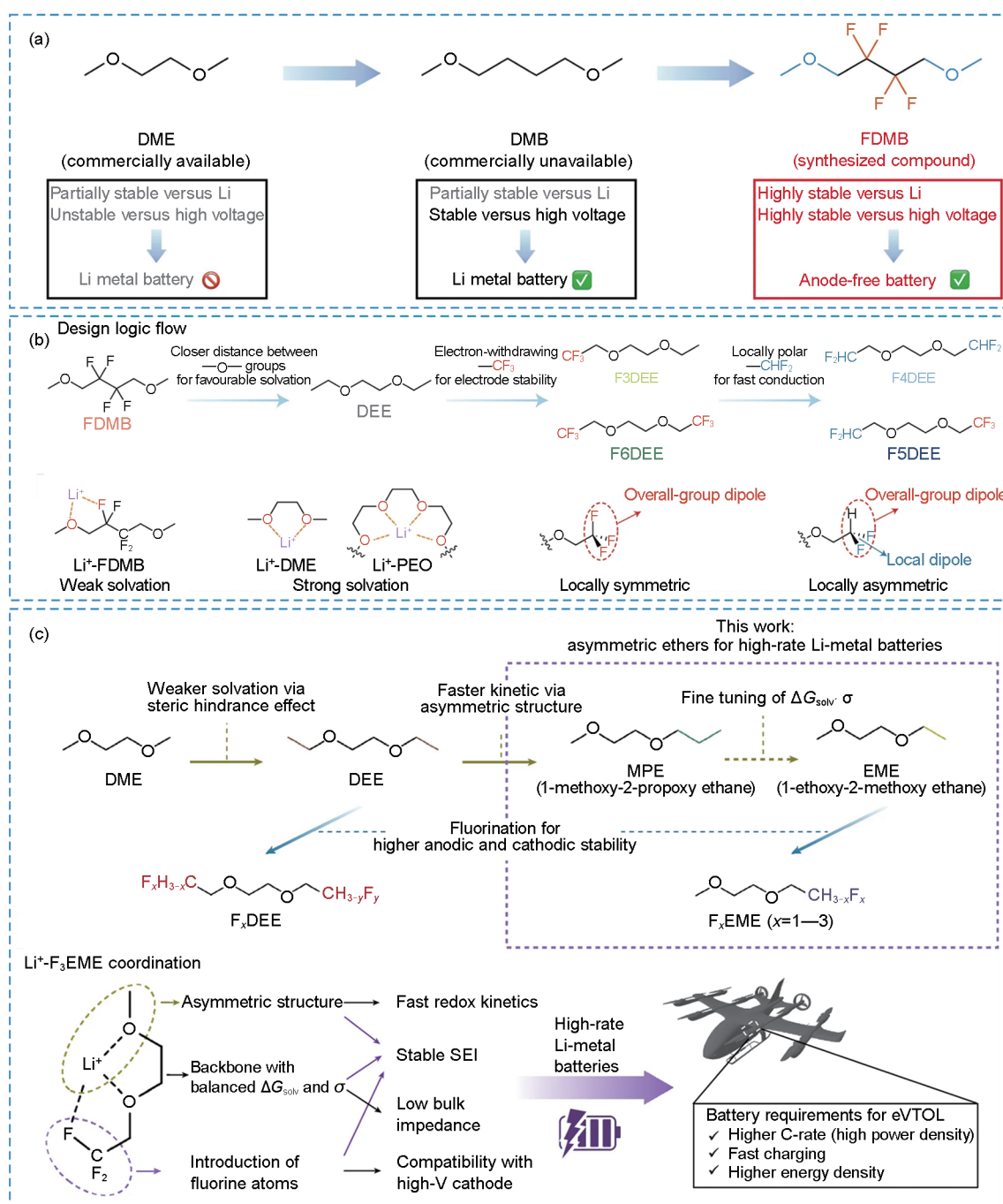


图7 (a) 锂金属电池 DME、DMB 和 FDMB 溶剂的设计方案及分子结构; (b) 始于 FDMB 的氟化 DEE 系列溶剂的设计逻辑流程, 弱配位 Li^+ -FDMB 与传统强配位 Li^+ -EO 的配位结构, 以及 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CHF}_2$ 基团的空间构型与偶极取向; (c) 从醚基主体到不同氟化程度的非对称醚溶剂设计原理, F_3EME 基电解质在高倍率锂金属电池中的优势以及在 eVTOL 工况下的可行性分析^[76-78]

Fig. 7 (a) Design scheme and molecular structures of DME, DMB and FDMB solvents for lithium metal batteries; (b) design logical flow of the fluorinated-DEE family starting from FDMB, the coordination structures of weak Li^+ -FDMB and conventional strong Li^+ -EO, and spatial configuration and dipole direction of $-\text{CF}_3$ and $-\text{CHF}_2$; (c) design principles for asymmetric ether solvents from ether-based bulk to different fluorination levels, advantages of F_3EME -based electrolytes in high-rate lithium metal batteries and feasibility analysis under eVTOL operating conditions^[76-78]

取了氟代硅醚、氟代磺酸酯等溶剂用于锂金属电池电解液的主溶剂或者稀释剂，如(三氟甲基)三甲基硅烷(trifluoromethyltrimethylsilane, TFMTMS)、2,2,2-三氟乙基甲磺酸酯(2,2,2-trifluoroethyl methanesulfonate, TFEMS)、2,2,2-三氟乙基三氟甲烷磺酸酯(2,2,2-trifluoroethyl trifluoromethanesulfonate, TFMS)等，这些溶剂组成的电解液均体现出优秀的锂沉积/剥离库仑效率与锂金属全电池循环稳定性。其中采用 1.3 mol/L LiFSI 溶解于 METMS 电解液，将锂金属负极匹配 NCM811 正极组装的 18.9 Ah 级别锂金属软包电池在注液量为 1 g/Ah 条件下可体现超 520 Wh/kg 的能量密度，并在 120 圈循环后展示出 90% 的容量保持率；采用 1.1 mol/L LiFSI 溶解于 DME/TFMTMS 电解液，将锂金属负极匹配 NCM955 组装的 10.0 Ah 级别锂金属软包电池在 1 g/Ah 条件下可展现超 600 Wh/kg 的能量密度，在 100 圈循环后体现 88% 的容量保持率[图 8(e)~(h)]。

除主溶剂设计外，锂金属电池电解液的稀释剂对电池性能也有十分关键的影响，在常规认知中，稀释剂一般不会参与 Li⁺溶剂化结构，因此认为稀释剂对锂金属电池界面的影响较小^[80-82]。然而，随着电解液研究的不断深入，占据局部高浓度电解液大量组分比例的稀释剂也逐渐被认为是影响锂金属电池界面和循环稳定性的关键成分。Li 等人^[83]系统地研究了传统稀释剂 BTFE 和 TTE 与 Li⁺的相互作用情况，研究表明，虽然 BTFE 和 TTE 有丰富的氟取代基，可以尽量避免其与 Li⁺产生相互作用，但其线性结构的存在仍可在特定构型情况下与 Li⁺结合，在一定程度上参与 Li⁺的溶剂化结构并参与界面分解反应，稀释剂在锂金属电池界面的副分解反应不利于致密 SEI 膜的生成和锂金属的均匀沉积/剥离行为。因此，如图 9 所示，该团队提出了一种高度氟化的六元环醚(3,3,4,4,5,5-hexafluorotetrahydropyran, HFTHP)作为稀释剂，其环状构型具有非常大的空间位阻，可以最大程度地限制 HFTHP 稀释剂与 Li⁺的结合和 HFTHP 参与界面电化学反应。最终，采用 HFTHP 稀释剂的电解液相比于传统 BTFE 和 TTE 基电解液在常温和高温状态下均体现出更优异的循环稳定性，常温下 50 μm 锂金属负极匹配 NCM811 正极的锂金属电池可体现出 500 圈以上的循环稳定性，即使在 60℃ 高温下循环，该锂金属电池也能展现 200 圈以上的稳定循环性能，充分证

明了氟代环状醚类稀释剂 HFTHP 的优势作用。

除主溶剂和稀释剂设计之外，锂盐设计也是锂金属电池电解液改性的关键一环，如图 10(a)所示，Lu 等人^[84]在传统 LiTFSI 的基础上进行了系列设计，首先将 LiTFSI 的两个磺酰基更改为亚磺酰基，得到三氟甲烷亚磺酰亚胺锂盐[lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiBSTFSI]，LiBSTFSI 具有更强的氧化分解能力，更容易在正极表面优先分解形成 CEI 膜，然而其分解过于剧烈，难以控制，因此作者在其基础上合成了(三氟甲烷亚磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂[lithium (trifluoromethanesulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl) imide, LiSTFSI]，LiSTFSI 为 LiTFSI 和 LiBSTFSI 的中间态结构，可同时具有 LiTFSI 的高溶解性、热稳定性和水分稳定性，以及 LiBSTFSI 的 CEI 调控能力，优先在正极界面聚合分解形成坚固且富有弹性的 CEI 膜，有效改善高电压正极的界面稳定性和电化学循环稳定性。图 10(b)展示了 LiSTFSI 在正极表面的作用机理，其形成 CEI 膜为双层结构，内层为绝缘的 LiF 层，可以有效隔绝电子转移，抑制高电压正极的副反应；外层为兼具韧性和弹性的有机/无机复合层，可以在正极材料的反复充放电过程中保持完整性。同时，这层复合层富含阴离子基团，赋予了正极界面负电特性，可以吸引 Li⁺，降低正极表面的脱溶剂化势垒，加速界面电荷转移过程。因此，LiSTFSI 氧化反应和聚合反应的结合赋予了高电压正极优秀的 CEI 膜，为高能量密度高电压锂金属电池的稳定循环提供了保障。

2.4 准固态电解质设计

除液态电解液外，固态电解质由于更高的安全性得到了研究人员更广泛的关注，固态电解质分为原位聚合物固态电解质、非原位聚合物固态电解质、无机固态电解质等，这几类固态电解质在锂金属电池领域均有广泛的应用^[85-87]。然而，实现能量密度 >500 Wh/kg 的目标对电解质用量要求极为严格，这对固态电解质技术是巨大的挑战。在此方面，Huang 等人^[22]提出了一种原位聚合固态电解质，将聚乙二醇甲醚丙烯酸酯单体和多种氟代烷基丙烯酸酯单体混合，在 AIBN 的引发下共聚，得到具有高室温离子电导率、耐高温、阻燃、耐高压等优异特性的原位聚合固态电解质，该聚合物固态电解质可在高电压富锂锰基正极表面形成一层超薄且

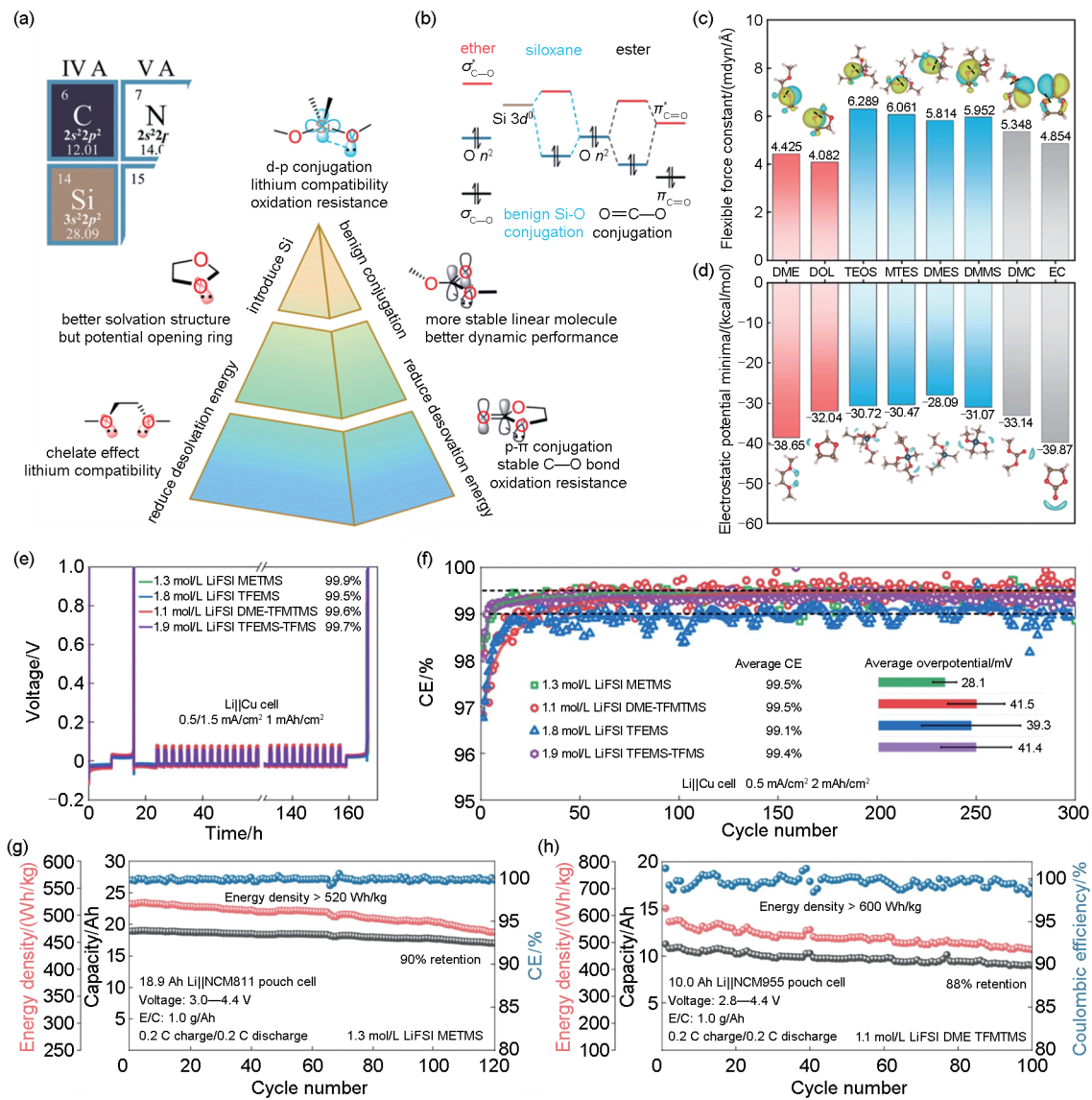


图8 (a) 硅氧烷分子的设计原理; (b) 醚、硅氧烷和酯的近似分子轨道示意图; (c) 8种溶剂中特定C—O和Si—O键的计算柔性力常数结果; (d) 8种溶剂的计算静电势极小值结果; (e) 不同电解液基于改性Aurbach方法测试的库仑效率对比; (f) 不同电解液在 0.5 mA/cm^2 和 2 mAh/cm^2 下的长循环库仑效率; (g) 采用 $1.3\text{ mol/L LiFSI/METMS}$ 的Li/NCM811软包电池性能; (h) 采用 $1.1\text{ mol/L LiFSI/DME/TFMTMS}$ 的Li/NCM955软包电池性能^[20,79]

Fig. 8 (a) Design principles of siloxane molecule; (b) schematic illustration of the approximated molecular orbitals of ether, siloxane and ester; (c) calculated flexible force constant of specified C—O and Si—O bonds in 8 solvents; (d) calculated electrostatic potential minima of 8 solvents; (e) CE tests of different electrolytes based on modified Aurbach's method; (f) long-term cycling CE of different electrolytes under 0.5 mA/cm^2 and 2 mAh/cm^2 ; (g) electrochemical performance of Li/NCM811 pouch cell with $1.3\text{ mol/L LiFSI/METMS}$ electrolyte; (h) electrochemical performance of Li/NCM955 pouch cell with $1.1\text{ mol/L LiFSI/DME/TFMTMS}$ electrolyte^[20,79]

致密的富LiF型CEI膜，F和Mn之间形成Mn—F键，可有效稳定正极中的晶格氧，抑制 O_2 的释放和晶格结构的破坏，提升富锂锰基正极的循环稳定性[图11(a)、(b)]。采用该原位聚合固态电解质组装的富锂锰基锂离子电池体现出优秀的倍率和循环性能，在 0.5 C 倍率下于 25°C 循环500圈可展现70%以上

的容量保持率。值得注意的是，该电池采用无负极设计，在此设计下电池中的锂源全部来自于正极，负极侧没有任何金属锂的补充，无负极设计可进一步提升锂离子电池的能量密度，也对电池的充放电效率提出了非常高的挑战。作者采用超薄铜集流体($6\ \mu\text{m}$)，高载量富锂锰基正极(8 mAh/cm^2)和极低的电解液注液

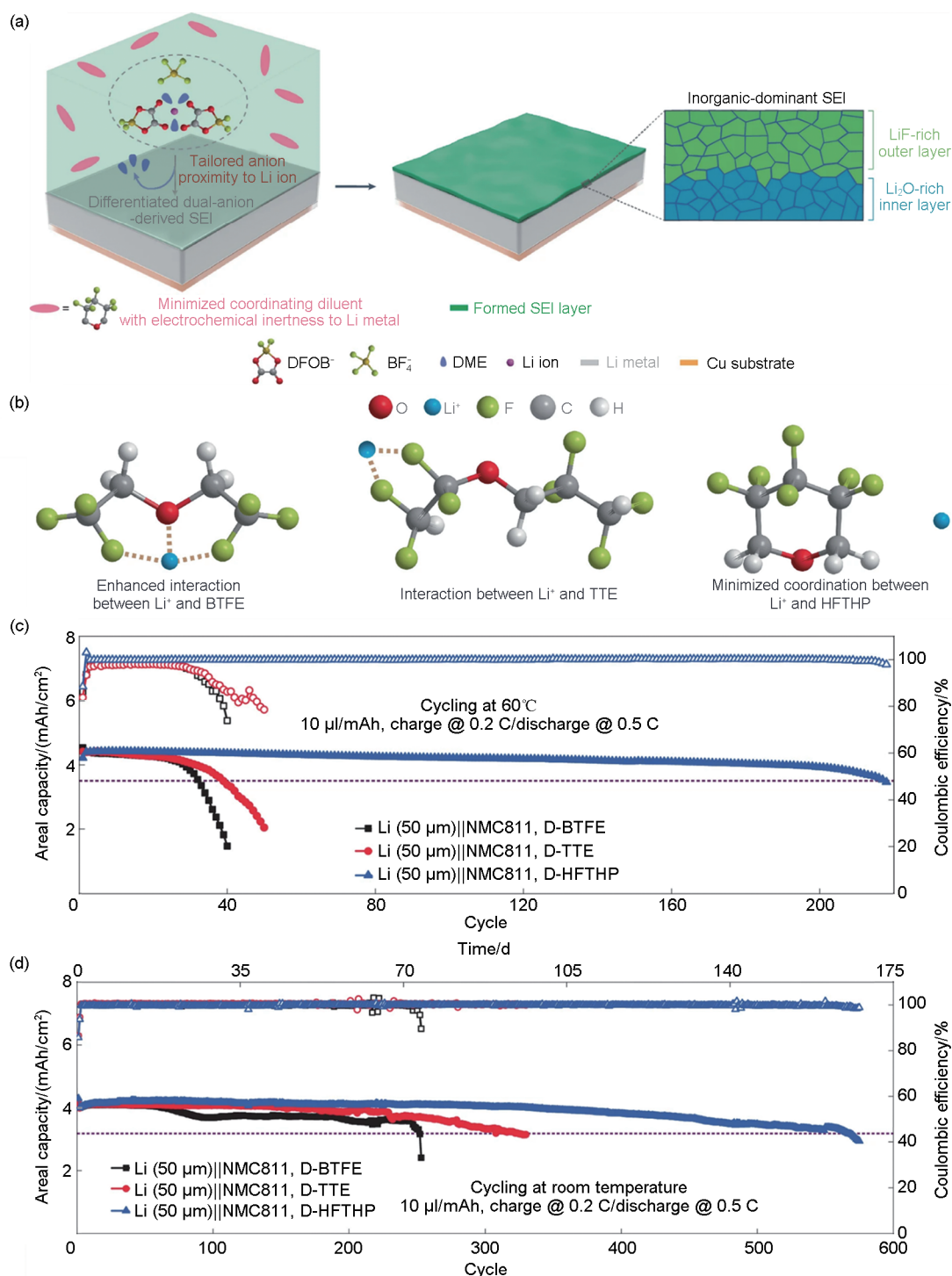


图 9 (a) 氟代环状醚在锂金属负极界面作用的示意图，其特征在于最小化 Li⁺ 配位并促进稳定的 SEI 膜形成；(b) Li⁺ 与稀释剂 BTFE 及稀释剂 TTE 的配位关系，以及 Li⁺ 与新型稀释剂 HFTHP 之间无配位关系示意图；(c) 不同电解液中 Li/NMC811 全电池在 60°C 下 2.8~4.3 V 电压范围内的循环性能；(d) Li/NMC811 全电池在室温下的循环性能^[83]

Fig. 9 (a) Schematic illustration of the effect of fluorinated cyclic ethers at the lithium metal anode interface, characterized by minimizing Li⁺ coordination and promoting stable SEI formation; (b) the revealed coordination between Li⁺ and diluent BTFE and diluent TTE, and the undetectable coordination between Li⁺ and the developed diluent HFTHP; (c) the cycling performance of the Li/NMC811 full cells between 2.8 V and 4.3 V under 60°C in different electrolytes; (d) the cycling performance of the Li/NMC811 full cells under room temperature^[83]

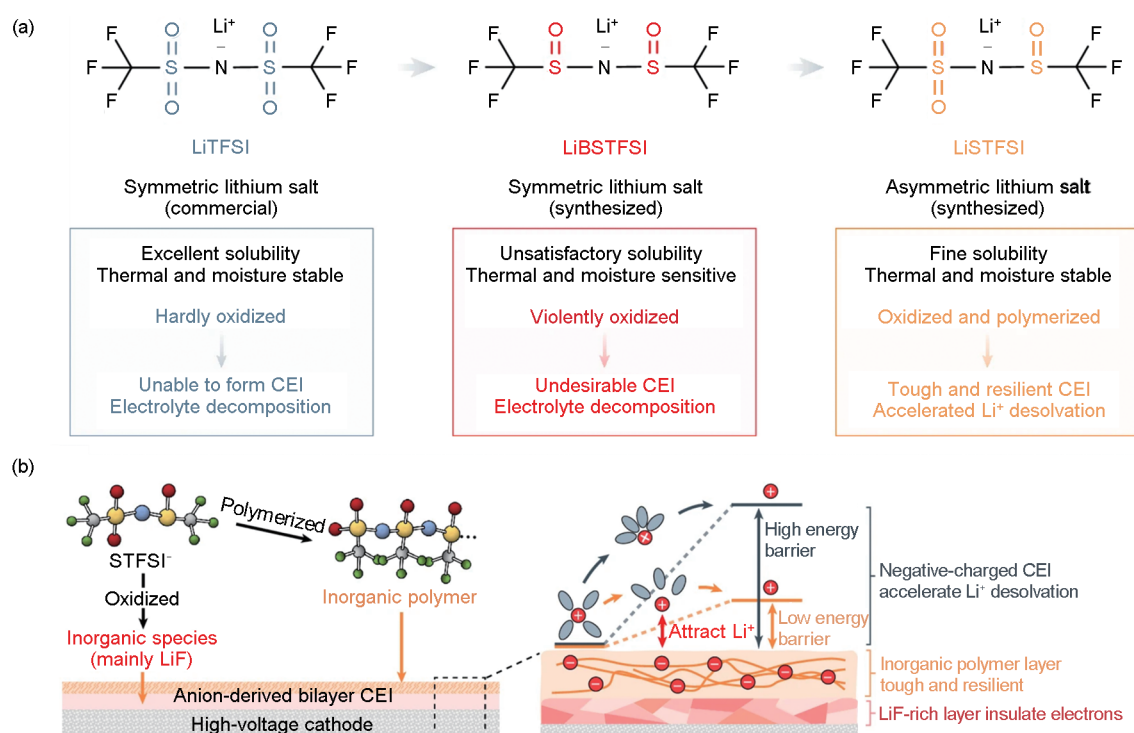


图 10 (a) 商业 LiTFSI 与合成的 LiBSTFSI 及 LiSTFSI 的化学结构、化学/电化学性质及其引发的界面化学反应差异；(b) LiSTFSI 衍生的 CEI 在阴离子氧化与聚合过程中的结构演变及性能机制示意图^[84]

Fig. 10 (a) Chemical structures, chemical/electrochemical properties and resulting interphasial chemistry of commercial LiTFSI and synthesized LiBSTFSI and LiSTFSI; (b) schematic diagram of the structural evolution and performance mechanism of LiSTFSI-derived CEI during anionic oxidation and polymerization^[84]

量(1.2 g/Ah)组装的 8.96 Ah 无负极锂金属软包电池可展现 604 Wh/kg 的能量密度,并在循环 15 圈后仍保持 6.66 Ah 的放电容量[图 11(c)~(g)]。

3 总结与展望

锂金属电池在近年来得到了长足的发展,但当其能量密度越来越高,至超 500 Wh/kg 时,对电解液的用量就产生了极高的要求,电解液占据锂金属电池较大的质量比例,传统锂离子电池的电解液用量在 1.5 g/Ah 以上,锂金属电池由于其负极在理论上的致密结构,可在更低含量电解液下稳定工作。能量密度在 500 Wh/kg 以上的锂金属电池体系一般要求电解液用量在 1 g/Ah 以下,这就对电解液的界面稳定性产生了极高的要求:在极低的电解液用量下,电解液在正负极界面的副分解反应会进一步降低电池中的电解液绝对含量,从而使其无法满足锂金属电池离子传输的要求。因此,超高能量密度锂金属电池需要开发兼具高离子传输性能、锂金属负极稳定性和高电压正极稳定性的电解液体系,在诱导锂金属均匀致密沉积/剥离的前提下,避免电解

液在正负极界面的副分解反应。本文综述了近年来能量密度 >500 Wh/kg 的锂金属电池电解液的研究进展,其电解液设计包括常规浓度电解液锂盐、溶剂和添加剂设计,新型局部高浓/弱溶剂化电解液的锂盐、溶剂和稀释剂设计以及最新准固态电解质设计等。电解液是一个均相的混合系统,其中锂盐、溶剂、添加剂等每一个组分均对电池的正负极界面特性、离子传输等性能产生重要的影响,因此电解液的设计是一个系统性工程,尤其是在极端条件下更需要对电解液的每个组分进行细致的设计和筛选,并从整体考虑电解液各组分之间的相互作用,这样才能满足超高能量密度锂金属电池的要求。

综上,电解液是锂金属电池发展中的重要一环,从其设计角度,本文认为未来的研究应该侧重以下几个方面。

(1) 注重底层分子结构设计,由于电解质,尤其是液态电解液,是均相结构,其电解液组分的底层分子设计对其最终性能的影响是十分直观且具有强逻辑性的。以往的研究表明,溶剂及锂盐分子的微小结构差异都足以对电解液最终性能产生重要影

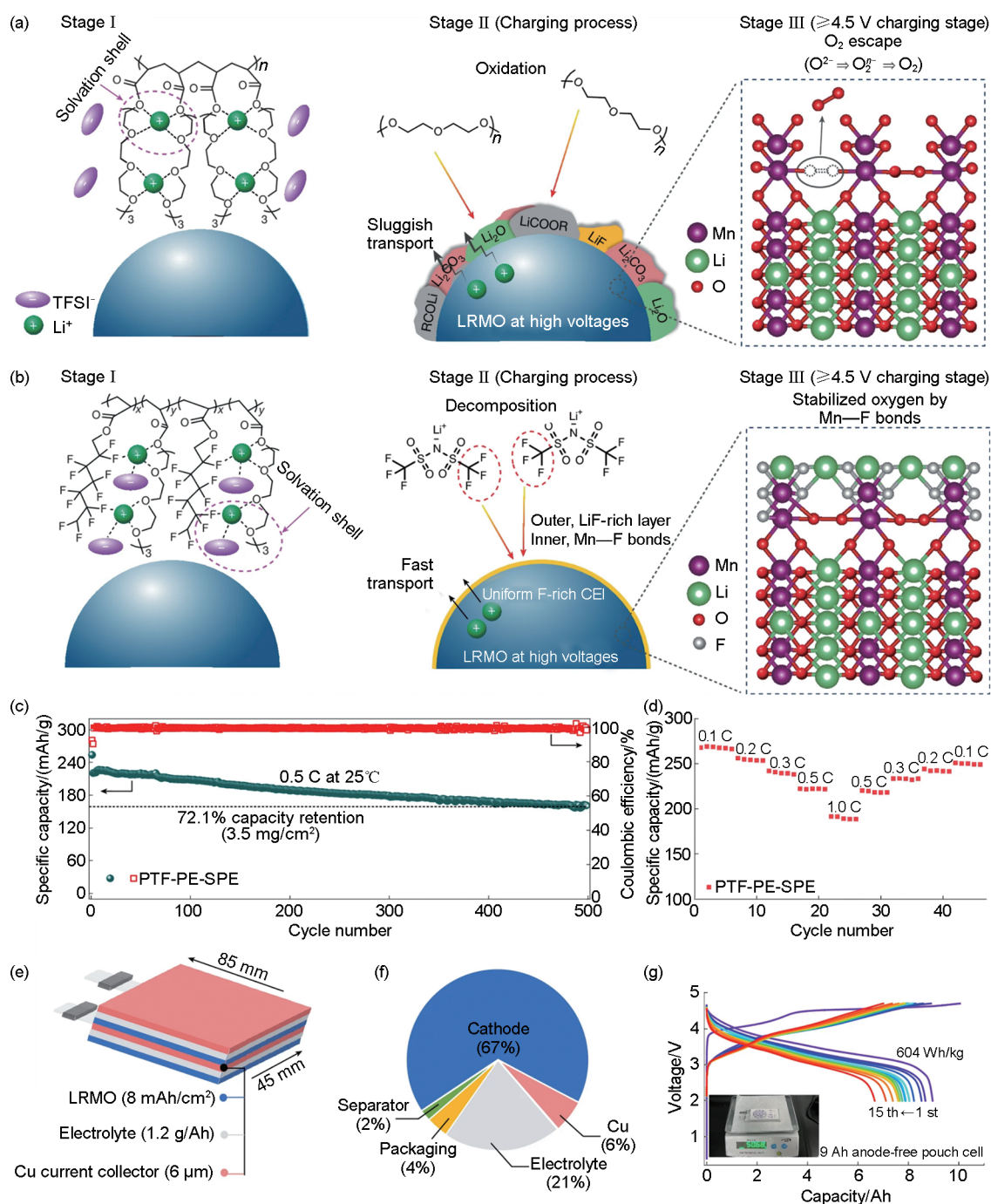


图 11 (a) 基于聚醚的聚合物电解质，其界面存在过度生长的 CEI，且 LRMO 阴极表面氧不稳定；(b) 氟聚醚基聚合物电解质中阴离子衍生的 CEI 及稳定的 LRMO 表面；(c) 采用 PTF-PE-SPE 的 LRMO 基锂金属电池在 0.5 C 下的长循环性能；(d) 采用 PTF-PE-SPE 的 LRMO 基锂金属电池在 25°C 下的倍率性能；(e) 600 Wh/kg 无负极锂金属软包电池 (Cu/PTF-PE-SPE/LRMO) 示意图；(f) 所报道的软包电池组件质量占比；(g) 9 Ah 无负极软包电池在 0.05 C 条件下 1~15 次循环的电压曲线^[22]

Fig. 11 (a) The polyether-based polymer electrolyte with overgrown CEI at the interface and surface oxygen instability of the LRMO cathode; (b) stabilized LRMO surface oxygen by anion-derived CEI in fluoropolyether-based polymer electrolyte; (c) the long-term cycling of LRMO-based LMB using PTF-PE-SPE at 0.5 C; (d) rate performance of LRMO-based LMB using PTF-PE-SPE at 25°C; (e) schematic of an anode-free pouch cell (Cu/PTF-PE-SPE/LRMO) of 600 Wh/kg; (f) weight ratios of cell components in the reported pouch cell; (g) the voltage profiles of a 9 Ah anode-free pouch cell from the 1st to the 15th cycles at 0.05 C^[22]

响,因此构建分子结构与电池电解液性能之间的构效关系十分关键。

(2) 注重电解液与不同体系之间的匹配问题,锂金属负极可匹配多种正极材料,如 NCM 正极、钴酸锂正极、富锂锰基正极、硫基正极等,根据不同正极存在的问题可设计对应的电解液体系,如针对钴酸锂正极的不可逆晶格结构退化、富锂锰基正极的晶格氧释放、硫正极的多硫化物穿梭等问题均可进行相应的电解液设计。因此,需充分考量正极的本征特性和电解液之间的匹配关系。

(3) 现有高能量密度锂金属电池一般采用较低的充放电倍率($<1\text{ C}$),商用级别的电池一般需要 4 C 以上倍率充电,这对电解液本身的离子传输能力以及界面调控能力提出了更大的挑战,应对高倍率条件下锂金属的沉积/剥离行为进行深入研究,为高能量密度锂金属电池的实际应用提供技术支撑。

(4) 电解液组分尤其是溶剂分子的种类和数量非常庞大,通过实验筛选难以满足现今逐渐提升的要求,应利用理论模拟、人工智能、机器学习等新型手段,从电子、原子和分子层面寻找规律,揭示电解液设计的底层逻辑,助力实验层面的电解液设计。通过理论指导和实验验证的逐步迭代,发展新型高性能锂金属电池电解液体系。

(5) 电极/电解液界面成分复杂,传统的有损表征方法逐渐难以满足对真实电极/电解液界面成分以及对电解液分解行为理解的要求。因此,亟需开发新型原位无损表征技术对电极/电解液界面进行深入表征,为新型电解液设计提供重要的理论指导。

(6) 注重电解液的设计以提升高能量密度锂金属电池的安全性。电池能量密度的提升往往带来更大的安全性挑战,在电解液研究方面,合理的设计可构建高稳定性和快离子传输的 SEI 膜,抑制锂枝晶生长,提升锂金属电池安全性。此外,也可以重点关注新型阻燃电解液以及固态电解质的设计。同时,高能量密度锂金属电池的相关工作也应关注电池安全性的测试,如热失控测试、电池短路模拟测试等。

(7) 侧重将电解液设计与锂金属电池器件及其实际应用需求相结合。超高能量密度锂金属电池在无人机和低空经济等实际应用场景中对其充放电倍率、宽温域下循环稳定性等要求较高,因此对电解液离子传输能力,调控界面组成与均匀锂沉积/剥

离等能力要求更为苛刻。此外,电解液的性能评估要尽可能在接近高比能电池器件的真实环境下或者在实际应用的电池器件(如软包电池)中进行。

参考文献

- [1] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176. DOI:10.1021/ja3091438.
- [2] LIU J, BAO Z N, CUI Y, et al. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 180-186. DOI:10.1038/s41560-019-0338-x.
- [3] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *ChemInform*, 2004, 35(50): 200450271. DOI: 10.1002/chin.200450271.
- [4] WANG H S, YU Z A, KONG X, et al. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries[J]. *Joule*, 2022, 6(3): 588-616. DOI:10.1016/j.joule.2021.12.018.
- [5] HOBOLD G M, LOPEZ J, GUO R, et al. Moving beyond 99.9% Coulombic efficiency for lithium anodes in liquid electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(10): 951-960. DOI: 10.1038/s41560-021-00910-w.
- [6] JIE Y L, TANG C, XU Y L, et al. Progress and perspectives on the development of pouch-type lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(7): e202307802. DOI:10.1002/anie.202307802.
- [7] YAO W L, CHOUCANE M, LI W K, et al. A 5 V-class cobalt-free battery cathode with high loading enabled by dry coating[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1620-1630.
- [8] NAM M G, JEONG S W, YOO P J. Advancing post-secondary batteries under lean electrolyte conditions through interfacial modification strategies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(2): 2570009. DOI:10.1002/aenm.202570009.
- [9] YUAN S Y, KONG T Y, ZHANG Y Y, et al. Advanced electrolyte design for high-energy-density Li-metal batteries under practical conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(49): 25624-25638. DOI:10.1002/anie.202108397.
- [10] LI A M, BORODIN O, POLLARD T P, et al. Methylation enables the use of fluorine-free ether electrolytes in high-voltage lithium metal batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2024, 16(6): 922-929. DOI: 10.1038/s41557-024-01497-x.
- [11] WAN H L, XU J J, WANG C S. Designing electrolytes and interphases for high-energy lithium batteries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2024, 8(1): 30-44. DOI:10.1038/s41570-023-00557-z.
- [12] SONG Q Y, NAREN T, WANG Z S, et al. Double anion deep eutectic electrolyte with fluoroacetonitrile cosolvent for high performance lithium metal battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(6): e16729. DOI:10.1002/adfm.202516729.
- [13] ZHU H P, ZHANG Q F, CHEN Z, et al. Recent progress in ether-based electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(11): 3452-3470. DOI:10.1016/S1003-6326(24)66619-7.

- [14] YU Y Z, LING C H, YANG J X, et al. Self-Healing fluorinated polymer deep eutectic electrolytes for stable lithium metal batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155376. DOI:10.1016/j.cej.2024.155376.
- [15] NIU C J, LEE H, CHEN S R, et al. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 551-559. DOI: 10.1038/s41560-019-0390-6.
- [16] DENG W, DAI W H, ZHOU X F, et al. Competitive solvation-induced concurrent protection on the anode and cathode toward a 400 Wh/kg lithium metal battery[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(1): 115-123.
- [17] ZHANG S Q, LI R H, DENG T, et al. Oscillatory solvation chemistry for a 500 Wh/kg Li-metal pouch cell[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(10): 1285-1296. DOI:10.1038/s41560-024-01621-8.
- [18] JIE Y L, WANG S Y, WENG S T, et al. Towards long-life 500 Wh/kg lithium metal pouch cells via compact ion-pair aggregate electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(8): 987-998. DOI:10.1038/s41560-024-01565-z.
- [19] JI H J, XIANG J W, LI Y, et al. Liquid-liquid interfacial tension stabilized Li-metal batteries[J]. *Nature*, 2025, 643: 1255-1262. DOI:10.1038/s41586-025-09293-4.
- [20] LI R H, ZHANG H K, ZHANG S Q, et al. Unified affinity paradigm for the rational design of high-efficiency lithium metal electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2025, 10(9): 1155-1165. DOI:10.1038/s41560-025-01842-5.
- [21] HUANG H, HU Y T, HOU Y J, et al. Delocalized electrolyte design enables 600 Wh/kg lithium metal pouch cells[J]. *Nature*, 2025, 644(8077): 660-667. DOI:10.1038/s41586-025-09382-4.
- [22] HUANG X Y, ZHAO C Z, KONG W J, et al. Tailoring polymer electrolyte solvation for 600 Wh/kg lithium batteries[J]. *Nature*, 2025, 646(8084): 343-350. DOI:10.1038/s41586-025-09565-z.
- [23] LI T, ZHANG X Q, SHI P, et al. Fluorinated solid-electrolyte interphase in high-voltage lithium metal batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2647-2661. DOI:10.1016/j.joule.2019.09.022.
- [24] HUANG Z J, LAI J C, LIAO S L, et al. A salt-philic, solvent-phobic interfacial coating design for lithium metal electrodes[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(6): 577-585. DOI:10.1038/s41560-023-01252-5.
- [25] PARK S, JIN H J, YUN Y S. Advances in the design of 3D-structured electrode materials for lithium-metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(51): 2002193. DOI: 10.1002/adma.202002193.
- [26] WAN M T, KANG S J, WANG L, et al. Mechanical rolling formation of interpenetrated lithium metal/lithium tin alloy foil for ultrahigh-rate battery anode[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 829. DOI:10.1038/s41467-020-14550-3.
- [27] WANG L, WU Z, ZOU J, et al. Li-free cathode materials for high energy density lithium batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2086-2102.
- [28] XIONG Q, LI D D, LI S M, et al. A practical 4.8-V Li||LiCoO₂ battery[J]. *Science Advances*, 2025, 11(38): eadx5020. DOI: 10.1126/sciadv.adx5020.
- [29] LYU Y C, WU X, WANG K, et al. An overview on the advances of LiCoO₂ cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2000982. DOI:10.1002/aenm.202000982.
- [30] LI W X, HE Z X, JIE Y L, et al. Understanding and design of cathode-electrolyte interphase in high-voltage lithium-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45): 2406770. DOI:10.1002/adfm.202406770.
- [31] HAO Z D, ZHAO Q, TANG J D, et al. Functional separators towards the suppression of lithium dendrites for rechargeable high-energy batteries[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(1): 12-32.
- [32] TANG Z Q, LI S, LI Y, et al. Lithium metal electrode protected by stiff and tough self-compacting separator[J]. *Nano Energy*, 2020, 69: 104399. DOI:10.1016/j.nanoen.2019.104399.
- [33] PAN R J, XU X X, SUN R, et al. Nanocellulose modified polyethylene separators for lithium metal batteries[J]. *Small*, 2018, 14(21): 1704371. DOI:10.1002/smll.201704371.
- [34] MOLAIYAN P, ABDOLLAHIFAR M, BOZ B, et al. Optimizing current collector interfaces for efficient "anode-free" lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(6): 2311301. DOI:10.1002/adfm.202311301.
- [35] LI D D, HU H H, CHEN B, et al. Advanced current collector materials for high-performance lithium metal anodes[J]. *Small*, 2022, 18(24): 2200010. DOI:10.1002/smll.202200010.
- [36] LU L L, GE J, YANG J N, et al. Free-standing copper nanowire network current collector for improving lithium anode performance [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4431-4437.
- [37] GUO K L, QI S H, WANG H P, et al. High-voltage electrolyte chemistry for lithium batteries[J]. *Small Science*, 2022, 2(5): 2100107. DOI:10.1002/ssmsc.202100107.
- [38] JIE Y L, REN X D, CAO R G, et al. Advanced liquid electrolytes for rechargeable Li metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(25): 1910777. DOI:10.1002/adfm.201910777.
- [39] XIA L, MIAO H, ZHANG C F, et al. Review—Recent advances in non-aqueous liquid electrolytes containing fluorinated compounds for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 542-570. DOI:10.1016/j.ensm.2021.03.032.
- [40] JIAO S H, REN X D, CAO R G, et al. Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(9): 739-746. DOI:10.1038/s41560-018-0199-8.
- [41] LIU H D, HOLOUBEK J, ZHOU H Y, et al. Ultrahigh coulombic efficiency electrolyte enables Li||SPAN batteries with superior cycling performance[J]. *Materials Today*, 2021, 42: 17-28. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.09.035.
- [42] REN X D, ZOU L F, JIAO S H, et al. High-concentration ether electrolytes for stable high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(4): 896-902. DOI:10.1021/acscenergylett.9b00381.
- [43] PIAO Z H, GAO R H, LIU Y Q, et al. A review on regulating Li⁺ solvation structures in carbonate electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(15): 2206009. DOI: 10.1002/adma.202206009.
- [44] HE J, WANG H P, ZHOU Q, et al. Unveiling the role of Li⁺ solvation structures with commercial carbonates in the formation

- of solid electrolyte interphase for lithium metal batteries[J]. *Small Methods*, 2021, 5(8): 2100441. DOI:10.1002/smt.202100441.
- [45] LIU Y Y, LIN D C, LI Y Z, et al. Solubility-mediated sustained release enabling nitrate additive in carbonate electrolytes for stable lithium metal anode[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3656. DOI:10.1038/s41467-018-06077-5.
- [46] CHENG H R, SUN Q J, LI L L, et al. Emerging era of electrolyte solvation structure and interfacial model in batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(1): 490-513. DOI:10.1021/acsenergylett.1c02425.
- [47] ZHOU J H, WANG H M, YANG Y Q, et al. Advanced liquid electrolyte design for high-voltage and high-safety lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(34): 2502654. DOI:10.1002/aenm.202502654.
- [48] TAN S, JI Y J, ZHANG Z R, et al. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(10): 1956-1969. DOI:10.1002/cphc.201402175.
- [49] WANG L N, MENAKATH A, HAN F D, et al. Identifying the components of the solid-electrolyte interphase in Li-ion batteries [J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(9): 789-796. DOI: 10.1038/s41557-019-0304-z.
- [50] PARK S, KIM S, LEE J A, et al. Liquid electrolyte chemistries for solid electrolyte interphase construction on silicon and lithium-metal anodes[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(37): 9996-10024.
- [51] LIU X W, SHEN X H, LUO L B, et al. Designing advanced electrolytes for lithium secondary batteries based on the coordination number rule[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(12): 4282-4290.
- [52] FAN X L, CHEN L, BORODIN O, et al. Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 715-722. DOI:10.1038/s41565-018-0183-2.
- [53] FAN X L, WANG C S. High-voltage liquid electrolytes for Li batteries: Progress and perspectives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(18): 10486-10566.
- [54] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [55] LI M, WANG C S, CHEN Z W, et al. New concepts in electrolytes [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6783-6819. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00531.
- [56] ZHENG X Y, HUANG L Q, YE X L, et al. Critical effects of electrolyte recipes for Li and Na metal batteries[J]. *Chem*, 2021, 7(9): 2312-2346. DOI:10.1016/j.chempr.2021.02.025.
- [57] QIAN J F, HENDERSON W A, XU W, et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6362. DOI:10.1038/ncomms7362.
- [58] WANG H S, YAN X L, ZHANG R P, et al. Application-driven design of non-aqueous electrolyte solutions through quantification of interfacial reactions in lithium metal batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2025, 20(8): 1034-1042. DOI: 10.1038/s41565-025-01935-y.
- [59] CHEN S R, ZHENG J M, MEI D H, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1706102. DOI: 10.1002/adma.201706102.
- [60] CHEN Y L, YU Z A, RUDNICKI P, et al. Steric effect tuned ion solvation enabling stable cycling of high-voltage lithium metal battery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(44): 18703-18713. DOI:10.1021/jacs.1c09006.
- [61] CHEN Y W, LI M H, LIU Y, et al. Origin of dendrite-free lithium deposition in concentrated electrolytes[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 2655. DOI:10.1038/s41467-023-38387-8.
- [62] KIM H, WU F X, LEE J T, et al. *In situ* formation of protective coatings on sulfur cathodes in lithium batteries with LiFSI-based organic electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(6): 1401792. DOI:10.1002/aenm.201401792.
- [63] QIAN J F, ADAMS B D, ZHENG J M, et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(39): 7094-7102. DOI:10.1002/adfm.201602353.
- [64] WANG J H, YAMADA Y, SODEYAMA K, et al. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 22-29. DOI:10.1038/s41560-017-0033-8.
- [65] ZHANG X H, ZOU L F, CUI Z H, et al. Stabilizing ultrahigh-nickel layered oxide cathodes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Materials Today*, 2021, 44: 15-24. DOI:10.1016/j.mattod.2021.01.013.
- [66] JIANG Z P, ZENG Z Q, LIANG X M, et al. Fluorobenzene, a low-density, economical, and bifunctional hydrocarbon cosolvent for practical lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(1): 2005991. DOI:10.1002/adfm.202005991.
- [67] ZHANG J M, LI Q P, ZENG Y P, et al. Non-flammable ultralow concentration mixed ether electrolyte for advanced lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 51: 660-670. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.07.014.
- [68] PARK E, PARK J, LEE K, et al. Exploiting the steric effect and low dielectric constant of 1,2-dimethoxypropane for 4.3 V lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(1): 179-188. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c02003.
- [69] ZHANG J M, LI Q P, ZENG Y P, et al. Weakly solvating cyclic ether electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(4): 1752-1761. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00181.
- [70] YAO Y X, CHEN X, YAN C, et al. Regulating interfacial chemistry in lithium-ion batteries by a weakly solvating electrolyte[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(8): 4136-4143. DOI: 10.1002/ange.202011482.
- [71] MA T, NI Y X, WANG Q R, et al. Optimize lithium deposition at low temperature by weakly solvating power solvent[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(39): e202207927. DOI: 10.1002/ange.202207927.
- [72] WU L Q, LI Z, FAN Z Y, et al. Unveiling the role of fluorination in hexacyclic coordinated ether electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(9): 5964-5976. DOI:10.1021/jacs.3c11798.

- [73] ZHENG J, FAN X L, JI G B, et al. Manipulating electrolyte and solid electrolyte interphase to enable safe and efficient Li-S batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 431-440. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.05.065.
- [74] REN X D, ZOU L F, CAO X, et al. Enabling high-voltage lithium-metal batteries under practical conditions[J]. *Joule*, 2019, 3(7): 1662-1676. DOI:10.1016/j.joule.2019.05.006.
- [75] CHEN S R, ZHENG J M, YU L, et al. High-efficiency lithium metal batteries with fire-retardant electrolytes[J]. *Joule*, 2018, 2(8): 1548-1558. DOI:10.1016/j.joule.2018.05.002.
- [76] YU Z A, WANG H S, KONG X, et al. Molecular design for electrolyte solvents enabling energy-dense and long-cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(7): 526-533. DOI:10.1038/s41560-020-0634-5.
- [77] YU Z A, RUDNICKI P E, ZHANG Z W, et al. Rational solvent molecule tuning for high-performance lithium metal battery electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(1): 94-106. DOI:10.1038/s41560-021-00962-y.
- [78] CHOI I R, CHEN Y L, SHAH A, et al. Asymmetric ether solvents for high-rate lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(3): 365-379. DOI:10.1038/s41560-025-01716-w.
- [79] HUANG Y Q, LI R H, WENG S T, et al. Eco-friendly electrolytes via a robust bond design for high-energy Li metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4349-4361.
- [80] CAO X, GAO P Y, REN X D, et al. Effects of fluorinated solvents on electrolyte solvation structures and electrode/electrolyte interphases for lithium metal batteries[J]. *PNAS*, 2021, 118(9): e2020357118. DOI:10.1073/pnas.2020357118.
- [81] WU Z C, LI R H, ZHANG S Q, et al. Deciphering and modulating energetics of solvation structure enables aggressive high-voltage chemistry of Li metal batteries[J]. *Chem*, 2023, 9(3): 650-664. DOI:10.1016/j.chempr.2022.10.027.
- [82] REN X D, CHEN S R, LEE H, et al. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries[J]. *Chem*, 2018, 4(8): 1877-1892. DOI:10.1016/j.chempr.2018.05.002.
- [83] LI G X, KOVERGA V, NGUYEN A, et al. Enhancing lithium-metal battery longevity through minimized coordinating diluent[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(7): 817-827. DOI: 10.1038/s41560-024-01519-5.
- [84] LU Y, CAO Q B, ZHANG W L, et al. Breaking the molecular symmetry of sulfonimide anions for high-performance lithium metal batteries under extreme cycling conditions[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(2): 191-204. DOI:10.1038/s41560-024-01679-4.
- [85] WU J R, WANG X S, LIU Q, et al. A synergistic exploitation to produce high-voltage quasi-solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5746. DOI: 10.1038/s41467-021-26073-6.
- [86] SHI P R, MA J B, LIU M, et al. A dielectric electrolyte composite with high lithium-ion conductivity for high-voltage solid-state lithium metal batteries[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(6): 602-610. DOI:10.1038/s41565-023-01341-2.
- [87] WANG Z Y, XIA J L, JI X, et al. Lithium anode interlayer design for all-solid-state lithium-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2024, 9(3): 251-262. DOI:10.1038/s41560-023-01426-1.