

超越 500 Wh/kg 的电池专栏



超高比能锂金属二次电池适配电解液的设计与应用研究进展

张通^{1,3}, 刘中波⁴, 许晓雄³, 邓永红², 王朝阳¹, 张光照²

(¹华南理工大学材料学院, 广东 广州 510641; ²南方科技大学材料科学与工程系, 广东省电驱动力能源材料重点实验室, ³南方科技大学创新创业学院, 广东 深圳 518055; ⁴新宙邦科技股份有限公司, 广东 深圳 518118)

摘要: 石墨基锂离子电池已接近理论能量密度极限, 而锂金属电池作为下一代储能与电动汽车核心技术, 有望突破该局限, 实现超 500 Wh/kg 的能量密度, 拓展应用场景。然而, 超高比能锂金属电池的开发面临三大核心挑战: 一是锂枝晶生长, 充电时锂金属表面易形成枝晶, 可能刺穿隔膜引发短路甚至起火; 二是界面不稳定, 锂金属与电解液反应生成的固态电解质界面膜(SEI)膜稳定性差, 加剧活性锂损耗并缩短循环寿命; 三是安全隐患, 电解液具有易燃特性, 在短路时易引发快速热失控。针对上述挑战, 本综述聚焦液态电解质这一关键环节, 从分子设计视角系统探讨先进液态电解质的构建策略。通过分析溶剂化结构调控、溶剂分子间相互作用优化等核心手段, 阐明不同电解液设计(如高浓及局部高浓电解液、弱溶剂化电解液、竞争配位型电解液、多组分电解液、阻燃溶剂体系等)对抑制锂枝晶、稳定界面、提升安全性的作用机理并展望液态电解质未来研究方向, 旨在推动超高比能锂金属电池的实际商业化。

关键词: 锂金属电池; 液态电解液; 溶剂化结构; 固态电解质界面膜

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0965

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1511-21

Advanced liquid electrolyte design for ultrahigh-specific-energy lithium-metal batteries

ZHANG Tong^{1,3}, LIU Zhongbo⁴, XU Xiaoxiong³, DENG Yonghong², WANG Chaoyang¹,
ZHANG Guangzhao²

(¹Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; ²Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Energy Materials for Electric Power, ³School of Innovation and Entrepreneurship, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China; ⁴Shenzhen Capchem Technology Co., Ltd., Shenzhen 518118, Guangdong, China)

Abstract: Graphite-based lithium-ion batteries have nearly reached their theoretical energy density limit. By contrast, lithium-metal batteries (LMBs), as core technology for next-generation energy storage and electric vehicles, are expected to surpass this limit, achieve energy densities over 500 Wh/kg, and broaden applications. However, the development of

收稿日期: 2025-10-27; 修改稿日期: 2025-12-26。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (2230051017)。

第一作者: 张通 (1999—), 男, 博士研究生, 研究方向为高能量密度锂电池电解液设计, E-mail: 12132094@mail.sustech.edu.cn; 通信作者: 张光照, 副研究员, 研究方向为储能材料与器件, E-mail: zhanggz@sustech.edu.cn; 王朝阳, 教授, 研究方向为锂电池关键材料, E-mail: zhywang@scut.edu.cn; 邓永红, 教授, 研究方向为锂电池关键材料, E-mail: yhdeng08@163.com。

引用本文: 张通, 刘中波, 许晓雄, 等. 超高比能锂金属二次电池适配电解液的设计与应用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1511-1531.

Citation: ZHANG Tong, LIU Zhongbo, XU Xiaoxiong, et al. Advanced liquid electrolyte design for ultrahigh-specific-energy lithium-metal batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1511-1531.

ultrahigh-specific-energy LMBs faces three core challenges: first, lithium dendrite growth—during charging, dendrites form on the lithium surface, potentially piercing the separator and causing short circuits or even fires; second, interfacial instability—the solid electrolyte interphase (SEI) formed between lithium metal and electrolyte is unstable, accelerating active lithium loss and shortening battery cycle life; third, safety risks—the flammable electrolyte can trigger rapid thermal runaway after short circuits. To address these issues, this review focuses on liquid electrolytes and systematically discusses advanced liquid electrolyte design strategies from a molecular perspective. By analyzing core approaches such as solvation structure regulation and solvent interaction optimization, it clarifies how different electrolyte designs (e.g., weakly solvating electrolytes, competitive coordination electrolytes, and flame-retardant solvent systems) inhibit lithium dendrites, stabilize interfaces, and improve safety. Finally, future research directions for liquid electrolytes are proposed to accelerate the commercialization of ultrahigh-specific-energy LMBs.

Keywords: lithium-metal batteries; electrolytes; solvation structure; solid electrolyte interface

锂离子电池凭借高能量密度、高功率密度、优异的大倍率充电性能及相对可控的制备成本等核心技术优势,已成为当前电化学储能领域的主流技术方案,广泛渗透至民生与工业多场景应用中。从产业规模来看,中商产业研究院《2024—2029年中国储能行业市场前景及投资机会研究报告》数据显示,2024年中国储能电芯出货量达301 GWh,全球市场占比超93%;2025年上半年全球储能电芯出货量进一步增至240.21 GWh,同比增幅达106.1%,相较于2020年全球不足50 GWh的出货规模,五年内实现近5倍的量级增长,凸显出储能产业在能源转型中的爆发式发展态势。而具备高比能量、高安全性、长循环稳定性及低成本可控性的先进电池技术,能够从能量存储效率、系统运行安全性及产业化经济性三个核心维度,为清洁能源规模化并网、新型电力系统稳定运行提供底层支撑,进而推动能源结构向清洁化、低碳化转型顺利实现。

当前商业化锂离子电池的负极材料以石墨为主,其理论比容量仅为372 mAh/g。受限于这一材料特性,以石墨为负极的电池体系,其能量密度难以突破500 Wh/kg的关键目标值,成为制约高比能电池发展的核心瓶颈^[1]。为实现该目标,一方面需开发具有更高理论比容量的电极材料,对于负极材料,如锂金属、硅基复合材料等,其理论比容量分别可达3860 mAh/g、4200 mAh/g,对于正极材料,需要选取具有更高比容量以及电压平台的材

料,如高镍三元正极材料、富锂正极材料等;另一方面,需匹配适配性电解液体系(如高浓度电解液、固态电解质等),通过调控电极-电解液界面稳定性、抑制副反应发生,确保高比能负极材料的电化学性能充分发挥,最终实现电池体系的稳定高效运行,从而将电池成功应用于未来的航空航天领域[图1(a)]^[2-3]。

针对高比能电池面临的挑战,学术界与工业界近年来开展了大量针对性研究,形成了技术探索与产业化推进的协同发力态势。从研究热度来看,自2015年起,基于Web of Science数据库收录的论文数量统计显示,锂金属电池电解质领域的研究关注度呈急剧上升趋势(其中2025年数据为8月30日统计结果,受统计周期限制未呈现完整增长趋势,结合历年演化规律及行业发展动态,液态电解液领域研究热度仍将持续提升)[图1(b)]。与此同时,科研人员与产业技术团队已开发出多种先进电解质体系(如高浓度电解液、氟代电解液、复合固态电解质等),通过调控锂离子传输动力学、优化电极-电解液界面稳定性,有效提升了锂金属电池的循环寿命、安全性及能量输出性能,为高比能电池的实用化进程提供了关键技术支撑。本文聚焦于锂金属电池电解液的分子设计层面,通过对电解液溶剂分子的创新性分子设计与调控,旨在从根源上攻克锂金属电池面临的枝晶生长、界面不稳定等核心问题,有望实现高比能锂金属电池在实际生活的应用,为后续相关研究提供参考与借鉴。

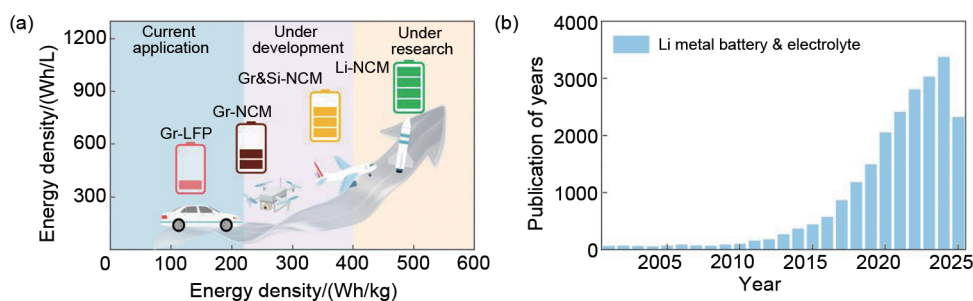


图1 (a) 不同正负极材料所匹配电池的能量密度; (b) 自2001年以来与锂金属电池和电解质相关的出版物数量 (通过关键词“Li metal battery”和“electrolyte”从Web of Science数据库中获得, 该数据统计截止至2025年8月30日)

Fig. 1 (a) Energy density of batteries matched with different cathode and anode materials; (b) number of publications related to lithium metal batteries and electrolytes since 2001 (obtained from the Web of Science database using the keywords "Li metal battery" and "electrolyte", data as of August 30, 2025)

1 开发超高比能电池液态电解质的挑战

锂金属负极在成为可行的技术之前, 需要克服艰巨的挑战, 其中最大的挑战是锂枝晶、界面稳定性以及安全性。这3个方面相互影响, 共同构成了锂负极在下一代高能量密度电池中大规模应用的瓶颈, 任何一个方面的问题未能妥善解决, 都可能导致整个电池系统性能衰减、寿命缩短, 甚至引发严重的安全事故。因此深入剖析这3大挑战的本质、危害及内在关联, 对于推动锂负极技术的突破具有至关重要的意义。

1.1 锂枝晶: 刺穿电池安全防线的“隐形利刃”

锂枝晶是锂金属在电池充放电过程中, 由于锂离子沉积不均匀而在锂负极表面生长出的树枝状、针状或苔藓状的金属锂晶体。其形成的根源在于锂金属本身的反应活性高以及传统电解液与锂负极之间无法形成均匀、稳定的界面层, 在充电过程中, 锂离子会在负极表面的缺陷位点优先沉积, 随着充放电循环次数的增加, 这些沉积点会逐渐生长成锂枝晶^[4]。

锂枝晶的危害极为严重, 一方面, 它会不断消耗电解液和正极活性物质, 导致电池的容量快速衰减, 大幅缩短电池的循环寿命; 另一方面, 当锂枝晶生长到一定长度时, 会刺穿电池内部的隔膜, 造成正负极直接短路, 瞬间产生大量热量, 引发电解液燃烧、电池爆炸等安全事故。此外, 锂枝晶在生长过程中还可能发生断裂, 形成“死锂”, 这些“死锂”无法再参与电池的电化学反应, 会进一步降低电池的能量密度和充放电效率, 成为阻碍锂负极技术实用化的首要难题。

1.2 界面稳定性: 维系电池性能的“脆弱纽带”

界面稳定性指的是锂负极与电解液之间形成SEI的稳定性, 以及锂负极与隔膜、正极等其他电池组件之间界面接触的稳定性。SEI膜是在电池首次充放电过程中, 电解液中的溶剂分子和电解质盐在锂负极表面发生还原反应形成的一层钝化膜, 它对电池性能起着决定性作用。优异的SEI膜应具有高离子导电性、低电子导电性、良好的化学稳定性和力学稳定性, 能够有效阻止电解液与锂负极的进一步反应, 同时允许锂离子顺畅地通过^[9]。

然而, 传统电解液体系下形成的SEI膜往往存在成分不均匀、结构不稳定的问题。在充放电循环过程中, 随着锂负极的反复沉积和溶解, SEI膜容易发生破裂、脱落, 裸露的锂金属表面会与电解液重新发生反应, 形成新的SEI膜, 这个过程会不断消耗电解液和锂金属, 导致电池容量衰减和循环寿命缩短。同时, SEI膜的不稳定性还会加剧锂枝晶的生长, 当SEI膜破裂时, 锂离子会在破裂处优先沉积, 形成新的锂枝晶; 而锂枝晶的生长又会进一步破坏SEI膜的完整性, 形成恶性循环, 严重影响电池的长期稳定运行。

1.3 锂负极技术: 实用化的“终极底线”

安全性是锂负极技术必须跨越的“生死线”, 它直接关系到电池能否在实际应用中(如电动汽车、储能系统)可靠运行。锂负极的安全隐患主要来源于两个方面: 一是锂金属的高反应活性, 二是锂枝晶引发的内部短路。

锂金属是一种极具活性的金属, 它与空气、水等物质接触时会发生剧烈反应并产生氢气, 同时释放大量热量, 存在燃烧、爆炸的风险。在电池内

部,若电解液发生泄漏,锂金属与电解液也会发生强烈的化学反应,引发安全事故。更严重的是,如前所述,锂枝晶的生长会刺穿隔膜,导致正负极直接短路,短路瞬间产生的巨大电流会使电池温度急剧升高(即“热失控”),高温会进一步加剧电解液的分解和锂金属的反应,释放出大量可燃气体(如甲烷、乙烷),当气体压力超过电池外壳的承受极限时,就会发生爆炸,对人身和财产安全造成严重威胁。此外,电池热失控还可能引发连锁反应,导致相邻电池也发生热失控,形成“热扩散”,扩大安全事故的规模,这也是当前锂负极技术在大型储能和电动汽车领域应用的最大障碍。

2 超高比能电池液态电解质的设计

用于锂金属电池的超高比能电解质设计,核心在于针对性解决上述关键挑战:一是通过稳定锂金属负极抑制锂枝晶的生长与刺穿风险;二是通过稳定正负极界面(尤其锂负极表面的SEI膜)阻止电解液与电极的持续反应及分解;三是通过优化电解液成分或结构缓解其固有可燃性,从而为电池的高能量密度与安全性能提供支撑。用于高比能锂金属电池的电解液,需具备以下几方面关键特征^[9],具体分析如下。首先,离子传输特性是核心考量维度之一,其主要涵盖离子电导率、锂离子迁移数(t_{Li^+})与黏度,且这三者均与电解液的倍率性能及极化现象存在紧密关联。在离子电导率方面,较高的数值(超过10 mS/cm)对最大限度降低欧姆损耗具有重要意义;而从抑制锂枝晶生长的角度来看,较高的锂离子迁移数(>0.4)更为关键,因为它能有效减少枝晶生长的浓度梯度。这一规律可通过Sand时间进行定量阐释,即锂离子迁移数较低时,会显著加剧枝晶失效问题。其次,溶剂与盐的氧化还原极限可借助最高占据分子轨道-最低未占据分子轨道(HOMO-LUMO)能量来预测。在此过程中,有两个关键指标需重点关注:一是电化学稳定窗口,对于高压阴极场景,该窗口需满足高于4.5 V的要求;二是溶剂化结构所发挥的作用,它能够调控还原电位。再者,热稳定性是保障电解液安全应用的重要特性,可通过闪点、自熄时间(SET)以及分解途径等方面进行研究。例如,六氟磷酸锂(LiPF₆)在温度超过60℃时,会发生水解反应并生成氟化氢(HF),这便是其分解途径的一种具体表现^[7]。

在典型的碳酸酯基电解液中,低盐浓度下Li⁺的溶剂化结构由中心Li⁺与4个溶剂分子配位形成的四面体构型构成。这一经典模型直观反映了溶剂化Li⁺被溶剂分子有效隔离的特征,此时阴离子进入第一溶剂化鞘层(即Li⁺第一配位圈)的概率极低。从热力学本质来看,溶剂化结构的调控核心是Li⁺、溶剂分子与阴离子之间相互作用力的平衡调控:通过强化Li⁺与阴离子的相互作用,或削弱Li⁺与溶剂分子的配位作用,均可改变Li⁺的配位环境。随着盐浓度升高,溶剂分离离子对(SSIPs)主导的溶剂化结构会逐渐向接触离子对(CIPs)及聚集体(AGGs)主导的结构转变,这一演变规律已被核磁共振(NMR)、拉曼光谱等表征技术证实。在锂金属电池体系中,SSIPs主导的溶剂化结构易导致溶剂分子在锂金属表面持续还原分解,显著缩短电池循环寿命;而CIPs与AGGs主导的结构则有利于诱导形成富含无机物(如LiF、Li₂O)的SEI膜,从而提升电池的循环稳定性。基于这一核心认知,研究者们提出了一系列新型溶剂化结构设计策略。在原子尺度上,溶剂化结构的精细调控需合理筛选分子种类,重点考量3类相互作用:Li⁺与溶剂/阴离子间的离子-偶极作用、溶剂分子间的偶极-偶极作用,以及Li⁺与阴离子间的竞争性离子-离子配位作用。从结合能量化数据来看,Li⁺与1,2-二甲氧基乙烷(DME, TGT构象)、1,3-二氧戊环(DOL)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TTE)的结合能分别为251.2 kJ/mol、146.4 kJ/mol、89.6 kJ/mol,据此可将溶剂大致分为3类:强配位溶剂、弱配位溶剂及稀释剂。其中,DME等强配位溶剂因与Li⁺结合能力强,具备优异的锂盐溶解性能,常用于构建高浓度电解液(HCEs);部分氟代溶剂(如低氟代醚类)因溶剂化能较弱,属于弱配位溶剂;当氟代程度进一步提高或分子中引入位阻基团导致溶剂化能显著降低时,这类分子仅能溶解少量锂盐,需与强配位溶剂复配形成竞争性配位电解液(MSEs);而TTE这类高氟代溶剂因与Li⁺结合能极低,无法单独溶解锂盐,常作为局部高浓度电解液(LHCEs)的稀释剂,通过弱配位作用调控Li⁺溶剂化结构,同时降低电解液黏度、提升离子传输效率。

在本综述中,HCEs与LHCEs通过提高锂盐浓度,实现了锂离子溶剂化状态的转变,从传统的溶剂主导型转变为阴离子配位型。这种转变能够促进

富含SEI与CEI形成,进而显著增强锂金属负极与高电压正极的结构稳定性。弱溶剂化电解液(WSEs)采用低给体数溶剂进行设计,这种溶剂特性能够减弱Li⁺与溶剂分子间的结合作用,促使阴离子优先发生还原反应,从而形成结构稳定的SEI与CEI。此外,WSEs还通过引入氟化溶剂等不可燃溶剂组分,进一步降低电解液的挥发性与可燃性,为LMBs的安全应用提供双重保障。MSEs利用多组分溶剂的配位能力差异,引入弱配位功能分子与强溶剂化活性溶剂竞争Li⁺配位位点,实现Li⁺溶剂化结构的精准调控,既保留强溶剂对离子传输的保障作用,又借助弱配位分子抑制自由溶剂分解,兼顾高电压兼容性与长循环稳定性。阻燃溶剂分子的设计为电池商业化的最终应用保驾护航,通过在分子结构中定向引入阻燃基团(如氟代链、磷/硫含氧基团),实现电解液本征安全提升。上述各类电解液设计策略,通过构建有利于无机相形成的溶剂化结构以及集成高效阻燃化学物质,成功克服了LMBs领域中能量密度与安全性之间的传统权衡难题,为开发满足下一代储能需求的实用化高压锂金属电池铺平了道路。

2.1 设计高浓及局部高浓电解液

电解液的溶剂化结构是决定其电化学性能的根本因素。在传统低浓度电解液(约1 mol/L)体系中,锂离子主要与溶剂分子发生配位作用,形成以溶剂为主导的溶剂化结构。当处于电场环境时,Li⁺会携带溶剂分子进入靠近金属锂的双电层区域,此时溶剂分子在双电层内发生分解,最终形成富含有机物的固体电解质界面膜^[9]。然而,这类SEI膜的力学强度较弱,无法承受锂枝晶生长过程中产生的应力,进而导致SEI膜不断发生断裂与重新形成的循环,严重影响电池性能稳定。当采用HCEs时,若锂盐浓度提升至4 mol/L以上,Li⁺的配位环境会发生显著改变——主要与阴离子进行配位,形成以阴离子为主导的溶剂化结构^[9]。这种结构有利于富含无机物的SEI膜与CEI形成,从而使锂金属负极与高压正极具备良好的兼容性。Wang等^[10]通过简单混合双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)与碳酸二甲酯(DMC)至超高浓度(约5.5 mol/L),构建了一种三维网络结构的电解液,通过Raman和DFT-MD模拟证实所有溶剂分子和阴离子都与Li⁺配位,无游离溶剂,成功解决了高电压锂离子电池中Al集流体腐蚀与过渡金属溶解的长期矛盾,在5.2 V高截止电压下,半

电池循环100次后容量保持率>95%,库仑效率接近100%,且无需碳酸乙烯酯(EC)或任何添加剂,为下一代高能量密度电池的电解液设计提供了全新思路。同样地,Jiao等^[11]采用4 mol/L双盐(2 mol/L LiTFSI+2 mol/L LiDFOB)溶于乙二醇二甲醚(DME)构建了一种配位饱和、Li⁺浓度高、溶剂反应性低的电解液体系,以1/3 C充电及1 C放电倍率的电流下循环300圈和500圈后,容量保持率分别为90%和80%,同时通过SEM表征证实锂金属表面实现无枝晶沉积,展现出优异的循环稳定性和界面相容性。Chen等^[12]研究了HCEs中锂的沉积行为,通过将DME与LiFSI组合,通过控制二者的配比,进而探索电解质的溶剂化结构、SEI结构以及Li沉积形貌之间的相互作用(图2)。通过冷冻电镜对SEI结构进行表征,在低浓度锂盐条件下,SEI的组分呈现出马赛克结构,可以看到明显的结晶相分布于界面中,总体厚度也更大;相比之下,在高浓度锂盐条件下,SEI具有均匀的非晶结构,整体厚度也更小。进一步地,通过理论模拟计算,可以发现高盐浓度体系电解液的盐分解占据着主导地位,类似于非晶材料在生长过程的过冷状态,因此形成了非晶的SEI;而在较低浓度下,有更多的溶剂分子发生分解,盐的分解较为缓慢,这有助于其中的无机离子发生结晶。此外,这种非晶态的SEI多具有更大的界面能,能够促进粒状锂或柱状锂的生长,而低浓度电解液形成富含有机物的马赛克SEI具有较低的界面能,容易导致晶须状的成核以及生长。这证明了高浓电解液在锂金属负极以及5 V级正极材料体系下应用的可能性。

但HCEs也面临着明显挑战,其体系黏度显著增加的同时离子电导率会随之降低,这些问题会直接损害电池的快速充电能力。为解决HCEs的上述缺陷,科研人员开发了局部高浓电解液:通过在HCEs中引入非溶剂化稀释剂,可将体系盐浓度降至1 mol/L左右,同时还能保留阴离子主导的溶剂化结构^[13]。尽管HCEs与LHCEs均借助高浓度的Li⁺-阴离子团簇来实现界面稳定,但二者在结构与功能上存在显著差异。以4 mol/L LiFSI/DME体系为代表的HCEs,会形成接触离子对与聚集体构成的逾渗网络,该网络能有效消除游离溶剂,进而实现均匀的阴离子衍生型SEI/CEI的形成^[14]。不过,HCEs通常具有较高的黏度(>30 mPa·s)和较低的

电导率($<2 \text{ mS/cm}$), 这两大特性限制了其倍率性能与实际应用潜力。

此外, 通过对锂盐、溶剂及稀释剂的种类进行调控, 可实现HCEs与LHCEs精确溶剂化结构的构建(图3)。当前已有大量研究报道了适用于该体系的锂盐, 其种类十分丰富, 主要涵盖 LiPF_6 ^[15]、四氟硼酸锂(LiBF_4)^[16]、双草酸硼酸锂(LiBOB)^[17]、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)^[18]、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiFSI)^[19]、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)^[20]以及硝酸锂(LiNO_3)^[21]等。需要注意的是, 选择不同类型的锂盐, 会对HCEs与LHCEs的功能特性产生直接且关键的影响。在上述提及的锂盐中, LiFSI 的应用占据主导地位, 这主要得益于其出色的溶解度以及生成氟化锂(LiF)的能力。不过, 它也存在显著缺陷: 当电压超过 4.2 V 时, 对铝(Al)集流体的腐蚀倾向会明显增强。为此, 需采取引入氟化稀释剂或采用混合盐体系等策略来缓解这一问题。 LiTFSI 虽然拥有较好的热稳定性, 但会加剧对集流体的腐蚀, 还会导致电解液黏度上升, 这使得它难以适配高功率应用场景^[22]。在工业领域应用较为广泛的 LiPF_6 易水解生成 HF , 这极大地限制了其在高电压体系中的应用潜力。 LiDFOB 等新兴锂盐则展现出独特优势, 通过形成硼-氟杂化界面, 可使电池在极端电压条件下[如 4.8 V 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)体系]实现稳定循环, 不过目前这类锂盐面临着溶解度较低的问题^[23]。由此可见, 选择锂盐时, 需综合平衡界面稳定性、电压耐受性与动力学性能这3大关键因素, 才能实现电解液体系的最优性能^[24]。

在稀释剂方面, 氟化醚是LHCEs体系中的典型类型, 这类稀释剂在设计时需满足电化学惰性与非溶剂化两大核心特性。LHCEs性能能否充分发挥, 很大程度上取决于所选稀释剂是否符合两项关键标准。其一, 稀释剂需具备较低的给体数($<10 \text{ kcal/mol}$), 这一特性可避免其与 Li^+ 发生配位, 进而确保稀释剂不会穿透 Li^+ 的初级溶剂化鞘层, 也不会取代阴离子, 最终完整保留HCEs中接触离子对与聚集体的结构特征。其二, 稀释剂需拥有适中的极性, 例如介电常数控制在 $5\sim 10$ 。合适的极性既能保证稀释剂与溶剂形成均一体系, 又能最大限度降低相分离带来的自由能损失。

稀释剂根据所含官能团的种类, 主要可分为氟代醚类、氟代烷烃类与氟代苯类; 从链段结构角度

则可进一步细分为链状与环状两类。本文总结了部分文献报道所用部分稀释剂^[25-45][图3(b)]。值得注意的是, 稀释剂的氟代程度、氟代位置及分子链段的长度与构型, 均会显著影响其与溶剂分子、锂离子及阴离子间的相互作用。目前, 稀释剂的研发主要朝着高度氟化且不引发电解液相分离的方向推进, 这一方向有助于构建稳定的溶剂化结构, 进而为电解液性能提升奠定基础。

传统研究普遍认为富含 LiF 的SEI是稳定锂金属电池的关键, 但 LiF 具有较高的 Li^+ 扩散能垒(0.729 eV)和低离子电导率。而 Li_2O 具有更低的 Li^+ 扩散能垒(0.58 eV)和更高的离子电导率(10^{-9} S/cm), 更有利于锂离子的快速传输。本课题组^[39]设计了一种新型低氟、低密度、低成本的芳香族稀释剂2,3-二氟乙氧基苯(DFEB), 成功构建了以 Li_2O 为主导的无机富集SEI, 而非传统的 LiF 主导型SEI[图4(a)]。该 Li_2O -rich SEI具有更低的成核过电位、更快的界面锂离子传输动力学, 促进了均匀致密的锂沉积, 有效抑制枝晶生长。采用DFEB-LHCE的 $\text{Li}||\text{LFP}$ 全电池在650次循环后仍有85%容量保持, 平均库仑效率高达99.9%。Wu等^[36]选取链状氟代烷烃2H,3H-十氟戊烷(HFC)作为稀释剂并提出了一种基于“成对相互作用”的稀释剂筛选原则, 强调稀释剂与溶剂化结构($\text{Li}^+\text{-DME-FSI}$)之间的相互作用强度必须适中[图4(b)]。首先, 稀释剂与阴离子FSI的静电势能(E_{max})应大于 25 kcal/mol , 以确保形成均匀的LHCE, 但不宜过强, 否则会削弱 Li^+ 与DME/FSI的配位, 导致DME易于脱附, 降低氧化稳定性。其次, 通过对比多种稀释剂, 发现HFC与FSI的相互作用能(13.9 kcal/mol)较弱但足够, 能有效稳定 Li^+ 配位结构, 抑制DME在高电压下的脱附, 从而显著提升电解液的抗氧化能力。此外, 通过模拟, 在电场作用下, HFC-LHCE中DME脱附比例小于7%, 而TFEO-LHCE高达24%, 显著减少自由DME的氧化分解。采用HFC作为稀释剂的LHCE在实际高电压电池中表现出卓越的性能, 在 $4.4 \text{ V Li}||\text{NMC811}$ 和 $4.5 \text{ V Li}||\text{LCO}$ 电池中, HFC-LHCE实现了大于99.91%的库仑效率和超过90%的容量保持率(180次循环), 远优于传统LHCE。传统氟化醚稀释剂(如BTFE、TTE)虽被视作“非配位”, 实则仍会与 Li^+ 发生配位并参与SEI形成, 引入有机组分, 削弱SEI稳定性。Li等^[45]设

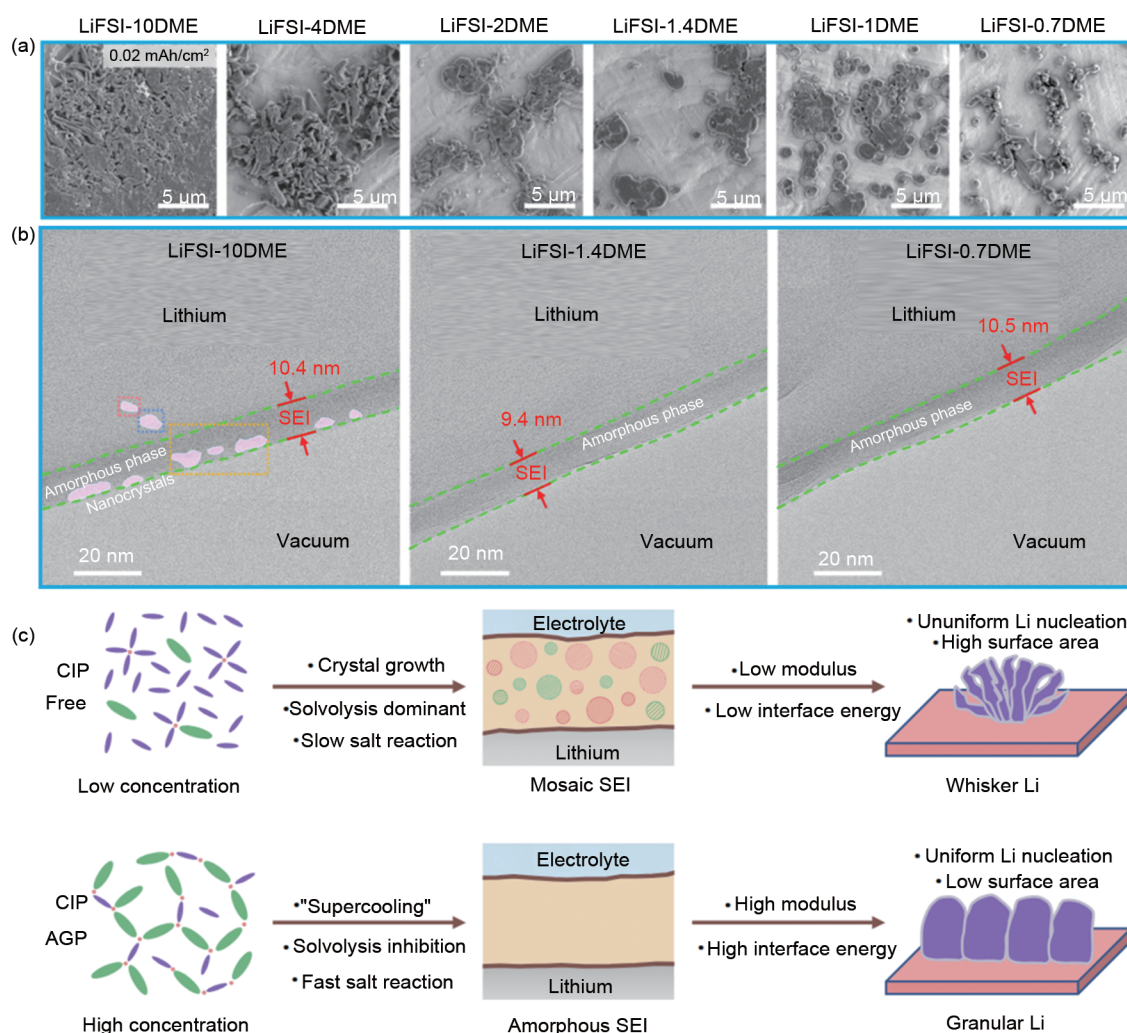


图2 高浓电解液作用示意图: (a) 不同锂盐浓度下锂沉积形貌; (b) 冷冻电镜下SEI图像; (c) 低浓与高浓电解液从溶剂化结构到锂沉积示意图^[12]

Fig. 2 High-concentration electrolyte action schematic diagram: (a) Lithium deposition morphologies at different lithium salt concentrations; (b) SEI images under cryogenic electron microscopy (cryo-EM); (c) schematic diagram of low-concentration and high-concentration electrolytes from solvation structure to lithium deposition^[12]

计并合成了一种新型六元环氟化醚稀释剂六氟四氢吡喃(HFTHP), 其构型受限、高度氟化, 显著削弱与Li⁺的配位能力。通过¹⁹F/¹⁷O NMR和DFT计算证实, HFTHP与Li⁺的配位作用几乎可忽略, 远低于线性氟醚BTFE和TTE。HFTHP的电化学惰性使其不参与SEI形成, 从而减少有机组分, 提升SEI无机化程度。通过引入LiDFOB和LiBF₄双盐体系, HFTHP的“最小配位”特性重塑了Li⁺的溶剂化结构, 实现对双阴离子的差异化配位: DFOB更靠近Li⁺, 形成内层溶剂化鞘有利于还原生成Li₂O-rich内层SEI; BF₄⁻位于外层溶剂化鞘有利于还原生成LiF-rich外层SEI。这种双层SEI结构具有协同优

势, Li₂O内层使得Li⁺扩散能垒低, 促进均匀沉积, LiF外层能够电子绝缘性强, 力学强度高, 有效阻隔电解液腐蚀。410 Wh/kg的Li||NMC811软包电池在470次循环后容量保持80%, 锂负极仍保持均匀形貌, 为实用化高能锂金属电池电解液的设计提供了新范式[图4(c)]。

稀释剂的出现为高能锂金属电池的电解液选型提供了重要解决方案: 它不仅能够有效降低电解液黏度, 还可在正、负极两侧促进稳定界面的形成, 同时实现一定的阻燃效果。然而其在实际应用中仍存在明显短板: 较低的电导率会制约电池大倍率循环的稳定性且目前的循环稳定性仍未达到实用化标

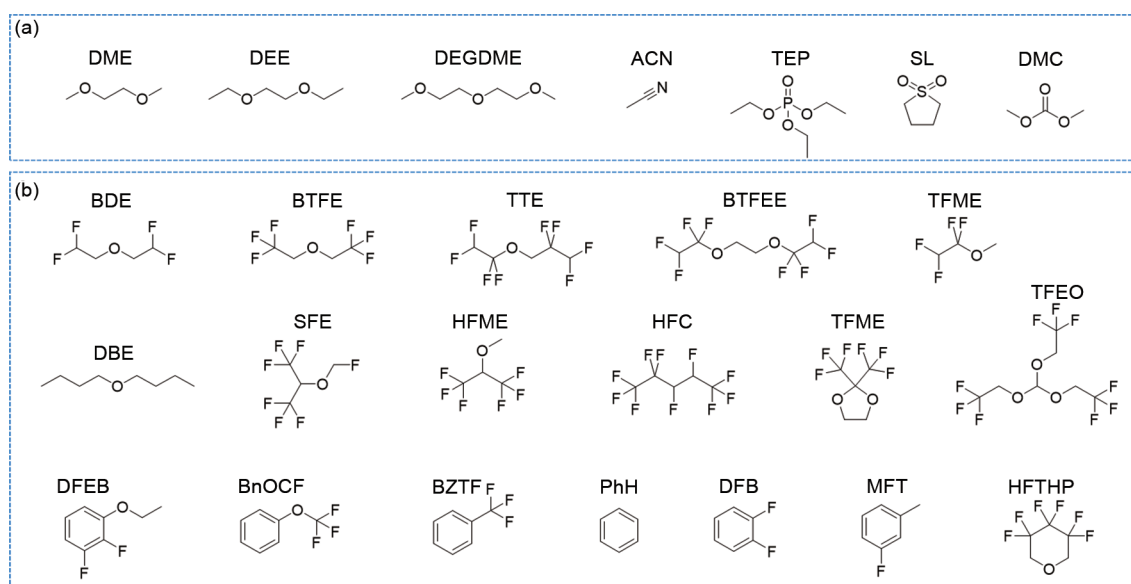


图3 (a) 常用溶剂; (b) 部分文献报道所用稀释剂

Fig. 3 (a) Common solvents; (b) diluents used in some reported literatures

准。因此在未来发展中,在兼顾“稳定性、溶解性、界面适配性”核心需求的前提下,开发低毒、易合成的氟代前驱体,进一步优化制备工艺以降低产业化成本,已成为科研与工业界共同面临的关键挑战。

2.2 设计弱溶剂化电解液

相较于高浓度电解液与局部高浓度电解液,弱溶剂化电解液具有独特优势:其不仅能促进以无机物为主体的界面相形成,显著增强电极界面稳定性,更通过精准设计实现了溶剂化结构与界面化学的协同调控。WSEs的核心设计目标是削弱溶剂分子与 Li^+ 配位作用的强度,进而重构溶剂化结构,具体而言,是通过调控使体系偏向“阴离子主导的配位环境”,最终优化界面化学反应。与传统电解液中“溶剂分子与 Li^+ 紧密结合”的模式不同,WSEs可有效促进 Li^+ -阴离子聚集型团簇的形成。这种关键的结构转变,主要通过氟化修饰、空间位阻调控、选用低介电常数或低给体数溶剂等分子工程策略实现^[46](图5)。

当前研究多通过对具有强溶剂化特性的基础溶剂分子(如二甲醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃等)进行结构修饰——引入烷基链段与含氟基团,可借助二者协同作用实现溶剂化能力的精准调控:烷基链段的空间位阻效应与含氟基团的吸电子效应相互配合,既能显著削弱溶剂分子与 Li^+ 的相互作用强度,又能重构分子-离子配位环境,进而定向调控溶剂

化结构。这种合理的分子设计不仅能有效拓宽原有溶剂分子的电化学窗口,更可赋予体系快速充放电能力,该性能是高浓度电解液与局部高浓度电解液难以实现的,其核心优势源于弱溶剂化结构对离子传输效率的优化。本综述重点列举了上述“引入烷基链段”与“引入含氟基团”两种修饰策略,及其所构建的具有弱溶剂化特性的溶剂分子体系^[47-65](图6)。

以氟代1,4-二甲氧基丁烷(FDMB, HOMO=-8.12 eV)为例,其抗氧化窗口高达6 V,显著优于传统碳酸酯类溶剂^[65](这类溶剂的HOMO能级普遍高于-7.5 eV,导致其在4.5 V以上电压下易发生氧化分解)。例如,碳酸乙烯酯(EC, HOMO=-7.21 eV)会在带电NMC811正极表面发生脱氢反应,而氟化修饰的FDMB,其 Li^+ 结合能(-29.8 kcal/mol)远低于DME(-36.5 kcal/mol),根源在于 $-\text{CF}_2-$ 吸电子基团大幅降低了溶剂极性。这种低 Li^+ 结合能特性,使得即便在1 mol/L的低浓度体系中,也能推动FSI阴离子优先分解,最终形成富LiF的稳定SEI膜。

当前关于氟代基体的选择及氟代程度的调控,学界尚未形成统一认知。图7展示了氟原子在“X”基团不同位点的吸电子作用示意图,而需特别注意的是:氟化修饰虽能改善界面稳定性,却会导致电解质离子电导率下降。因此,平衡电解液的本体离子传输效率与界面稳定性,已成为先进氟化溶剂设计的核心关注点之一^[66]。以含氟线性分子为例,当

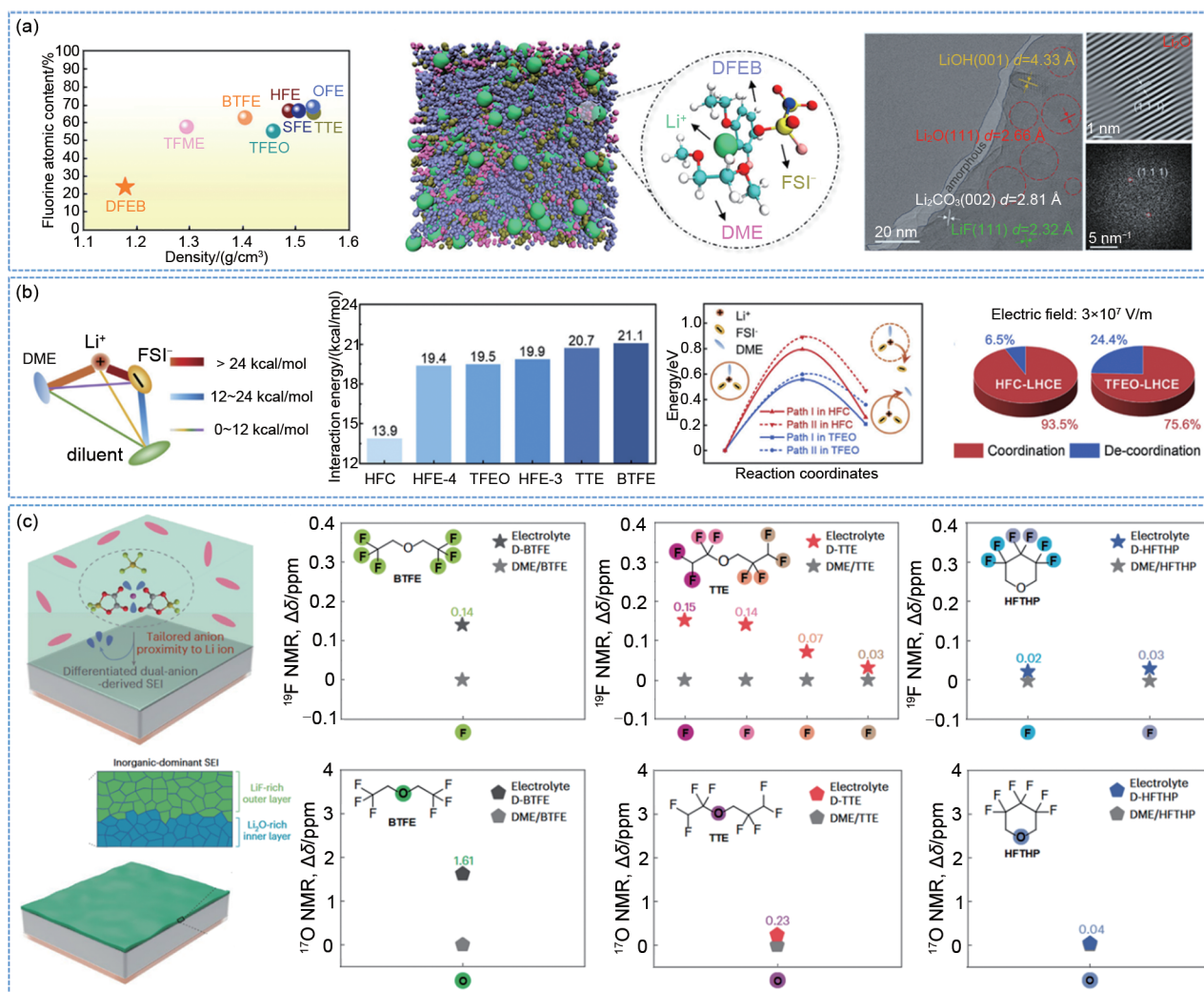


图 4 (a) 一种低密度低氟化的苯基稀释剂；(b) 一种氟化烷烃稀释剂；(c) 一种环状氟代醚稀释剂
 Fig. 4 (a) A low-density and low-fluorinated phenyl diluent; (b) a fluorinated alkane diluent; (c) a cyclic fluoroether diluent

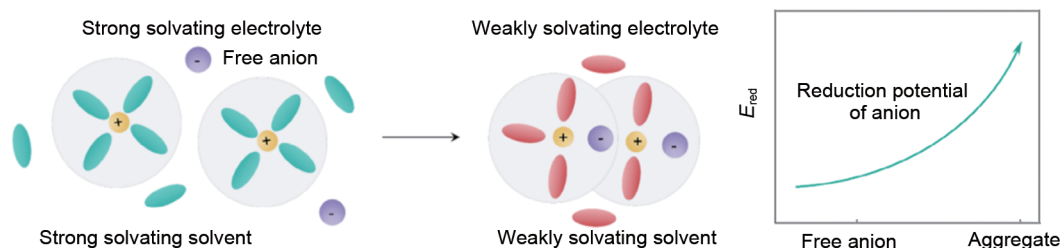


图 5 强溶剂化电解质 (SSEs) 和 WSEs 的溶剂化结构以及自由阴离子和聚集体的还原电位^[46]
 Fig. 5 Solvation structures of the strong solvating electrolytes (SSEs) and WSEs as well as the reduction potentials of free anions and aggregates^[46]

α 位引入强吸电子的 $-CF_3$ 基团时，会大幅降低分子极性与溶剂化能力，进而削弱电解液的体相离子传输效率；同时， α -氟代分子在锂金属表面生成 LiF 的反应活性高于 β -氟代分子，但这一高反应活性并不等同于 α -氟代分子能为锂负极提供更优的界

面稳定性。与之相对， γ 位引入的 $-CF_3$ 基团对氟化分子的吸附作用较弱，因此合理选择氟原子取代位点，是平衡含氟溶剂各项性能的关键。

结合前文对 β 位氟代在溶剂性能调控中优势的讨论，本课题组针对弱溶剂化氟代醚分子的设计开

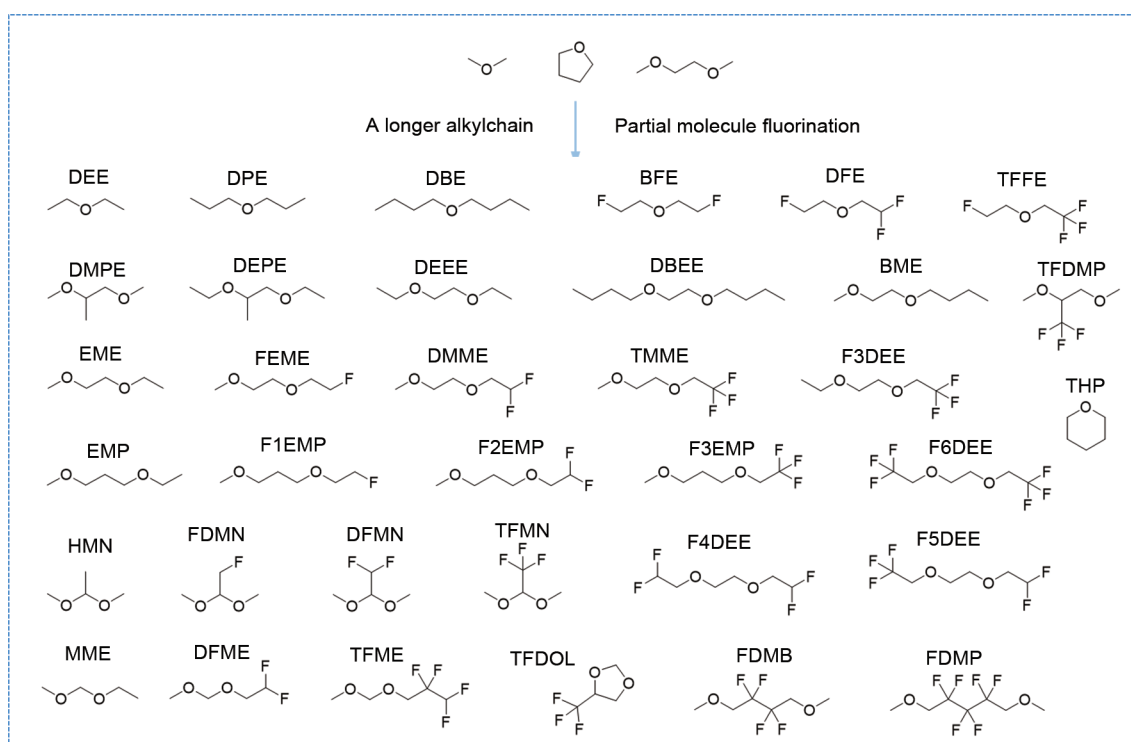


图6 设计溶剂分子的结构制备WSEs

Fig. 6 Designing the structure of solvent molecules for preparing WSEs

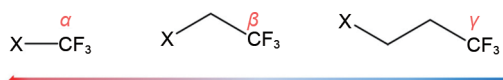


图7 氟原子在“X”基团上不同位置的吸电子作用示意图
Fig. 7 Schematic diagram of the electron-withdrawing effect of fluorine atoms at different positions on the "X" group

展了系统研究工作，成功合成了一系列 β -氟代醚类分子，具体包括二(2-氟乙基)醚(BFE)、二氟乙氧基甲氧基甲烷(DFME)及1,1,1-三氟-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷(TMEE)。研究发现， β 位氟取代含量的差异，对分子中氧原子周围及氟原子自身周围的电子云密度具有显著调控作用：当以一 CH_2F 基团取代传统一 CH_3 基团时，相较于未氟化的一 CH_3 ，反而会增强锂离子与溶剂分子的结合能；若进一步提升氟取代程度(如采用一 CHF_2 或一 CF_3 基团)，则会显著降低O原子周围的电子云密度，进而大幅削弱 Li^+ 与溶剂分子的结合能，这一规律为弱溶剂化结构的精准构建提供了关键调控依据[如图8(a)]。乙醚(DEE)作为典型的弱溶剂化溶剂分子，虽在锂金属电池低温领域已开展大量深入研究，但其沸点仅为 36°C ——这一低沸点特性严重限制了其在实际应用场景中的适配性。针对这一痛点，本课题组^[50]通过在DEE结

构中引入单氟取代基(一 CH_2F)，成功合成出对称性氟代醚分子BFE[图8(b)]。该分子可形成独特的 $\text{Li}-\text{F}$ 与 $\text{Li}-\text{O}$ 三齿配位结构：这种配位模式既增强了 Li^+ 与溶剂分子的配位能力，又能在保持高氧化稳定性的同时最大化离子电导率，有效突破了DEE的应用瓶颈。理化性能测试表明，BFE分子展现出优异的综合特性：其一，密度低至 0.98 g/cm^3 ，有助于提升电池整体能量密度；其二，沸点提升至 128°C ，满足宽温度范围操作需求；其三，离子电导率在 $-60\sim 70^\circ\text{C}$ 区间内仍能稳定保持 $0.95\sim 15\text{ mS/cm}$ ，适配极端温区应用；其四，氧化稳定性优异，电化学窗口可达 $4.7\text{ V(vs. Li}^+/\text{Li)}$ 。本课题组^[62]进一步以甲氧乙氧基甲烷(MME)为母体醚溶剂，设计并合成了一系列具有不同氟化取代基(一 CH_2F 、一 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、一 CF_2CH_3)的不对称 β -氟代醚分子，具体包括DFME、四氟丙基甲氧基甲烷(TFME)及2,2-二氟-1-(甲氧甲氧基)丙烷(MDFME)[图8(c)]。研究发现，不同氟化取代基的电子效应与空间结构，对分子与 Li^+ 的配位作用及电解质综合性能产生显著影响：其一，DFME中的一 CF_2H 基团可与 Li^+ 形成弱配位的 $\text{Li}-\text{F}$ 相互作用——这种弱配位模式既能避免过度束缚 Li^+ 导致传输受阻，又能通过适度的分子-离子

作用辅助界面稳定,从而实现离子传输效率与氧化稳定性的平衡;其二,TFME中的一CF₂CF₂H基团因相邻—CF₂—基团的强吸电子诱导效应,几乎丧失与Li⁺的配位能力,导致电解质离子电导率显著下降,且因缺乏有效配位调控,电极界面稳定性大幅减弱。基于上述“取代基-配位作用-性能”的关联规律,DFME-1.5 mol/L 电解质展现出最优综合性能:该体系可形成接触离子对(CIPs)与离子聚集体(AGGs)的混合溶剂化结构,CIPs有助于诱导稳定SEI膜的形成,AGGs则能保障足够的Li⁺传输动力学,二者协同实现“界面稳定-离子传输”的性能平衡。应用验证表明,基于该电解质组装的140 mAh Li||LCO软包电池,在140次循环后容量保持率仍达91%,充分证明了此类不对称β-氟代醚分子在实际电池体系中的优异实用性。DME作为锂金属电池领域的经典溶剂,其应用呈现“双刃剑”特性:一方面,它具备优异的锂盐溶解能力,且对锂金属负极具有良好稳定性;另一方面,其耐高压性能差,且与LiFSI搭配时在较高电压下易腐蚀铝集流体——这两大瓶颈严重限制了其在高能量密度电池中的应用。针对DME的强溶剂化特性及上述应用短板,本课题组^[67]提出单端三氟甲基化改性策略:仅在DME分子链单端引入—CF₃基团,既规避了双端修饰可能产生的空间位阻对Li⁺溶剂化环境的干扰,成功合成出新型氟代醚溶剂TMEE。¹⁹F NMR测试结果证实,TMEE中的F原子在Li⁺存在时发生去屏蔽效应,表明分子与Li⁺间存在Li⁺-F排斥作用(即疏锂性);与此同时,—CF₃基团的强吸电子效应可调控分子电子云分布,二者协同作用显著重构了Li⁺的溶剂化结构,为界面性能优化奠定基础。进一步研究发现,基于TMEE构建的电解液所形成的SEI膜具有独特的双层结构:外层为连续的大尺寸Li₂O晶体(超20 nm),内层为无定形基质。该结构能有效缓冲锂金属沉积/剥离过程中的巨大体积变化,进而抑制电解液分解与活性锂损失,在14 Ah级工业软包电池(贫液、薄锂,能量密度超过510 Wh/kg)中可实现大于100次循环[图8(d)]。

2.3 设计竞争性溶剂化电解液

分子竞争性溶剂化电解质(MCEs)是一类通过引入多组分分子(如不同溶剂分子、功能化添加剂、离子型物种等),利用各组分对中心离子(如Li⁺)的配位能力差异构建“动态竞争配位环境”的电解液体

系。其核心优势在于,可通过多组分间的竞争作用精准调控Li⁺溶剂化鞘层结构、界面反应路径及本体传输性能,进而成为解决锂金属电池“界面不稳定-离子传输低效-宽温适应性差”等核心瓶颈的重要技术方向^[68]。竞争性溶剂化电解液与前文弱溶剂化电解液策略的核心差异在于溶剂化结构调控机制,弱溶剂化电解液通过引入弱溶剂化溶剂降低溶剂对锂离子的溶剂化能力,而竞争配位型电解液依靠添加剂与溶剂或不同配位能力的溶剂竞争锂离子配位。在离子传输效率方面,弱溶剂化电解液因离子缔合程度降低,表现出更高的离子电导率(室温下通常为1~5 mS/cm);竞争配位型电解液因添加剂或者更弱的溶剂分子引入增加了电解液黏度,离子电导率稍低(0.5~3 mS/cm)。在界面稳定性方面,弱溶剂化电解液形成以无机成分(如Li₂O、LiF)为主的薄而致密的SEI层,竞争配位型电解液因添加剂分解,形成的SEI层有机成分占比更高。前者在高压体系(大于4.5 V)中表现出更优的长循环稳定性,后者因SEI层柔韧性更好,更适用于中压体系(3.0~4.2 V)。需特别注意的是,MCEs体系中的竞争性溶剂分子虽具备与Li⁺弱配位的关键特性,但自身存在明显应用短板:或难以溶解实用浓度的锂盐,或在配置为实用锂盐浓度时离子电导率显著下降,无法满足电池实际循环需求^[69]。因此,这类竞争性溶剂分子通常需与溶剂化能力较强的溶剂(如DME)协同使用。该协同策略可模拟局部高浓度电解液中稀释剂的作用,通过强溶剂化溶剂保障锂盐溶解能力与基础电导率,同时借助弱配位竞争性溶剂的“动态竞争”重构Li⁺溶剂化鞘层。最终,这种合理的协同竞争配位模式,能够有效削弱Li⁺溶剂化鞘层的“束缚效应”,降低Li⁺脱溶剂化能垒,显著提升Li⁺传输动力学,从而精准适配锂金属电池对快速充放电性能的需求^[70]。

围绕MCEs的核心设计逻辑,本课题组近年来开展了一系列针对性研究并取得显著成果。如图9(a)所示,研究设计并开发了一种双极性竞争性溶剂分子——1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-5-甲氧基戊烷(OFE)^[71],其分子结构精准匹配MCEs对“弱配位-高稳定性”竞争性组分的需求:极性端为醚基官能团,既具备与Li⁺的弱配位能力,又能保障与锂金属负极的兼容性;非极性端为高度氟化链段,可通过氟原子的吸电子效应与化学惰性,显著提升分子的氧化稳定性,适配高压正极需求。将OFE与强溶

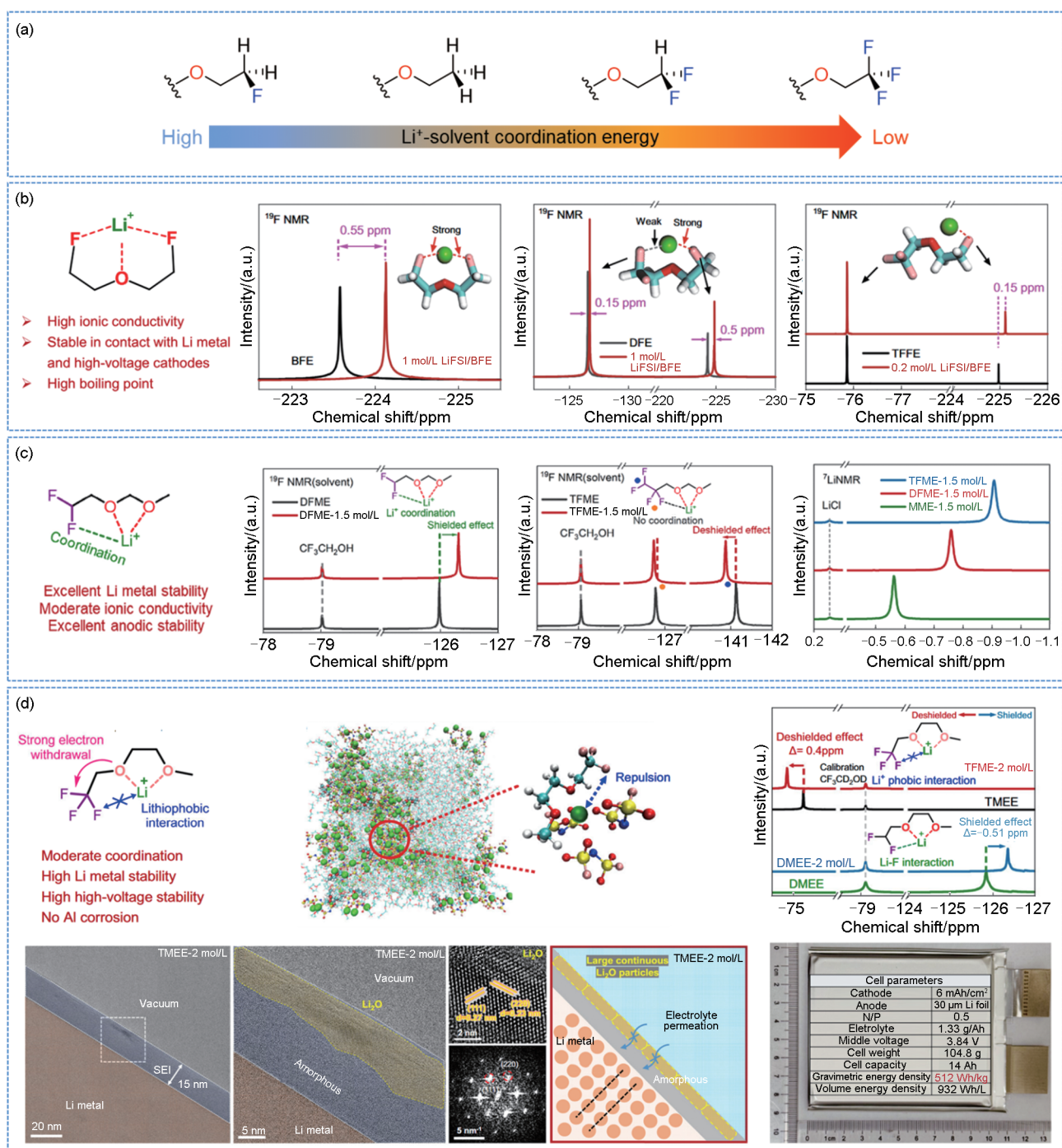


图8 (a) 不同氟含量取代后锂离子-溶剂分子配位作用能; (b) 单氟取代BFE分子; (c) 双氟取代DFME分子; (d) 三氟取代TMEE分子

Fig. 8 (a) Coordination energy between lithium ions and solvent molecules after substitution with different fluorine contents; (b) monofluoro-substituted BFE molecule; (c) difluoro-substituted DFME molecule; (d) trifluoro-substituted TMEE molecule

剂化活性溶剂(如前文提及的DME、DMC、ACN等)、LiFSI锂盐复配,成功构建了高效MCEs体系,使得1.4 Ah的软包电池能够实现高能量密度(450 Wh/kg),并在400个周期内(保留率81%)在极

高条件下(NCM811: 4 mAh/cm², 截止电压: 4.4 V, 20 μm 锂, 贫液: 2.4 g/Ah)实现卓越的工作稳定性。此外,我们进一步选取了N,N-二甲基氨基磺酰氟(FSN)作为竞争性溶剂分子,该分子此前已有报

道证实其对锂金属负极具有良好稳定性, 且本身具备与 Li^+ 弱配位的特性, 将 FSN 与强溶剂化溶剂 DME 复配, 成功构建了另一类高效 MCEs 体系 [图 9(b)]^[72]。该体系中, 强溶剂化的 DME 可与 Li^+ 紧密配位, 为体系提供高离子迁移能力, 保障基础传输性能, 弱配位的 FSN 通过与 DME 竞争 Li^+ 配位位点, 可有效促进电解液中的阴离子进入 Li^+ 初级溶剂化鞘, 进而形成阴离子富集簇, 二者的协同作用不仅重构了 Li^+ 溶剂化结构, 更定向引导界面反应, 最终共同构建出富含 Li_2O 的稳定 SEI 与 CEI。在实用化 1 Ah 容量的 NCM622||Li 软包电池循环 300 次

后, 容量保持率仍达 80%。我们进一步创新性合成了一种双功能氟化醚分子 1,1,1-三氟-2-[(2,2,2-三氟乙氧基)甲氧基]乙烷(TTME)[图 9(c)]^[73]。其既能作为稀释剂优化电解液黏度与离子传输环境, 又能通过弱配位特性参与 Li^+ 溶剂化过程, 双重功能协同显著提升电解质的抗氧化稳定性与电极界面稳定性。通过 MD 模拟结合 NMR 证实了 TTME 部分参与 Li^+ 配位, 形成 FSI/DME/TTME 共存的溶剂化鞘, 诱导形成的双层 SEI 兼具刚性与柔性, 有效抑制锂枝晶和界面副反应, 为高能量密度、长寿命锂金属电池的电解质设计提供了新思路。

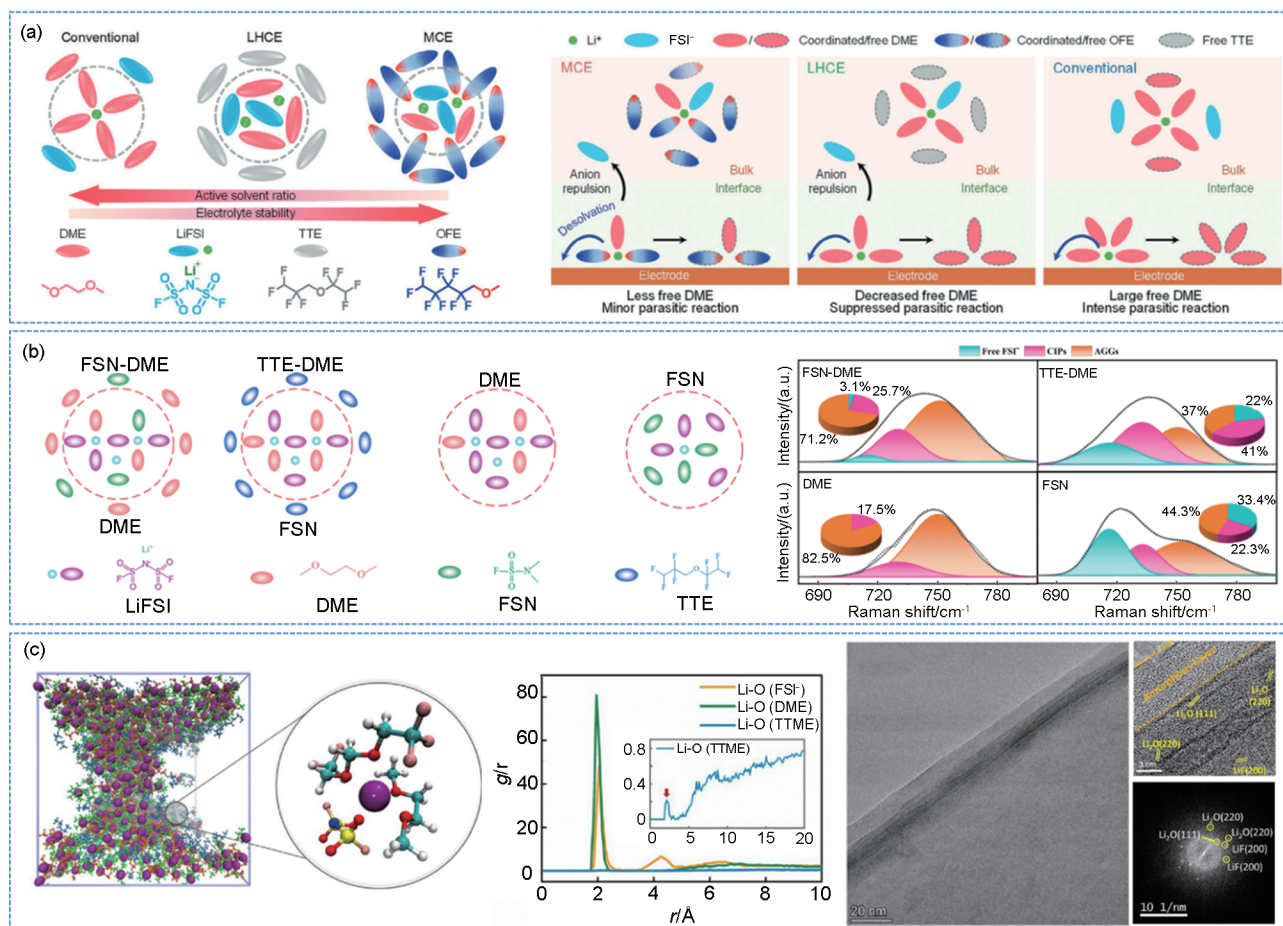


图 9 (a) 非对称性竞争性溶剂分子 OFE 作用机理示意图; (b) 竞争性溶剂分子氟磺酰分子 FSN 对溶剂化结构影响示意图; (c) 对称性分子 TTME 在竞争性溶剂化结构中理论模拟及界面表征图像

Fig. 9 (a) Asymmetric competitive solvent molecule OFE: Schematic diagram of the mechanism of action; (b) fluorosulfonyl molecule FSN: schematic diagram of the effect on solvated structure; (c) symmetric molecule TTME: images of theoretical simulation and interfacial characterization in the competitive solvated structure

2.4 多组分诱导特殊溶剂化结构

近年来, 通过复配 2 种及以上溶剂(或溶剂与功能添加剂)、2 种及以上锂盐(或锂盐与其他离子型物种)构建的多组分电解液体系慢慢走进大众视野。

其核心区别于传统“单一溶剂+单一锂盐”体系——不再依赖单一组分的固有性能, 而是通过多组分间的“协同-互补-竞争”效应, 精准调控 Li^+ 溶剂化结构、电极界面反应及本体传输特性, 是解决锂

金属电池“高电压适配难、宽温性能差、界面稳定性弱”等瓶颈的关键技术路径。然而，在多种溶剂/锂盐体系的设计中，核心难题并非简单复配组分，而是通过引导各组分精准释放其固有优势(如氟代溶剂的抗氧化性、高介电溶剂的锂盐溶解性、辅助盐的界面调控能力)并形成“1+1>2”的协同效应。若仅进行无规混合，反而易导致组分劣势叠加(如低黏度溶剂与高介电溶剂混合后可能出现相分离、多盐复配引发离子传导相互干扰)，最终劣化电解液综合性能。这一“优势协同-劣势规避”目标的实现，亟需依托强大的理论支撑与先进模拟技术——例如通过量子化学计算预测组分间相互作用能、借助MD模拟解析溶剂化结构动态演变、结合机器学习优化组分配比，从而为多组分体系的精准设计提供科学指导，避免盲目试错。

Ji等^[74]提出了一种基于液-液界面张力(γ_{L-L})的乳液电解质策略，引入不混溶的氟化相(IM-F)和两亲性(AM-F)组分，在碳酸酯基电解质(BO)中形成核壳结构胶束。其中全氟化溶剂(如PFP)，作为胶束内核，部分氟化两亲性溶剂(如TTE)，作为外壳， γ_{L-L} 驱动胶束自发迁移至正负极表面，从而降低界面能，该过程独立于电场和Li⁺迁移；胶束在界面处分解，形成富含LiF的SEI和CEI[图10(a)]。文章提出氟亲和性-有机亲和性平衡数(FOB数)，用于量化溶剂相容性并指导IM-F、AM-F和BO的合理搭配，定义如式(1)。

$$FOB = 20M_0/M \quad (1)$$

式中， M 为整个溶剂分子的分子量； M_0 为该溶剂分子中“氟厌恶”部分的分子量，这部分通常是指分子中不含氟的、极性较高的基团，如醚键、酯基等。

BO(I区)-AM-F(III区)-IM-F(II区)这三种组分在FOB值和表面张力上形成一种阶梯式递减的分布。这种阶梯式的物性差异，是实现液-液界面张力驱动力的基础，也是形成稳定胶束结构的热力学前提。采用该策略，基于碳酸盐基电解质的Li||NCM811电池展现出优异的能量密度与循环性能，7.2 Ah软包电池在循环189次后，能量密度仍达531 Wh/kg，容量保持率为81%；7.5 Ah软包电池在循环155次后，能量密度达547 Wh/kg，容量保持率为79%。传统电解质设计以调控Li⁺与溶剂/阴离子的配位结构为核心，主要形成溶剂主导型或阴离子主导型两类溶剂化结构：前者Li⁺迁移速率

快，但易形成有机SEI导致界面导电性差；后者Li⁺去溶剂化能低且SEI富含无机物，但体相Li⁺迁移缓慢。针对这一矛盾，Huang等^[75]借助机器学习辅助筛选，引入多盐与多溶剂构建体系，形成高度无序的溶剂化结构，该结构可兼顾两类传统结构的优势。同时引入构型熵作为量化指标，用于评估溶剂化结构的离域特性[图10(b)]。筛选得到的超离域电解质(UDE，多盐+多溶剂体系)，其Li-Li径向分布函数峰最宽，表明其溶剂化结构多样性最优。由此得到的离域电解质，在5.5 Ah LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂(Ni90)||Li软包电池中采用1.0 g/Ah的贫液设计、在5.2 Ah Ni90||Li软包电池中采用0.9 g/Ah的贫液电解质设计时，分别可在100次和90次循环内保持优异的循环稳定性；此外，基于该电解质的70~104 V NCM811||Li电池组(总能量3904 Wh)能量密度高达480.9 Wh/kg，且可实现25次稳定循环。传统电解质可分为低焓设计(如EC基电解质)及高焓设计(如LHCE)两大类，提高熵值是突破该权衡的有效途径，传统方法依赖增加组分数量，但其增益随组分增多而递减。Wang等^[76]提出了一种基于分子尺寸诱导高熵效应的新型电解质设计策略，在组分数量相同的前提下，使用小尺寸溶剂可显著提升电解质的构型熵。小尺寸溶剂增强动态无序性，促进溶剂化结构的快速重组，形成更小、更易迁移的Li⁺团簇。作为对比，选取3种大尺寸酯类溶剂(MP、MB、MV)作为数量诱导高熵电解液(LHEE)，三种小尺寸酯类溶剂(MF、MA、MP)作为尺寸诱导高熵电解液(SHEE)。该电解质凭借小尺寸溶剂诱导产生的高构型熵，实现了锂离子电池在-60℃超低温下84.3%的容量保持，以及1.0 Ah软包电池300次循环后97.7%容量保持率的卓越综合性能[图10(c)]。

2.5 设计阻燃溶剂分子

当前阻碍锂金属电池商业化的核心挑战在于安全性，工业级锂金属软包电池难以通过针刺实验，核心症结正是热失控(TR)。该现象包含4个关键演化过程(图11)^[77]：①固体电解质界面(SEI)发生分解(TR-1)；②隔膜熔化进而引发内部短路(TR-2)；③正负极间发生化学交叉反应并伴随剧烈能量释放(TR-3)；④电池内全体材料完全燃烧(TR-4)。在现有正极材料中，高镍正极(如NCM811)在热失控场景下危险性显著升高，其相变过程中会释放大量的氧自由基，这进一步加剧热失控反应。而锂负极的风

险则体现在两方面，不仅会在短路时产生强烈放热反应，还易形成树枝状锂、死锂等危险形貌。这类处于休眠态的锂粒子，易在特定条件下被触发并参与反应。当前主流解决方案是在不改变原有电解液基础体系的前提下引入阻燃添加剂，以期平稳适配

现有体系。但该方案存在明显局限，添加低含量阻燃添加剂时，其阻燃效果难以满足需求；而高含量添加则可能严重劣化电池循环寿命。鉴于此，本综述聚焦于电解液中占比最高的溶剂分子，围绕其阻燃功能设计展开探讨。

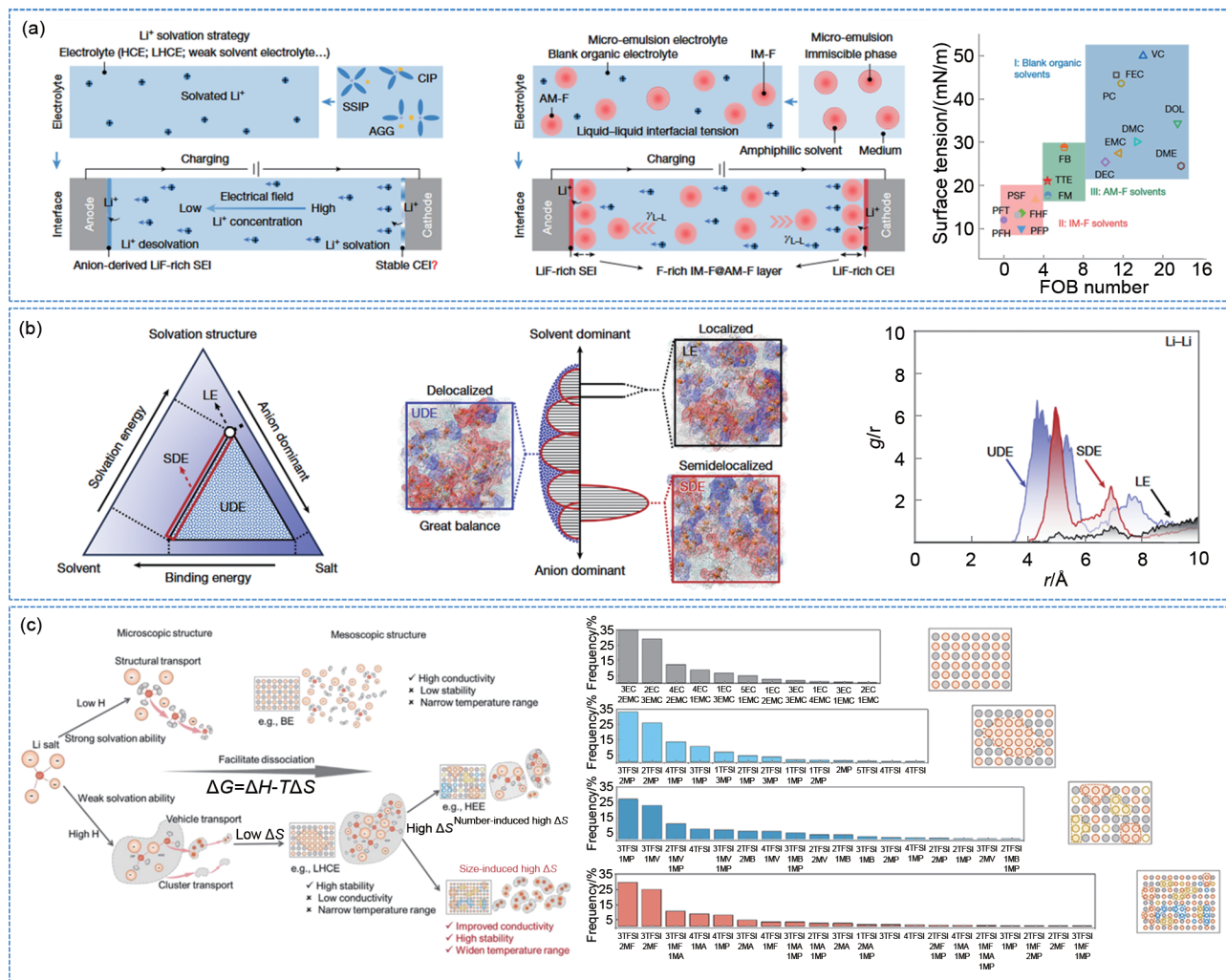


图 10 (a) 微乳液电解质; (b) 离域电解质; (c) 尺寸诱导高熵电解质

Fig. 10 (a) Microemulsion electrolyte; (b) delocalized electrolyte; (c) size-induced high-entropy electrolyte

溶剂分子中不可燃元素(如氟)含量增加时，其阻燃性会显著提升。Wu 等^[70]针对这一特性，设计并合成了四种以氟磺酰基(FSO₂)为核心官能团且端基分别为不同基团的溶剂，基于这些溶剂配制的电解液均具备不可燃特性，同时展现出高离子电导率、低黏度与宽液态温度范围的综合优势[图 12 (a)]。DFT 与 MD 模拟结果进一步揭示其作用机制，这类氟磺酰基溶剂与 Li⁺的结合能较低，所构建的电解液属于弱溶剂化体系，其主要溶剂化结构为 Li⁺-

阴离子簇，该结构可定向引导界面反应，有利于在正负极表面形成富含无机物(如 LiF、Li₂SO₄)的稳定 SEI/CEI 膜。在实用性验证方面，以 *N,N*-二甲基磺酰氟(FSNDM)溶剂配制的电解液组装 6 Ah 级 Li||NMC811 软包电池，基于全电池重量计算的能量密度高达 495.5 Wh/kg，经过 150 次循环后，电池容量保持率仍大于 80%，且体积膨胀仅 2.7%，显著低于现有文献报道的同类电池体积膨胀水平。围绕阻燃电解液的核心设计需求，本课题组^[79]也开

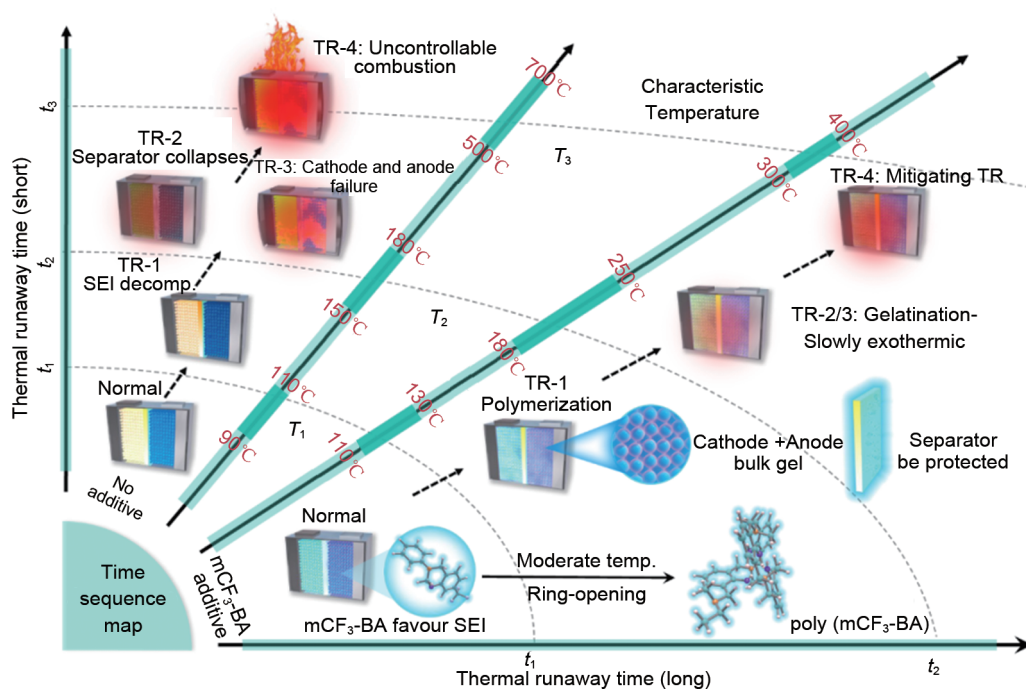


图 11 缓解热失控设计的示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the design for mitigating thermal runaway

展了针对性研究,成功设计并合成出一种双极性阻燃分子 N,N -二甲基九氟丁烷磺酰胺(NFS)。该分子结构具有磺酰二甲胺基团的极性头基,具备与 Li^+ 的弱配位能力,非极性尾链为全氟烷基片段,凭借氟原子的化学惰性与阻燃特性,赋予分子优异的非易燃性及低反应活性,从根源抑制电解液燃烧风险。将 NFS 与 DME、LiFSI 锂盐复配,构建得到 NFS/DME 阻燃电解液体系。通过 MD 模拟与实验表征相结合的手段,研究揭示了该电解液独特的胶囊状溶剂化结构,这一结构为阻燃性与电化学性能的平衡提供了关键支撑[图 12(b)]。性能测试表明, NFS/DME 电解液具备优异的非易燃性,可实现火焰无法点燃的效果,基于该电解液组装的 420 mAh 软包电池,在严苛工况下(4.4 V 截止电压、20 μm 超薄锂负极、3 g/Ah 贫电解液条件),仍展现出突出性能:全电池能量密度达 440 Wh/kg,150 次循环后容量保持率高达 92%,充分证明了该双极性阻燃分子设计策略在兼顾电池安全性与电化学性能中的实用价值。延续课题组在阻燃电解液及溶剂化结构调控的研究脉络,本团队^[80]在另一项工作中选用 2,2,2-三氟乙基三氟甲磺酸酯(TFSF)作为功能化稀释剂,与强溶剂化活性溶剂 DME、LiFSI 锂盐复配,构建得到 TFSF/DME 的 LHCE 体系。TFSF 其高氟

化度不仅从根源赋予电解液优异的非易燃性,还能显著提升氧化稳定性,适配高压正极需求,更重要的是, TFSF 与 DME 分子间存在特异性氢键相互作用,这种相互作用可有效削弱 DME 与 Li^+ 的配位能力,促使更多 FSI 阴离子进入 Li^+ 第一溶剂化鞘层,最终使体系形成以 AGGs 为主导的溶剂化结构(占比达 86.4%),有利于在正负极表面形成富含无机物的稳定 SEI/CEI 膜,兼顾界面稳定性与离子传输效率[图 12(c)]。该研究为 LHCE 的理性设计提供了新视角:通过精准调控稀释剂与溶剂间的相互作用,可实现溶剂化结构的定向优化,进而达成电池电化学性能与安全性能的协同提升。HCEs 具有优异的界面稳定性,但存在黏度高、成本高、润湿性差等问题;阻燃溶剂分子设计可有效提升电解液安全性,但阻燃基团(如含磷、含卤基团)的引入可能牺牲离子电导率且对界面稳定性存疑,二者的交叉融合可通过两种途径实现。①将阻燃溶剂引入高浓电解液体系,在维持安全性和界面稳定性的同时降低整体成本。②设计具有弱溶剂化能力的阻燃溶剂,匹配高浓电解液的溶剂化结构特征,避免破坏原有溶剂化壳层。例如,将磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)阻燃溶剂与双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)基高浓电解液结合,可在将锂盐用量减少 30% 的同

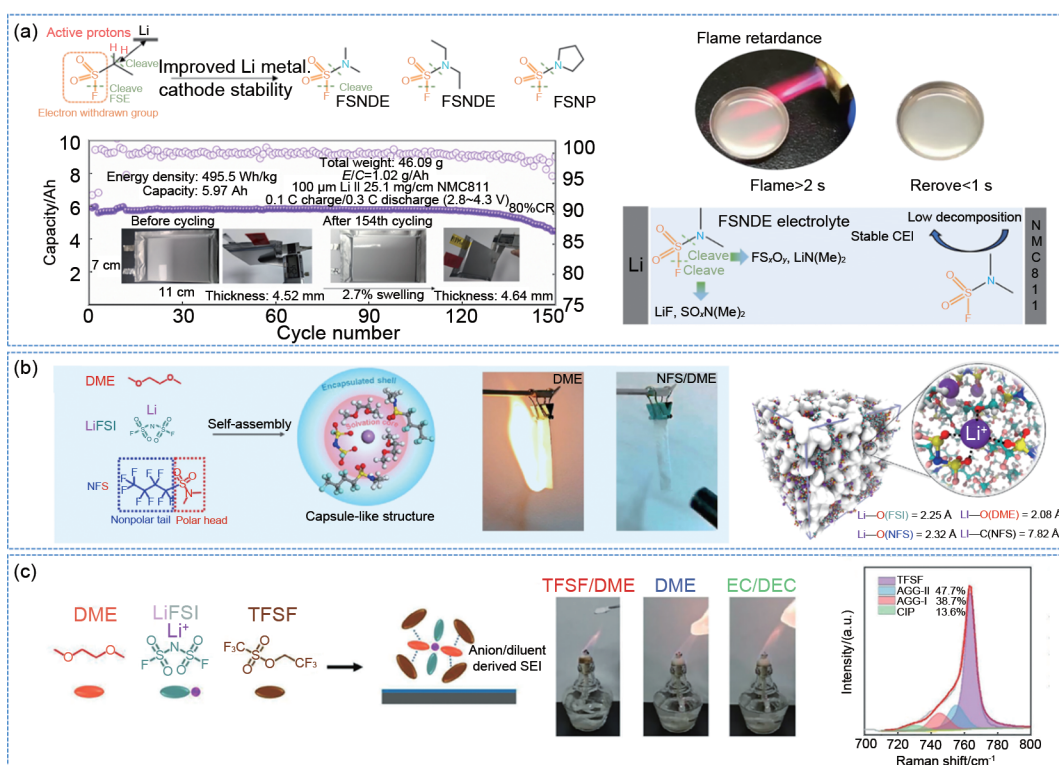


图 12 设计阻燃溶剂组分：(a) 设计阻燃弱溶剂化溶剂分子；(b) 设计阻燃竞争配位溶剂分子；(c) 设计阻燃稀释剂溶剂分子

Fig. 12 Designing flame-retardant solvent molecules: (a) Designing flame-retardant weakly solvating solvent molecules; (b) designing flame-retardant competitive coordination solvent molecules; (c) designing flame-retardant diluent solvent molecules

时，保持电解液的不燃性和 SEI 的稳定性。

3 总结及展望

本文针对能量密度目标超过 500 Wh/kg 的锂金属电池，系统综述其商业化进程中面临的三大核心挑战——锂枝晶无规生长、电极-电解液界面动态不稳定、热失控风险突出，三者相互关联、层层递进，共同构成超高比能 LMBs 实用化的核心障碍。为突破上述挑战，重点从液态电解质的分子设计角度出发，系统梳理并提出了一系列先进电解质策略，具体如下。

(1) 高浓度电解液与局部高浓度电解液。通过调控锂盐浓度重构 Li⁺溶剂化结构：HCEs 借助高盐浓度削弱溶剂与 Li⁺的配位作用，推动溶剂化结构从“溶剂主导”转向“阴离子主导”，促进正负极表面形成富含 LiF、Li₃PO₄ 等无机物的稳定 SEI/CEI 膜；LHCEs 则通过引入非溶剂化稀释剂，在保留 HCEs “阴离子主导溶剂化”优势的同时，显著降低电解液黏度、提升离子电导率，从而适配电池快速充放

电需求。高浓电解液成本最高，与传统电解液成本比超 3 : 1，核心源于锂盐用量大；合成难度中等，无需复杂分子修饰但需严格控制组分比例以保障体系均一性；环境友好性相对较差，既因大量锂盐生产能耗高、锂资源开采加工有环境负担，也因溶剂回收难度高于传统电解液。局部高浓电解液成本低于传统高浓电解液，因锂盐总用量减少，但仍高于常规电解液；合成难度中等，需精准调控局部锂盐富集的实现条件(如溶剂分层、添加剂诱导等)以保障性能稳定性；环境友好性优于传统高浓电解液，得益于锂盐用量降低带来的生产能耗减少及资源消耗下降，但由于使用了大量的氟代溶剂，溶剂回收难度仍高于常规电解液。

(2) 弱溶剂化电解液。以分子工程为核心手段(如氟化修饰、烷基链引入)，直接削弱溶剂分子与 Li⁺的配位能力，例如本课题组开发的氟代醚(BFE、DFME、TMEE)，通过—CF₂—吸电子效应与烷基链空间位阻，降低 O 原子对 Li⁺的束缚，促使阴离子优先参与界面反应，最终形成兼具高离子导电性

与高稳定性的SEI膜,平衡传输效率与界面安全。弱溶剂化电解液成本与常规电解液接近,仅需引入弱溶剂化溶剂无需额外增加高成本锂盐或添加剂;合成难度中等,核心是筛选匹配的弱溶剂化溶剂并调控其与其他组分的比例以优化溶剂化结构;环境友好性较差,多采用含氟的弱溶剂化溶剂,且无需大量锂盐,生产能耗与资源消耗均较低。

(3) 竞争配位型电解液。利用多组分溶剂的配位能力差异构建“动态竞争环境”:通过引入弱配位功能分子与强溶剂化活性溶剂(如DME)竞争Li⁺配位位点,实现Li⁺溶剂化结构的精准调控,既保留强溶剂对离子传输的保障作用,又借助弱配位分子抑制自由溶剂分解,兼顾高电压兼容性与长循环稳定性。因需添加高纯度竞争配位溶剂,成本仍低于各类高浓电解液;合成难度中等,核心是筛选与溶剂、锂盐匹配的溶剂并精准调控其添加比例以实现理想配位效果;环境友好性受溶剂类型影响较大,若选用无毒或低毒溶剂则与传统电解液相当,若使用高含氟溶剂则环境友好性会下降。

(4) 多组分诱导特殊溶剂化结构。针对传统电解液性能瓶颈,通过多组分协同设计诱导非常规溶剂化结构。例如微乳液电解质利用相分离特性构建“离子传输通道-阻燃区域”双区结构。高熵电解质则通过多盐/多溶剂复配(如LiFSI-LiTFSI-LiPO₂F₂),以熵驱动稳定效应拓宽电解液宽温适配范围(-60~80°C),突破单一体系在高电压(>4.5 V)、极端温度下的性能局限。因多采用常规溶剂与锂盐复配无需额外高成本组分;合成难度中等,核心是筛选相容性好的组分并调控复配比例以避免组分间相互干扰;环境友好性较优,可通过复配低毒、易降解溶剂提升环保性能,且组分回收难度与常规电解液相当。

(5) 阻燃溶剂分子设计。在分子结构中定向引入阻燃基团(如氟代链、磷/硫含氧基团),实现电解液本征安全提升——如本课题组开发的双极性分子NFS(全氟烷基尾链+磺酰二甲胺头基)、TFSF(高氟化度稀释剂),在赋予电解液“火焰无法点燃”特性的同时,通过弱配位设计保留优异电化学性能,解决“阻燃与性能不可兼得”的矛盾。阻燃电解液成本略高于常规电解液,因需引入阻燃溶剂或添加剂,成本增幅低于各类高浓电解液;合成难度较高,核心是在引入阻燃组分的同时精准调控其与其

他组分的相容性及对电解液性能的影响;环境友好性表现分化,若选用无卤、可生物降解的阻燃组分则环保性能较优;若使用含卤阻燃剂则存在难降解、易造成二次污染的问题。

尽管上述策略在提升LMBs能量密度与安全性方面成效显著,但实现商业化仍需突破很多关键瓶颈。当前氟代溶剂、新型功能锂盐等关键组分存在合成步骤复杂、成本高昂的问题,需开发低成本替代分子及绿色合成路线,降低产业化门槛。在界面动态稳定性深化研究方面,需结合原位表征技术(如原位Raman、原位TEM)与分子动力学模拟,揭示SEI/CEI在循环过程中的动态演化机制,进而设计具有自修复能力的智能界面层,提升电池在贫液、薄锂等严苛条件下的循环寿命。未来需通过“多组分协同设计+机器学习辅助筛选”实现电解液在离子传导、界面稳定、安全阻燃等多目标间的最优平衡,避免单一性能优化导致的短板效应。还需加强安时级大容量软包电池的长循环与极端安全测试(针刺、热冲击),建立适用于超高能LMBs的性能评价标准(如能量密度、循环寿命、安全阈值的量化指标),加速实验室成果向产业化转化。

先进液态电解质的分子精准设计是突破500 Wh/kg级锂金属电池商业化瓶颈的核心抓手。未来研究需聚焦“分子调控-系统优化-实用验证”三位一体:以分子层面的配位作用调控为基础,强化多组分协同效应,通过大容量软包电池验证与标准化推进,最终推动锂金属电池在电动汽车、航空航天等高端领域的规模化应用,实现储能技术向超高能、高安全方向的跨越式发展。

参考文献

- [1] HAN B, XU D W, CHI S S, et al. 500 Wh/kg class Li metal battery enabled by a self-organized core-shell composite anode[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): e2004793. DOI: 10.1002/adma.202004793.
- [2] 谢欢欢,梁晓瑜,董桂枝,等.航空运输锂电池的风险管理应用[J].*电池*, 2024, 54(1): 98-102. DOI:10.19535/j.1001-1579.2024.01.022. XIE H H, LIANG X Y, DONG G Z, et al. Application of risk management on the lithium battery by air transportation[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(1): 98-102. DOI: 10.19535/j.1001-1579.2024.01.022.
- [3] WU C S, LOU J T, ZHANG J, et al. Current status and future directions of all-solid-state batteries with lithium metal anodes, sulfide electrolytes, and layered transition metal oxide cathodes

- [J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106081. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106081.
- [4] XIAO J. How lithium dendrites form in liquid batteries[J]. *Science*, 2019, 366(6464): 426-427. DOI:10.1126/science.aay8672.
- [5] ADENUSI H, CHASS G A, PASSERINI S, et al. Lithium batteries and the solid electrolyte interphase (SEI)—Progress and outlook [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(10): 2203307. DOI: 10.1002/aenm.202203307.
- [6] WANG Y K, LI Z M, HOU Y P, et al. Emerging electrolytes with fluorinated solvents for rechargeable lithium-based batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(8): 2713-2763.
- [7] SPOTTE-SMITH E W C, PETROCELLI T B, PATEL H D, et al. Elementary decomposition mechanisms of lithium hexafluorophosphate in battery electrolytes and interphases[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(1): 347-355. DOI:10.1021/acsenergylett.2c02351.
- [8] SUN J L, YAO Y J, CUI X L, et al. Improving low-temperature tolerance of a lithium-ion battery by a localized high-concentration electrolyte based on the weak solvation effect[J]. *Battery Energy*, 2025, 4(5): e20240106. DOI:10.1002/bte2.20240106.
- [9] YAMADA Y, WANG J H, KO S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 269-280. DOI:10.1038/s41560-019-0336-z.
- [10] WANG J H, YAMADA Y, SODEYAMA K, et al. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12032. DOI:10.1038/ncomms12032.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] EFAW C M, WU Q S, GAO N, et al. Localized high-concentration electrolytes get more localized through micelle-like structures[J]. *Nature Materials*, 2023, 22(12): 1531-1539. DOI:10.1038/s41563-023-01700-3.
- [14] WAN C, HU M Y, BORODIN O, et al. Natural abundance ^{17}O , ^6Li NMR and molecular modeling studies of the solvation structures of lithium bis(fluorosulfonyl)imide/1,2-dimethoxyethane liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 231-243. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.120.
- [15] LIU W, LI J X, LI W T, et al. Inhibition of transition metals dissolution in cobalt-free cathode with ultrathin robust interphase in concentrated electrolyte[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 3629. DOI:10.1038/s41467-020-17396-x.
- [16] LOULI A J, ELDESOKY A, WEBER R, et al. Diagnosing and correcting anode-free cell failure *via* electrolyte and morphological analysis[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(9): 693-702. DOI: 10.1038/s41560-020-0668-8.
- [17] ZENG Z Q, MURUGESAN V, HAN K S, et al. Non-flammable electrolytes with high salt-to-solvent ratios for Li-ion and Li-metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 674-681. DOI: 10.1038/s41560-018-0196-y.
- [18] WANG Z C, HAN R, ZHANG H Y, et al. An intrinsically nonflammable electrolyte for prominent-safety lithium metal batteries with high energy density and cycling stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(24): 2215065. DOI: 10.1002/adfm.202215065.
- [19] CUI Z Z, JIA Z Z, RUAN D G, et al. Molecular anchoring of free solvents for high-voltage and high-safety lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2033. DOI: 10.1038/s41467-024-46186-y.
- [20] WU H Z, LUO S H, LI L, et al. A high-capacity dual-ion full battery based on nitrogen-doped carbon nanosphere anode and concentrated electrolyte[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(4): 20230009. DOI:10.1002/bte2.20230009.
- [21] FU J L, JI X, CHEN J, et al. Lithium nitrate regulated sulfone electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(49): 22194-22201. DOI: 10.1002/anie.202009575.
- [22] MCOWEN D W, SEO D M, BORODIN O, et al. Concentrated electrolytes: Decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 416-426.
- [23] BAO W, YAO W L, LI Y X, et al. Insights into lithium inventory quantification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -graphite full cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(12): 4263-4272. DOI: 10.1039/d4ee00842a.
- [24] ZHANG J G, XU W, XIAO J, et al. Lithium metal anodes with nonaqueous electrolytes[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(24): 13312-13348.
- [25] ZHANG G Z, DENG X L, LI J W, et al. A bifunctional fluorinated ether co-solvent for dendrite-free and long-term lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 95: 107014. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.107014.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] LIU Y C, LIN Y S, YANG Z L, et al. Stable harsh-temperature lithium metal batteries enabled by tailoring solvation structure in ether electrolytes[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(20): 19625-19639.
- [29] LI X P, LI M H, LIU Y, et al. Fast interfacial defluorination kinetics enables stable cycling of low-temperature lithium metal batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(25): 17023-17031.
- [30] FU H, YE X, ZHANG Y X, et al. Toward ultralow temperature lithium metal batteries: Advancing the feasibility of 1,3-dioxolane based localized high-concentration electrolytes *via* lithium nitrate [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(39): 2401961. DOI: 10.1002/aenm.202401961.
- [31] TRAN T N, CAO X, XU Y B, et al. Enhancing cycling stability of

- lithium metal batteries by a bifunctional fluorinated ether[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(42): 2407012. DOI: 10.1002/adfm.202407012.
- [32] ZHAO Z F, WANG A X, CHEN A S, et al. Leveraging ion pairing and transport in localized high-concentration electrolytes for reversible lithium metal anodes at low temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(45): e202412239. DOI: 10.1002/anie.202412239.
- [33] PHAN A L, NAN B, LE P M L, et al. Lightweight electrolyte design for Li/sulfurized polyacrylonitrile (SPAN) batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(35): 2406594. DOI: 10.1002/adma.202406594.
- [34] MENG Y F, ZHOU D, LIU R L, et al. Designing phosphazene-derivative electrolyte matrices to enable high-voltage lithium metal batteries for extreme working conditions[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(9): 1023-1033. DOI:10.1038/s41560-023-01339-z.
- [35] KIM M, AN J, SHIN S J, et al. Anti-corrosive electrolyte design for extending the calendar life of lithium metal batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(16): 6079-6090.
- [36] 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.
- [37] LEE K, KWON S H, KIM J, et al. Fluorinated cyclic ether diluent for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(5): 2201-2211.
- [38] CAO X, REN X D, ZOU L F, et al. Monolithic solid-electrolyte interphases formed in fluorinated orthoformate-based electrolytes minimize Li depletion and pulverization[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 796-805. DOI:10.1038/s41560-019-0464-5.
- [39] ZENG H P, YU K, LI J W, et al. Beyond LiF: Tailoring Li₂O-dominated solid electrolyte interphase for stable lithium metal batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(3): 1969-1981.
- [40] LIU X, MARIANI A, DIEMANT T, et al. Reinforcing the electrode/electrolyte interphases of lithium metal batteries employing locally concentrated ionic liquid electrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(1): 2309062. DOI:10.1002/adma.202309062.
- [41] ZHU C N, SUN C C, LI R H, et al. Anion-diluent pairing for stable high-energy Li metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(4): 1338-1347.
- [42] HAI F, YI Y K, XIAO Z C, et al. A low-cost, fluorine-free localized highly concentrated electrolyte toward ultra-high loading lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(17): 2304253. DOI:10.1002/aenm.202304253.
- [43] HE R, DENG K R, MO D Z, et al. Active diluent-anion synergy strategy regulating nonflammable electrolytes for high-efficiency Li metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(7): e202317176. DOI:10.1002/anie.202317176.
- [44] CHEN J E, ZHANG H, FANG M M, et al. Design of localized high-concentration electrolytes via donor number[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(4): 1723-1734. DOI: 10.1021/acscenergylett.3c00004.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] HOLOUBEK J, LIU H D, WU Z H, et al. Tailoring electrolyte solvation for Li metal batteries cycled at ultra-low temperature[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(3): 303-313. DOI: 10.1038/s41560-021-00783-z.
- [48] LI Z, RAO H, ATWI R, et al. Non-polar ether-based electrolyte solutions for stable high-voltage non-aqueous lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 868. DOI: 10.1038/s41467-023-36647-1.
- [49] ZHANG X J, ZHAO D N, QUAN Y, et al. A solid-liquid hybrid electrolyte with weak-solvated solvent to reduce Li⁺ transfer barrier at electrode and solid electrolyte interphase[J]. *Battery Energy*, 2025, 4(6): e70042. DOI:10.1002/bte2.20250029.
- [50] ZHANG G Z, CHANG J, WANG L G, et al. A monofluoride ether-based electrolyte solution for fast-charging and low-temperature non-aqueous lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1081. DOI:10.1038/s41467-023-36793-6.
- [51] 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/acscenergylett.2c02003.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] YANG Q, ZHOU X Z, HUANG T T, et al. Latent solvent-induced inorganic-rich interfacial chemistry to achieve stable potassium-ion batteries in low-concentration electrolyte[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(12): e202422259. DOI: 10.1002/anie.202422259.
- [55] POMPIZI L, LIU M L, PARK D, et al. Non-fluorinated asymmetric ether electrolytes with controlled solvation structure for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(8): 3900-3906. DOI:10.1021/acscenergylett.5c01943.
- [56] ZHAO Y, ZHOU T H, MENSI M, et al. Electrolyte engineering via ether solvent fluorination for developing stable non-aqueous lithium metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 299. DOI:10.1038/s41467-023-35934-1.
- [57] 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.

- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] TAN C Q, SHEN Z Y, ZHANG S C, et al. Methylation design on weakly solvating ethers for wide-temperature Li-SPAN battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(44): 2509658. DOI: 10.1002/adfm.202509658.
- [61] RUAN D G, WANG Y R, GUO J S, et al. Oscillating lithium ion-acceptor fluorine-donor electrolytes for practical fast-charging high-energy lithium metal pouch cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(12): 6224-6236.
- [62] ZHANG G Z, ZHANG T, LIU Y Q, et al. Molecular design of asymmetric difluorinated ether electrolytes for stable operation of high-voltage lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(38): e202506056. DOI: 10.1002/anie.202506056.
- [63] 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.
- [64] ZHAO Y, ZHOU T H, BASTER D, et al. Targeted functionalization of cyclic ether solvents for controlled reactivity in high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(7): 3180-3187.
- [65] 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.
- [66] XIE J, SUN S Y, CHEN X, et al. Fluorinating the solid electrolyte interphase by rational molecular design for practical lithium-metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): e202204776. DOI:10.1002/anie.202204776.
- [67] ZHANG G Z, ZHANG T, ZHANG Z, et al. High-energy and fast-charging lithium metal batteries enabled by tuning Li⁺-solvation via electron-withdrawing and lithiophobicity functionality[J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 4722. DOI:10.1038/s41467-025-5996-7-w.
- [68] XU R Z, HU A J, WANG Z, et al. Tailoring anion-dominant solvation environment by steric-hindrance effect and competitive coordination for fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 105: 35-43. DOI: 10.1016/j.jechem.2025.01.038.
- [69] MAO J J, IOCOZZIA J, HUANG J Y, et al. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 772-799.
- [70] QU Z T, XUE P C, HU X, et al. Strongly and weakly solvating solvents co-coordinated electrolyte for stable lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(6): 2913-2923.
- [71] ZHANG G Z, LI J W, CHI S S, et al. Molecular design of competitive solvation electrolytes for practical high-energy and long-cycling lithium-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(13): 2312413. DOI:10.1002/adfm.202312413.
- [72] WANG R, LI J W, HAN B, et al. Unique double-layer solid electrolyte interphase formed with fluorinated ether-based electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 88: 532-542. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.10.002.
- [73] WANG G Y, MA Q, ZHANG T, et al. A strong/weak solvents co-solvation electrolyte for fast-charging lithium metal batteries[J]. *Nano Energy*, 2025, 140: 111064. DOI: 10.1016/j.nanoen.2025.111064.
- [74] JI H J, XIANG J W, LI Y, et al. Liquid-liquid interfacial tension stabilized Li-metal batteries[J]. *Nature*, 2025, 643(8074): 1255-1262. DOI:10.1038/s41586-025-09293-4.
- [75] 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.
- [76] WANG X Y, JI C Y, CHEN H Q, et al. Size-induced high entropy effect for optimized electrolyte design of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(45): e14068. DOI: 10.1002/adma.202514068.
- [77] ZENG Y, LIU F Z, ZHANG Q, et al. A thermoresponsive electrolyte additive for high-energy, long-cycling, and safe lithium batteries[J]. *Joule*, 2025, 9(9): 102100. DOI: 10.1016/j.joule.2025.102100.
- [78] WU L Q, LI Z, LI H M, et al. Regulating amine substitution in fluorosulfonyl-based flame-retardant electrolytes for energy-dense lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(19): 16506-16521. DOI: 10.1021/jacs.5c03606.
- [79] ZHANG G Z, LI J W, WANG Q R, et al. A nonflammable electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(7): 2868-2877. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00706.
- [80] LIU Y Q, LI J, DENG X L, et al. Regulating electrolyte solvation structures via diluent-solvent interactions for safe high-voltage lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(31): 2311812. DOI: 10.1002/smll.202311812.