



锂电池高安全性电解液研究进展及趋势

邱宇璇¹, 魏泽威², 袁雪迪², 张家铭¹, 刘昊杰¹, 谢英鹏¹, 李佳佳², 张海涛^{1,2,3}
(¹沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110000; ²中国科学院过程工程研究所, 北京 100190; ³郑州中科
新兴产业技术研究院, 郑州 450003)

摘要: 以锂离子电池和锂金属电池为代表的锂电池体系, 凭借其高比能、低成本及长寿命等优点有效推动了出行电动化、新能源规模化利用及新兴高科技(具身机器人、电动垂直起降飞行器、无人机、“三深”探测)的发展。这些高价值领域对电池的安全性提出了更高要求。电解液是锂电池的四大关键主材之一, 作为离子传递的载体, 能为锂离子在正负极之间往复传输提供通道。常规有机电解液由低闪点碳酸酯溶剂、对温度敏感的LiPF₆锂盐及微量添加剂构成, 这些组分自身固有易燃性为电池长期运行埋下了安全隐患。此外, 各类滥用条件会导致电池局部温度快速升高并诱发系列放热反应, 进一步放大安全风险。对电解液体系进行理性复配是提升电池本征安全的有效方法之一。本文将聚焦于高安全电解液的设计策略, 首先归纳电解液在热失控过程中的失效机制, 系统阐明电解液体系的设计原理与作用机理, 主要包括溶剂化结构调控策略、本征阻燃电解液设计及智能响应电解液构筑。最后, 探讨先进原位表征与人工智能技术在电解液创制领域的潜力, 并对高安全电解液在高比能锂电池中的发展趋势进行展望。

关键词: 锂电池; 热失控; 安全性; 有机电解液

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0270

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-16

Research Progress and Trends of High-Safety Electrolytes for Lithium Batteries

QIU Yuxuan¹, WEI Zewei², YUAN Xuedi², ZHANG Jiaming¹, LIU Haojie¹, XIE Yingpeng¹, LI Jiajia², ZHANG Haitao^{1,2,3}

(¹Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110000, Liaoning, China; ²Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ³Zhengzhou Zhongke Emerging Industry Technology Research Institute, Zhengzhou 450003)

Abstract: Lithium-based battery systems (e.g. lithium-ion and lithium-metal batteries) have effectively promoted the electrification of transportation, the large-scale utilization of renewable energy, and the development of emerging high-tech applications (e.g. embodied AI robotics, electric vertical takeoff and landing (eVTOL) aircraft, unmanned aerial vehicles (UAVs) and deep-sea/deep-space/deep-earth exploration), owing to their high specific energy, cost-effectiveness, and long cycle life. With the rapid advancement of these high-value

收稿日期: 2026-03-31; 修改稿日期: 2026-05-11。

基金项目: 国家重点研发计划资助(动力型锂离子电池的催化反应机理及器件构筑, 2022YFA1504100), 国家自然科学基金(U23A20122, 22393962, 22508396, U22A20417)。

第一作者: 邱宇璇(2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂电池电解液, E-mail: qiuyuxuan@ipe.ac.cn; 通信作者: 张海涛, 博士, 研究员, 研究方向为能源材料、储能技术和电池回收 E-mail: htZhang@ipe.ac.cn。

引用本文: 邱宇璇, 魏泽威, 袁雪迪, 等. 锂电池高安全性电解液研究进展及趋势[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-16.

Citation: QIU Yuxuan, WEI Zewei, YUAN Xuedi, et al. Research Progress and Trends of High-Safety Electrolytes for Lithium Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-16.

applications, a key challenge is ensuring battery safety. Electrolytes, as critical components of energy storage systems, play a vital role in facilitating lithium ions transport between the cathode and anode. Generally, the conventional organic electrolytes composed of low-flash-point carbonate solvents and thermally sensitive LiPF_6 salt possess high inflammability, which renders them thermally unstable at high temperature. Furthermore, various abuse conditions can lead to a sudden rise in localized temperature, which results in a series of exothermic reactions and further accelerates the electrolyte decomposition. Thus, rational electrolyte design is considered as a vital strategy for improving battery safety. Hence, this review will focus on the design strategies of high-safety electrolytes. First, the failure mechanisms of electrolytes during the thermal runaway process will be summarized. Then, the design principles and working mechanisms of electrolyte systems will be systematically elucidated. Solvation structure regulation, the design of intrinsically flame-retardant electrolytes, and the construction of smart-responsive electrolytes will be highlighted. Finally, the integration of advanced in-situ characterization and artificial intelligence (AI) technologies is expected to foster the development of promising candidates for high-safety electrolytes.

Keywords: lithium-based batteries; thermal runaway; safety; organic electrolyte

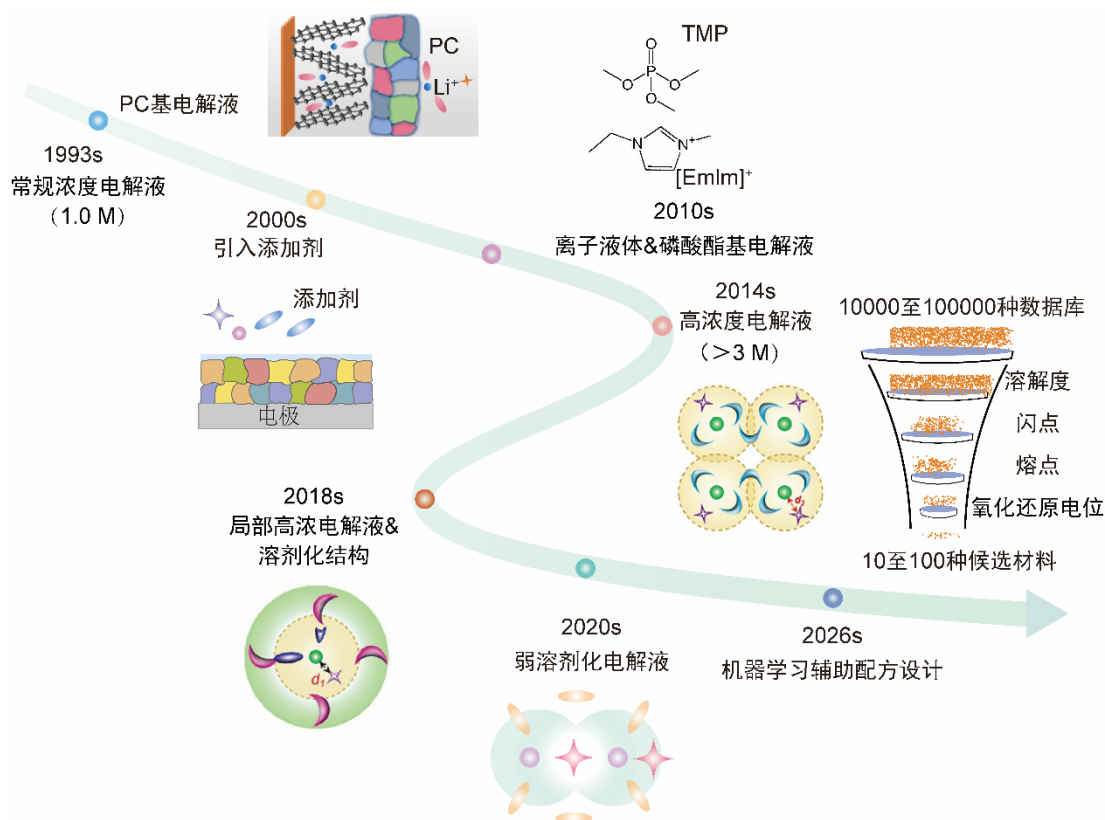
以锂离子电池 (LIBs) 和锂金属电池 (LMBs) 为代表的锂电池体系, 凭借其低成本、高比能和长寿命等综合优势已成功推动出行电动化和新能源的规模利用^[1-2]。低空经济、智能机器人以及航空航天等新兴领域的蓬勃发展对锂电池体系的能量密度提出了更高要求。然而, 通过拓宽工作电压窗口, 选用新型电极材料等方法提升电池的能量密度会加剧其热失控风险。此外, 机械滥用 (如碰撞、挤压)、电滥用 (如过充、过放) 或热冲击等会导致电池的局部温度急剧升高并诱导一系列放热反应, 最终引起器件起火甚至爆炸^[3]。为解决上述问题, 研究者提出了一系列改性方法, 包括固态电解质^[4]、负极三维骨架^[5]、人工 SEI 层^[6]、正极包覆与掺杂^[7]和先进的电池管理系统等^[8]。尽管上述策略展现出巨大潜力, 但 LiPF_6 基电解液凭借与现有生产工艺的高度兼容、界面化学可精准调控及优异电荷转移动力学等综合优势, 在当前商业化电池体系中仍占据主导地位。在此基础上, 对电解液体系进行合理复配与优化, 是当前发展高安全储能技术过程中最经济高效的策略。

自 20 世纪 90 年代锂电池商业化以来 (图 1), 电解液体系主要由碳酸酯类溶剂 (如 EC、DMC、DEC、EMC) 和 LiPF_6 锂盐构成。优异的离子电导性与低成本奠定了其大规模应用的基础^[9]。进入 21 世纪后电解液的研究逐步向功能化、安全化和智能

化发展。研究者通过引入功能型添加剂 (如 VC、FEC 等) 来优化界面膜性能, 从而显著提升电池的循环稳定性与界面兼容性。2010 年后, 针对日益凸显的安全挑战, 阻燃型磷酸酯类溶剂和氟代溶剂被广泛用于提高热稳定性。随后, 科研人员提出了高浓度电解液 (HCEs)、局部高浓电解液 (LHCEs) 以及弱溶剂化电解液 (WSEs) 等设计策略, 通过调控锂离子溶剂化结构来显著提升电极界面热稳定性与安全性^[10]。近期, 机器学习与人工智能技术的快速发展也推动了电解液设计范式的革新。通过深度融合高通量计算与实验数据, AI 模型可精准预测溶剂分子性质、优化电解液配方、解析溶剂化结构与界面膜之间的构效关系, 进而加速高安全性电解液的理性设计^[11-12]。本文将归纳热失控过程中电解液的失效机制, 重点阐述高安全电解液的构筑策略, 涵盖传统溶剂化结构调控、本征阻燃体系设计与智能响应型电解液复配等方面, 对高安全电解液的未来发展方向进行展望, 旨在为发展高安全锂电池电解液提供有价值的参考与借鉴。

1 电池链式热失控过程

热失控是导致电池安全事故的关键原因, 该过程涉及电极、电解液及隔膜等多个组件间的复杂放热链式反应, 这些反应会导致电池温度急剧升高并诱发不可控的过热甚至爆炸^[13]。图 2 呈现锂离子电

图1 锂电池电解液发展历史概述^[4,13-14]Fig.1 A historical outline of the development of liquid electrolytes for LIBs^[4,13-14]

池微观结构失效到宏观热失控的演化过程，常规碳酸酯类电解液体系的热失控主要分为两个关键阶段和三个特征温度点 (T_1 , T_2 , T_3)^[16]。

热量积累阶段 (60°C - 250°C)^[17-18]: 此阶段源于各类滥用操作，主要包括机械滥用（针刺、挤压）、电滥用（过充、过放、外短路）以及热滥用（过热、火灾）等^[19]。这些因素会导致电池内部形成局部热点，当温度升至 60°C (T_1) 后电池开始进入自热状态，温度升到 80°C 后固体电解质界面相 (SEI) 开始分解^[18]。失去 SEI 膜保护的负极材料将直接与电解液接触并发生剧烈的副反应，产生烷烃类可燃气体与氢气，并释放大量的热。当温度进一步升至约 160°C 时，聚乙烯/聚丙烯 (PE/PP) 隔膜开始熔融收缩，致使正负极直接接触并引发大规模内短路，从而造成热量的急剧累积^[20]。在这一升温过程中，正极材料的热稳定性差异决定了电池向剧烈失控演化的临界特征^[21]。根据化学特性，正极的热失控机理可分为三类：首先是以锰酸锂 (LiMn_2O_4)^[22]、钴酸锂 (LiCoO_2)^[23]、镍钴铝酸锂

(NCA)^[24] 及镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)^[25] 为代表的相变排氧型，其核心机理是层状或尖晶石结构在 150°C 至 230°C 区间 (LMO 约 150°C 、LCO 约 180°C 、NCA 约 200°C 、NCM 约 $220 - 230^\circ\text{C}$) 发生不可逆相变并释放晶格氧，进而氧化电解液并伴随金属离子迁移引起的正负极串扰；其次是以富锂锰基层状氧化物 (LLO)^[26] 为代表的双向串扰型，受阴离子氧化还原活性驱动，在约 200°C 即释放极高活性氧，引发正负极间复杂的气体双向串扰，导致温度瞬间飙升至 1000°C 左右^[26]；最后是以磷酸铁锂 (LiFePO_4) 为典型的聚阴离子型，凭借 P-O 强共价键对晶格氧的有效束缚，使其在 310°C 以下几乎不释氧，热失控演变为由负极 SEI 膜分解与隔膜熔融主导的温和过程，热安全性显著优于前两类^[25]。

热失控阶段 ($250^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$)^[27]: 电池的温度一旦跨越了热失控起始温度 ($T_2=250^\circ\text{C}$)，将进入不可控的剧烈反应阶段。此时，正极材料分解产物与电解液蒸气大量积聚，导致电池内部压力持续

升高,当压力超过壳体承受极限时,可燃气体突破电池壳体发生泄漏,随即与空气混合,导致火焰迅速蔓延;而当温度升至 1000°C (T_3) 后,铝集流体表面的钝化层发生分解,致使层状氧化物正极与铝集流体接触发生氧化反应,导致铝集流体被腐蚀并进一步加剧热失控程度^[28-29]。

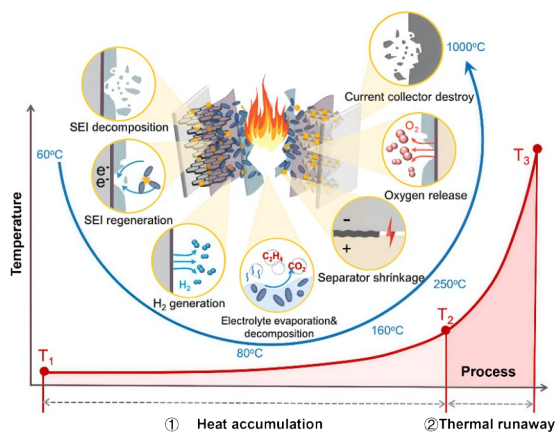


图2 锂电池热失控不同阶段的温度范围^[16]
Fig.2 Temperature ranges of different thermal runaway stages in lithium-ion batteries^[16]

热失控过程研究表明电池体系中电解液始终是热量积累与传递的关键介质。为拓展电池在诸多特种状况下(如高电压、宽温域)的应用,研究者对传统碳酸酯基电解液的稳定性极限提出新的要求。常规碳酸酯溶剂具有低闪点、高挥发性以及热力学不稳定性^[30-31],这使得电解液在热失控过程中极易从离子传输介质转变为剧烈的能量释放源。因此,从分子层面重构电解液组分,开发兼具高电压稳定性、本征阻燃性和稳定界面构筑能力的高安全电解液体系是提升锂电池本征安全性的有效途径。

2 高安全电解液体系的构筑

电解液的热稳定性与界面行为是决定电池本征安全的关键因素。因此,从溶剂化结构调控入手,通过改变锂离子与溶剂、阴离子的配位环境,在源头上优化界面化学并降低体系可燃性,已成为构筑高安全电解液的重要策略。本节将重点关注高浓度/局部高浓电解液与弱极性溶剂体系,系统归纳分析溶剂化结构调控机制、界面稳定化原理及其在提升锂电池本征安全性方面的研究进展。

2.1 高浓度/局部高浓电解液

图3对比了常规浓度电解液、高浓度电解液和

局部高浓度电解液的溶剂化结构及SEI示意图,直接展示了从SSIPs为主到CIPs/AGGs为主的溶剂化结构演变过程。常规电解液通常以极性较高的碳酸酯类溶剂为主体,锂盐浓度相对较低, Li^+ 主要与溶剂分子配位并形成以溶剂分离离子对(SSIPs)为主的溶剂化结构^[32]。此类型的溶剂化结构在电池充放电过程中更易诱导溶剂分子的优先氧化还原,导致在正负极表面生成以有机组分为主、结构疏松且热稳定性差的界面相^[33-35]。此外,体系中存在的大量游离溶剂分子为热失控埋下隐患。为降低常规碳酸酯溶剂的可燃性,研究人员尝试将阻燃溶剂引入到电解液中以改善体系安全性。然而,常见的阻燃溶剂通常还原稳定性较差,在低浓度下难以形成稳定的SEI,导致电池的性能受严重影响^[36-37]。

为解决上述问题,将锂盐浓度提高至3 M以上构筑高浓度电解液(HCEs),可在有效提高电解液体系耐热性的同时,兼顾电池电化学性能与安全性^[38]。HCEs中 Li^+ 倾向于与阴离子配位,形成以接触离子对(CIPs)和聚集体(AGGs)为主的溶剂化结构^[39-40]。这种阴离子主导的溶剂化结构有助于在高镍三元和高压钴酸锂正极表面形成富无机物类型的界面相^[41]。此外,HCEs中较高的 Li^+ 浓度可为溶剂配位提供更多位点,导致游离溶剂分子的比例降低,进而显著提升电池的本征安全性^[42]。Zeng等人^[43]开发了一种基于单一磷酸三乙酯溶剂(TEP)的高浓度电解液,该体系中大部分TEP分子与 Li^+ 配位。这种溶剂化结构促使阴离子优先分解形成一层薄而致密的无机SEI,同时自由溶剂分子数量降低,二者协同保护石墨负极并减少副反应的发生。该电解液能使 $\text{LiCoO}_2\|\text{石墨}$ 全电池呈现优异的综合性能,首次库仑效率达92.6%,并成功通过针刺等安全测试。

然而,高浓度电解液(HCEs)具有高黏度、离子电导率低、对隔膜润湿性差及成本较高等局限性,这在一定程度上限制了其商业化应用^[46]。为克服上述问题,科研人员进一步提出了局部高浓度电解液(LHCEs)构筑策略。通过向HCEs体系中引入不参与 Li^+ 配位的惰性稀释剂(如氟代醚类TTE、BTFE),复配得到的LHCEs在保持阴离子主导的溶剂化结构的同时有效稀释锂盐浓度^[47-49]。这种设计不仅能保留HCEs优异界面化学特性还可显著降低体系黏度,并提高离子电导率和界面润湿性。

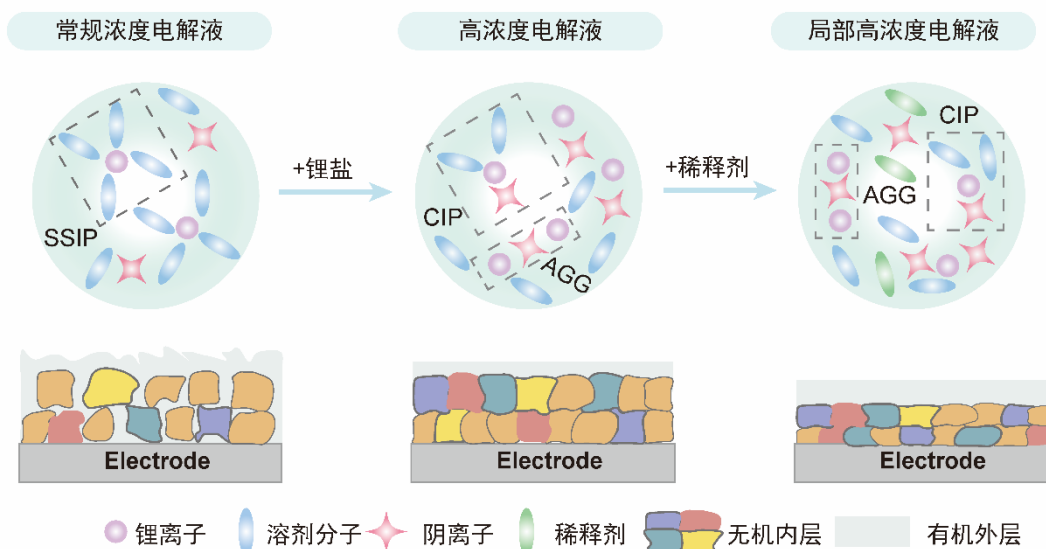


图3 常规浓度电解液, 高浓度电解液和局部高浓度电解液的溶剂化结构及SEI示意图^[44-45]
Fig.3 Solvation structure and SEI layers of conventional electrolyte, HCE and LHCE^[44-45]

Wang 等人^[50]设计了一种基于磷酸三乙酯 (TEP) 和 1,3-二氯丙烷 (C3-2Cl) 稀释剂的阻燃体系。如图 4a 所示, 该电解液中弱配位稀释剂 C3-2Cl 不与 Li^+ 配位, 有利于形成富阴离子的溶剂化结构。同时, 阴离子在负极侧优先分解, 形成高机械强度的 SEI 膜, 从而有效抑制锂枝晶生长, 在正极侧构筑稳定的富无机组分 CEI 膜有效缓解了层状结构坍塌导致的氧化放热反应, 阻碍了电解液的持续氧化分解。凭借这种双界面保护机制, 该电解液体系在不同温度下均呈现优异电化学性能 (图 4b), 实现了高安全性、宽温域与优异电化学性能的统一 (图 4c)。

2.2 弱极性溶剂

针对锂金属负极的高反应活性问题, 弱溶剂化电解液 (WSEs) 通过削弱溶剂分子与 Li^+ 的相互作用调控溶剂化结构, 促使更多阴离子进入第一溶剂化鞘层, 从而构筑以接触离子对 (CIP) / 聚集体 (AGG) 为主的溶剂化结构 (图 5)^[51]。这种阴离子主导的溶剂化结构可在负极侧优先诱导阴离子分解, 形成富含无机组分、机械强度高的界面相, 从而抑制锂枝晶生长并提升界面热稳定性。基于分子工程设计的 WSEs 在保证优异离子传导能力的同时, 有效提升锂金属电池的本征安全性。

图 6 总结了调控溶剂分子的溶剂化能力的三种分子结构设计策略。主要方法为降低螯合作用、强

化空间位阻效应以及配位元素电子云重构^[53]。在电解液体系中, 螯合作用是指 Li^+ 通过配位键与溶剂中两个或多个配位原子形成稳定的环状络合物^[54]。通过改变配位位点或减少配位位点, 可有效破坏螯合结构, 削弱溶剂与 Li^+ 的相互作用^[55]。Liang 等人^[56]通过延长乙二醇二甲醚 (DME) 中两个氧原子之间亚甲基链 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的烷基链长度, 合成了 1,3-二甲氧基丙烷 (1,3-DMP), 该结构变化显著削弱了溶剂分子的螯合能力。Zhang 等人^[57]通过去除乙二醇二甲醚 (DME) 中的一个氧原子形成乙醚 (DE), 构建了一种弱溶剂化体系。分子结构的改变使 Li^+ 的配位模式由双齿螯合转变为单齿配位, 显著削弱了 Li^+ 和溶剂的螯合作用。结合能计算结果表明, Li^+ -DME 的结合能 ($-15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) 相比于 Li^+ -DE 的结合能 ($-11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) 更负, 证实了 DE 的溶剂化能力弱于 DME。

另一方面, 通过引入大体积的烷基侧链或扩大环状结构强化空间位阻效应, 从而削弱离子-偶极相互作用^[58]。具体而言, 当 Li^+ 参与溶剂化时, 溶剂分子因空间位阻增大会阻碍 Li^+ 与溶剂分子中氧原子的结合, 从而削弱溶剂的配位能力^[59-60]。Zhang 等人^[61]系统研究了基于乙二醇二甲醚 (DME)、四氢呋喃 (THF) 和四氢吡喃 (THP) 电解液的溶剂化结构及界面行为, 成功构建了一种弱溶剂化电解液体系。当溶剂分子由线性双氧结构 (DME) 转变

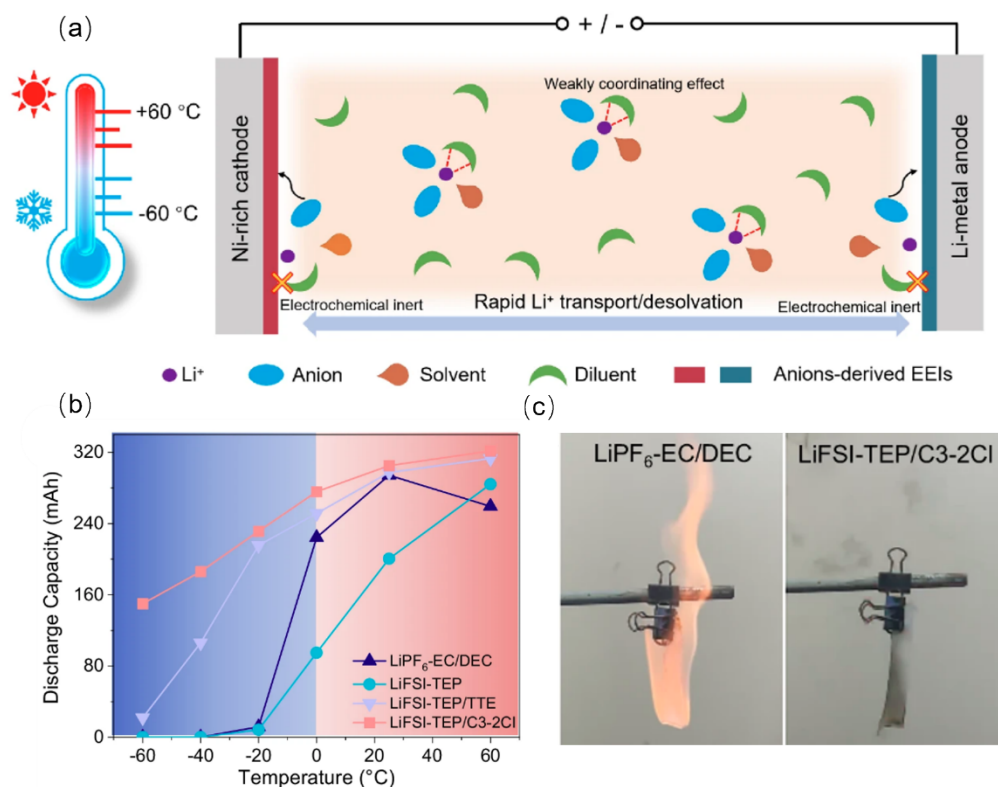


图4 (a) 阻燃电解液溶剂化结构及界面化学示意图；(b) 不同电解液和温度下Li||NCM83软包电池的放电比容量；(c) 两种电解液的阻燃性测试^[50]

Fig.4 (a) Illustration of the electrolyte solvation structure and electrodes interfacial chemistry in the flame-retardant electrolyte; (b) Discharge capacities of Li||NCM83pouch cells with different electrolytes under different temperatures; (c) Flammability test for two electrolytes^[50]

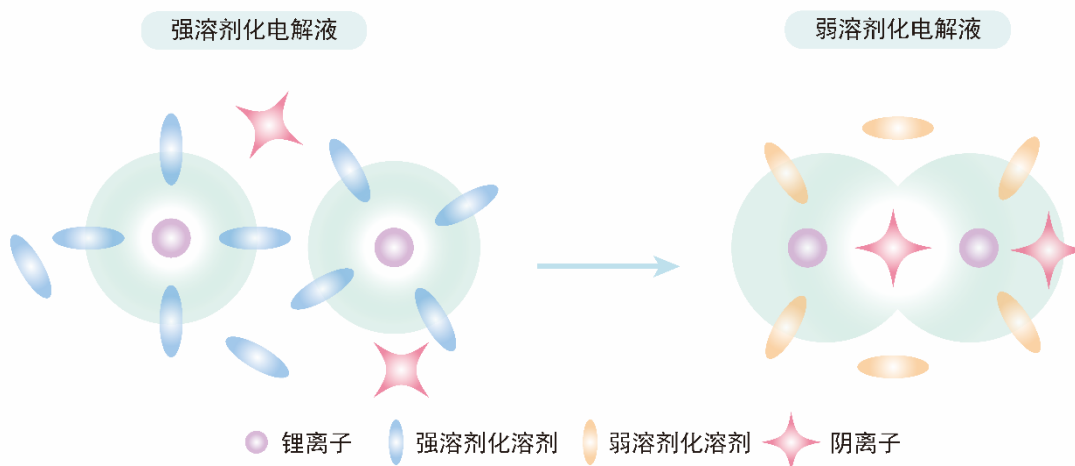


图5 强溶剂化 (SSEs) 与弱溶剂化电解液 (WSEs) 的溶剂化结构^[45,52]

Fig.5 Solvation structures of strong solvating electrolytes (SSEs) and WSEs^[45,52]

为五元环单氧结构 (THF) 时, 螯合作用明显减弱。然而, 由于 THF 在电化学过程中易发生开环聚合, 导致界面有机组分比例升高, 其高压稳定性较

差。相比之下, 由 THF 衍生的 THP 因其独特的六元环结构强化了溶剂分子的空间位阻, 导致 Li⁺ 与溶剂分子的相互作用进一步减弱, 构建的富 CIP/

AGG的溶剂化环境有利于形成富无机的界面相。

此外，配位元素电子云重构策略是通过高电负性元素（例如氟原子）的强吸电子特性降低配位氧原子周围的电子云密度，从而削弱 Li^+ 与溶剂分子之间的离子-偶极相互作用^[62]。而氟原子本身也可与氧原子共同结合 Li^+ ，形成锂-氟相互作用，削弱氧原子与 Li^+ 的配位强度^[63]。同时，氟化溶剂的本征特性可有效提高电解液体系的阻燃性。Zhao等人^[64]通过在1,3-二氧戊环（DOL）的乙基部分引入甲基和三氟甲基，分别设计了4-甲基-1,3-二氧戊环（MDOL）和4-（三氟甲基）-1,3-二氧戊环

（TFDOL）两种溶剂。其中，TFDOL分子中氧原子的电子云密度显著降低，其较弱的溶剂化能力在优化配位环境的同时有效提高了电池体系的安全性。

综上，弱溶剂化电解液通过分子工程设计，在常规盐浓度下构筑了阴离子主导的溶剂化结构。该构筑策略显著减少体系中游离的易燃溶剂分子比例，降低电解液可燃性，同时衍生出富含无机组分的稳定SEI/CEI，有效抑制了界面副反应。此外，具有高热稳定性的氟化溶剂进一步降低了电解液在热失控过程中作为“燃料”参与反应的风险，为开发高安全锂电池电解液提供了重要研究方向。

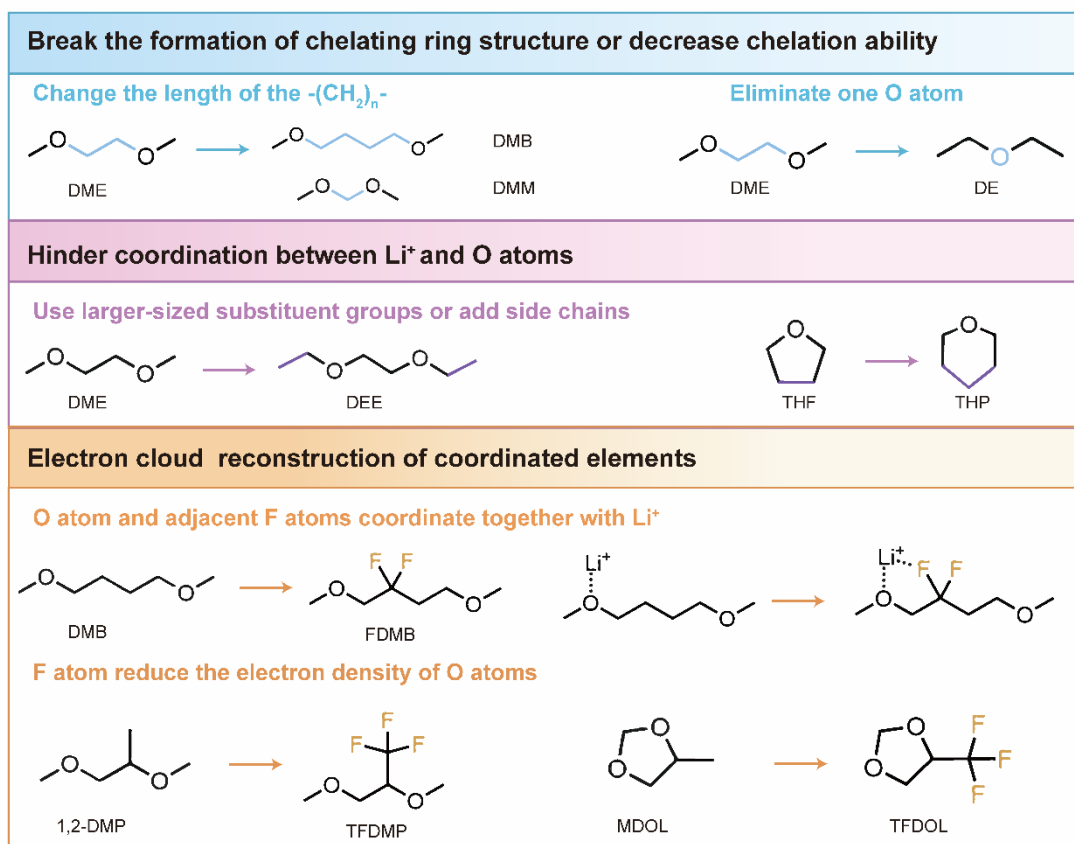


图6 调节溶剂化能力的三种方法^[53]

Fig.6 Three methods for modulating the solvating power^[53]

3 本征阻燃电解液

从燃烧化学角度分析，电池系统起火爆炸过程遵循经典的“火三角”理论。其微观演化过程为：电解液在高温下分解或汽化产生可燃性气体（燃料），正极释放氧气（氧化剂），二者在高温（热量）触发下，引发以高活性氢自由基（ $\text{H}\cdot$ ）和羟

基自由基（ $\text{HO}\cdot$ ）为核心的链式反应。例如气态的碳酸酯溶剂（RH）在火焰中分解产生氢自由基（ $\text{H}\cdot$ ），并与正极释放的氧气反应生成羟基自由基（ $\text{HO}\cdot$ ），引发链式传播，形成恶性循环导致其持续分解^[65]，过程如下所示：



因此,从源头上阻断自由基链式反应或降低电解液中可燃组分的含量,是设计本征阻燃电解液的核心思路。基于此,研究者开发了多种功能组分,旨在通过气相捕获活性自由基以中断燃烧链式反应,或通过凝聚相替代策略降低体系挥发性并优化

界面热稳定性。图7展示了本征阻燃电解液中典型的磷酸酯类溶剂和离子液体阳离子的结构,这类组分通常具有优异的热稳定性与阻燃性能,可在一定程度上抑制燃烧反应的发生。

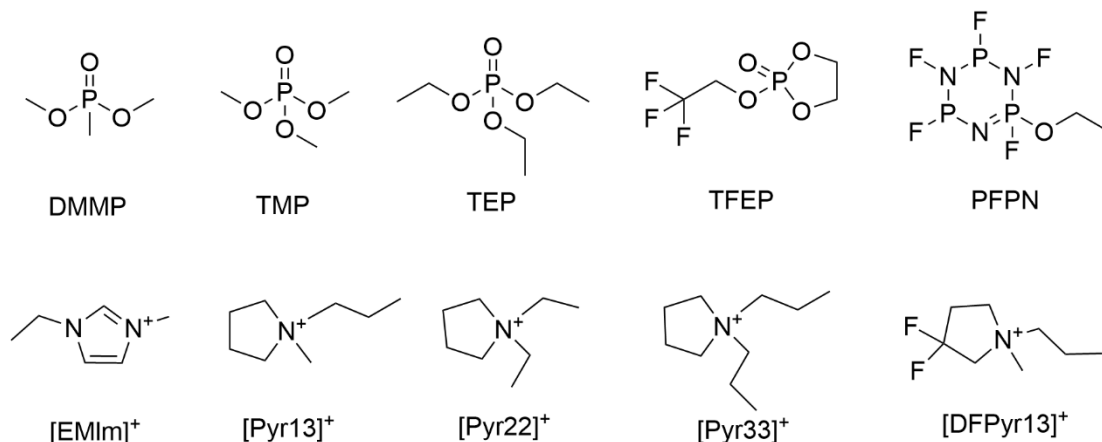


图7 常见磷酸酯类溶剂和离子液体^[66-67]

Fig.7 Common Phosphate ester solvents and ionic liquids^[66-67]

3.1 有机磷酸酯类电解液

有机磷酸酯类溶剂因其本征不可燃、液态温度范围宽、成本低、锂盐溶解性好以及黏度适中等优点,被广泛用作电解液中的阻燃溶剂或功能性添加剂^[68]。其阻燃机理通常包括两个关键步骤,首先是作为自由基清除剂(MX),解离并释放淬灭剂(X•),用于捕获体系中的高活性自由基(H•),随后通过链终止反应形成稳定、非活性的产物(HX),从而中断燃烧链式反应。



以三甲基磷酸酯(TMP)^[69]为例,高温条件下液态TMP易挥发并分解产生含磷自由基,这些自由基与H•结合,从而终止燃烧的链式反应。尽管传统磷酸酯(如TMP、TEP)因其高效的自由基捕获能力,在LFP等非析氧体系的过充保护中具有显著优势,但在高压层状正极氧化物体系中,其与正极的兼容性较差,限制了该类溶剂的广泛应用。磷酸酯溶剂在正负极表面易发生氧化还原反应,难以形成稳定的界面膜,从而导致电解液持续消耗并引发有害副反应^[70]。为解决这些问题,研究者通过合理的分子结构优化,开发了氟化烷基磷酸酯,环状磷腈等新型阻燃组分。以乙氧基(五氟)环三磷腈

(PFPN)为例(图7),其以磷腈环为骨架,凭借P、N、F三元素的协同调控,使其在较低添加量下即可显著提高电解液的阻燃性,且效率远高于传统磷酸酯^[44]。这类分子不仅具备传统磷酸酯的气相阻燃机制,同时可以合理调控正负极界面,从而赋予电解液自身高安全性并显著提升电极界面稳定性。尽管这类组分成本较高且部分物性仍待优化,但已被视为构筑下一代高安全、高能量密度锂电池电解液的关键功能组分。

3.2 离子液体基电解液

离子液体(ILs)具有极低的蒸气压和较高的热稳定性,其在高温下不易分解或挥发形成可燃气体,从源头上消除燃烧所需要的“燃料”。这一特性使其成为替代传统易燃碳酸酯溶剂的理想候选。另一方面,其阴离子(如TFSI⁻, FSI⁻)在电极表面优先分解生成富无机组分的界面相,该界面相在高温下仍保持结构完整,有助于提高高比能锂电池的安全性和稳定性^[71-72]。此外,这些阴离子(如TFSI⁻, FSI⁻)在热分解过程中可释放含F自由基,在一定程度上捕获燃烧链式反应中的高活性自由基(如H•、HO•),从而中断气相链式反应。

Tu等人^[73]发现短氟化侧链的吡咯烷基离子液体(Pyr1FPrFSI)可通过形成富集FSI⁻的致密双电

层,进而诱导生成富氟化锂(LiF)的稳定SEI,有效抑制锂负极副反应与枝晶生长。此外,该离子液体固有的高热稳定性与不燃性能够从源头消除可燃蒸气,使得采用其组装的4.5 Ah软包电池在针刺测试中无热失控,显著提升了锂金属电池的安全性,体现了凝聚相替代策略的有效性。Li等人^[74]以单氟化哌啶阳离子(MF_{13}^+)为核心,构筑了局部中浓度离子液体电解液(LMCILE)。该电解液能够在锂负极界面形成阴离子富集的双电层,诱导生成富含LiF的有机-无机杂化SEI,有效抑制锂枝晶生长。同时,采用该电解液的1.0 Ah NCM811||Li软包电池分别通过了130℃热箱测试、5.2 V过充测试以及针刺短路测试,未发生热失控、起火或爆炸,显

著提升了锂金属电池的安全性。Chen等人^[75]构筑了一种吡咯基离子液体二元阻燃电解液(PILs-E)。其中,[BMP]TFSI受热分解释放含氟、含氮的自由基,从而捕获碳酸酯类电解液分解产生的高活性氢自由基,生成HF、 NH_3 等稳定物质。同时,离子液体自身的高热稳定性和难挥发性,使该电解液在300℃以下无显著放热行为图8(b)。凝聚相的热稳定性和气相自由基捕获机制相互协同,共同提升电池的安全性及循环稳定性。如图8(c)所示,相较于传统碳酸酯电解液,优化后的电解液体系的阻燃效率高达46.5%,从源头上抑制了可燃物的生成,综合提升了电池体系的安全性。

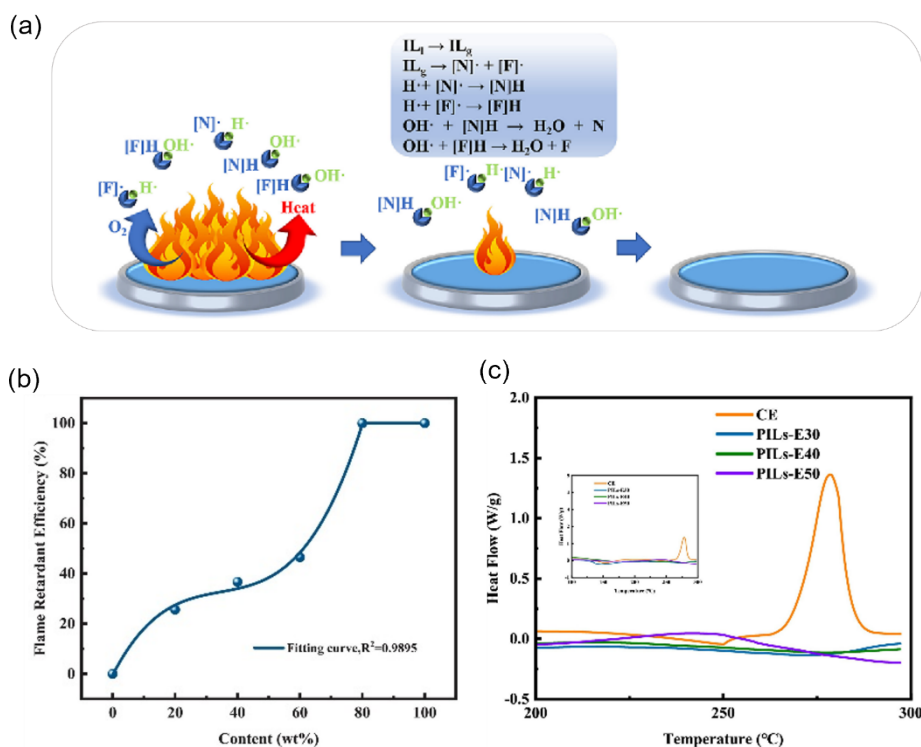


图8 (a) 吡咯类离子液体电解液阻燃机制图; (b) 电解液在10℃/min的热流曲线; (c) 阻燃效率^[75]

Fig.8 (a) Flame retardant mechanism diagram pyrrole-based ionic liquid electrolytes; (b) Heat flow curves of the four electrolytes at 10℃/min (c) Flame retardant efficiency^[75]

3.3 低共熔溶剂

尽管离子液体在安全性方面优势显著,但其高黏度和较低的离子电导率,严重限制了电解液对厚电极的浸润与离子传输,进而增加内阻并限制电池的循环寿命。此外,高昂的成本也进一步制约了ILs的大规模应用。低共熔溶剂作为一种潜在的替代方案,近年来受到广泛关注。这类体系是由两种

或多种组分通过氢键相互作用形成的低熔点混合溶剂,不仅具有低蒸气压和不可燃性等与离子液体相似的物化性质,而且其制备工艺简单、原料来源广泛且成本低廉,极具经济优势^[76]。然而,其同样面临黏度高以及电极兼容性差等问题,限制了其作为电解液的商业化应用。因此,通过分子结构设计优化氢键相互作用网络,引入功能性添加剂或共溶剂

调控溶剂化结构等策略,有望改善其性能,从而推动其在下一代高安全、高能量密度锂电池中的实用化进程。Liang 等人^[77]开发出一种高 LiNO_3 溶解度的低共熔电解液。该体系通过在 LiTFSI/N -甲基乙酰胺 (NMAC) 电解液中引入 4 wt% 的 LiNO_3 , 在正负极表面形成富含 LiF 、 Li_xN 和 LiN_xO_y 的 SEI, 从而使 $\text{Li}/\text{NCM622}$ 全电池在 0.5 C 倍率下循环 600 圈后仍保持 84% 的容量保持率。

4 智能响应电解液

目前,随着高比容量负极(如锂金属、硅碳负极)的应用领域的扩大,电池的能量密度获得显著提升,但其本身的高反应活性与常规碳酸酯类电解液的易燃特性,给电池带来了严峻的安全挑战。不同于溶剂化结构调控策略和本征阻燃电解液策略,智能响应电解液通过引入功能组分,使其在机械滥用、热冲击等异常条件下能够主动响应,改变自身的物理状态或化学结构,从而阻断离子传输或抑制热失控。根据不同的响应机制,当前研究主要集中于热响应型和剪切增稠型两类。

4.1 热响应型电解液

为解决热滥用条件下的安全性问题,热响应型电解液通过温度触发的相转变,在隔膜失效前形成物理屏障阻断离子传输,从而抑制热失控的进一步蔓延。当电池内部温度异常升高至接近隔膜熔点时,热响应电解液将在数秒至数分钟内发生液态向固态/凝胶态的快速转变。从而在隔膜失效前形成有效的物理屏障,主动阻断锂离子在电极间的传输,防止内短路和热失控的进一步蔓延(图9)^[78]。You 等人^[79]利用 LiPF_6 引发合成了具有低空间位阻的单体三乙二醇二乙烯基醚 (TEGDVE), 其在 100–150℃ 范围内快速固化为稳定的交联聚合物网络,从而有效防止热失控。然而,在经历一次热刺激后,相变后的电解液无法恢复到原始液态,导致电池性能急剧下降。Gu 等人^[80]开发了一种基于四氢呋喃 (THF) 和 1,3,5-三氧杂环己烷 (TO) 的热响应电解液。在低温下, TO 参与 Li^+ 溶剂化,形成以接触离子对为主的溶剂化结构,促进快速去溶剂化。当温度升至 60℃ 时, TO 引发 THF 发生阳离子开环聚合,生成聚四氢呋喃 (PTHF), 同时溶剂化结构转变为阴离子聚集体主导,形成富含 LiF 和锂-聚甲醛 (LiPOM) 的稳定界面层,显著提升电解液

的热稳定性和安全性。该电解液在 -60 至 60℃ 宽温域内稳定工作,且高温聚合后的凝胶态仍保持良好离子传导能力,实现了高温下的安全运行。上述热响应电解液体系在电池中均发生不可逆的热阻断,降温后无法恢复原始液态,电池性能永久失效。因此,开发在更高温度范围内具有可逆相变行为的电解液体系具有重要意义。

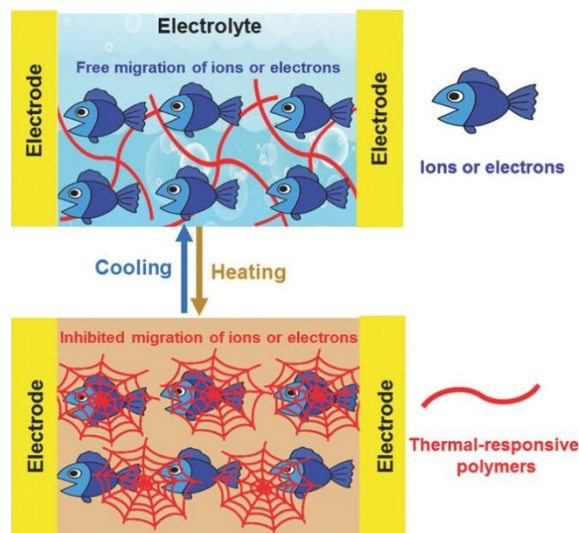


图9 可逆热敏聚合物添加剂对电池中热失控时离子或电子传导的抑制作用示意图^[78]

Fig.9 Illustration of the migration inhibition of the ionic or electron conduction between electrodes via reversibly thermal-responsive polymers for preventing the thermal runaway of electrochemical storage devices^[78]

4.2 剪切增稠电解液

为避免锂电池在机械滥用下出现安全问题,科研人员发展了剪切增稠电解液构筑策略。通过将非牛顿流体特性引入电解液体系可使其在外力作用下黏度瞬时升高,从而吸收冲击应力。Ding 等人^[81]首次将二氧化硅 (SiO_2) 分散相与商用电解液 (1 M LiPF_6 in $\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ vol) 混合,构建了具有剪切增稠特性的电解液(图10a)。如图10b所示, SiO_2 在电解液中有序层状排列形成稳定的悬浮液。当受到外部剪切力时, SiO_2 形成团聚体,阻碍电解液流动。当外力消失时, SiO_2 将恢复原状,并再次形成稳定的悬浮液,实现可逆调控^[81-82]。这种由微观结构可逆转变带来的宏观流变特性,使得电池在遭受外部冲击时,能够通过电解液的瞬时增稠来分散冲击能量,从而有效防止电解液泄漏并降低热失控的

风险^[4]。

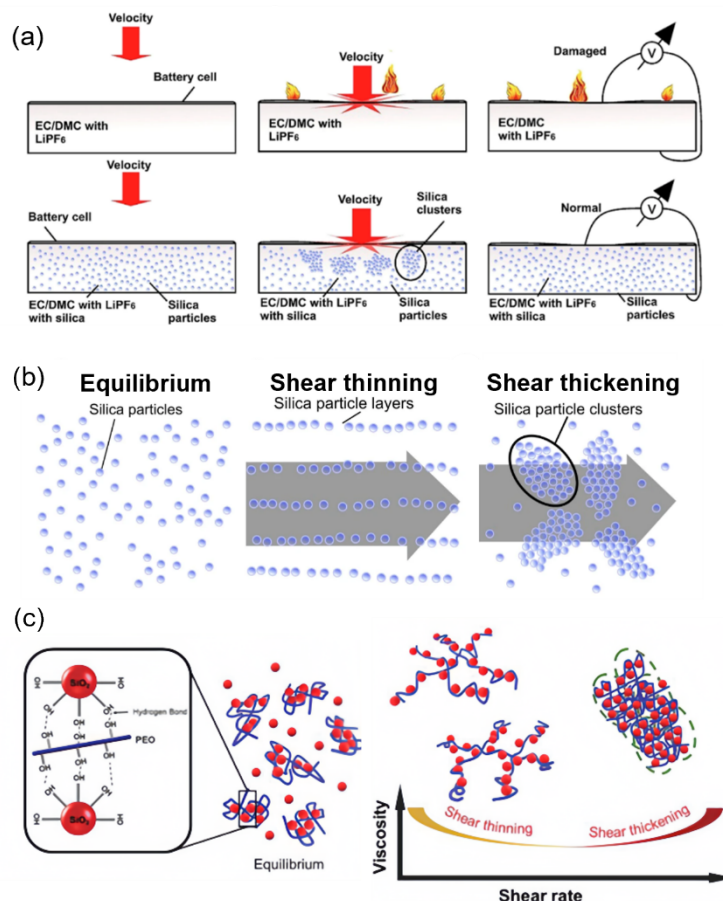


图 10 (a) 剪切增稠微观机理; (b) 电解液和剪切增稠电解液在冲击条件下的反应机制示意图^[81]; (c) 不同流变特性的微观结构在剪切速率下的演变示意图^[82]

Fig.10 (a) Micro-mechanism of shear thickening; (b) Schematic diagram of the reaction mechanism of liquid electrolyte and shear-thickening electrolyte under impact conditions^[81]; (c) Schematic illustration of microstructure evolution under shear rates for different rheological behavior^[82]

然而，这类体系只有分散相含量较高时才能展现出显著的剪切增稠效果。因此，如何在尽可能低的颗粒负载量下最大化剪切增稠效应，成为该类电解液的研究重点。Chen 等人^[82]通过在 1 mol/L LiTFSI 的 EC/DMC 电解液中引入少量与二氧化硅相互作用的 PEO 作为填料，开发出一种新型聚合物桥接剪切增稠电解液。该策略有效解决了高含量填料所带来的黏度高，稳定性差等问题。如图 10c 所示，该电解液在适当剪切率下 PEO 链充分伸展并桥接 SiO₂ 颗粒，形成流体团簇，从而诱发增稠效应。同时在极低填料含量下实现优异的剪切增稠性能、高离子电导率、优异的长期稳定性以及轻质特性，为构建高性能安全锂电池提供了新的设计思路。

5 结论与展望

复配优化高安全电解液是提升电池器件安全性的最有效途径之一。本文系统归纳分析高比能锂电池电解液的失效机制及高安全电解液构筑策略进展。常规碳酸酯电解液在热滥用或机械滥用等条件下存在热稳定性差、易氧化分解及界面不稳定等问题，难以满足未来高比能锂电池的安全需求。高安全电解液工程的核心已从单一阻燃性转变为涉及本征热稳定性、界面化学调控、特定材料体系（如富锂锰、高镍、锂金属）及极端工况主动响应的多机制耦合协同策略。基于溶剂化结构调控的 HCEs/LHCEs 及 WSEs，通过构建阴离子主导的溶剂化结构，在电极表面构筑富含无机组分的稳定界面相并

降低游离溶剂分子比例, 从而提升安全性。本征阻燃体系通过气相捕获自由基或凝聚相替代可燃组分(如磷酸酯、ILs 和 DES), 从源头上降低燃烧风险。智能响应型电解液可在机械滥用或热冲击等异常条件下主动触发物理屏障或相态转变, 构筑主动防御

屏障。上述策略从不同层面显著提升了锂电池的安全性, 但需对其界面动态演化机制、多组分协同设计及实用化性能验证等方面进行深入系统的研究(图 11)。

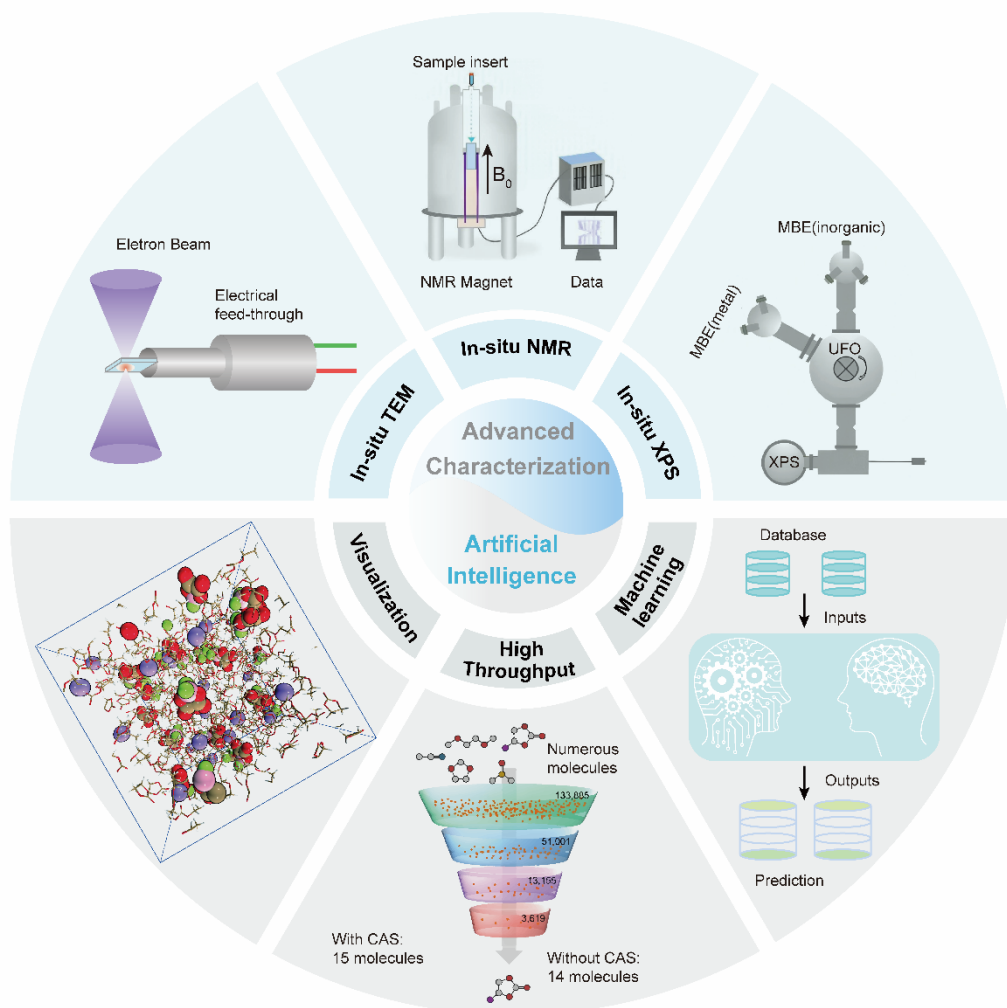


图 11 基于先进表征与人工智能技术的先进电解液发展趋势^[45,83-85]

Fig.11 Development trend of advanced electrolytes via coupling advanced characterization with artificial intelligence^[45,83-85]

(1) 通过引入先进原位表征技术以有效获取热失控过程中的关键参数。虽然非原位表征具有分辨率高及数据易处理等优势, 但静态信息难以反映真实工况下的动态演化过程。相比之下, 原位表征技术(如原位 FTIR、MS、XRD 等)可实时监测气体释放、温度波动、界面演化等关键信息。这些信息有助于提升电池性能、安全性和循环寿命。此外, 通过解析循环过程中电极材料、电解质和界面的化

学与结构状态的原位动态演化过程, 结合跨尺度模拟可揭示其失效机制, 从而为优化电解液性能提供理论支撑。

(2) 发展多尺度计算模拟方法揭示热失控机制。在原子/电子尺度上, 通过密度泛函理论(DFT)计算可以精准获取溶剂分子与锂离子的相互作用和配位构型等微观特征, 从而解析溶剂化结构对界面膜热稳定性的本征影响。在原子/分子尺

度上,利用分子动力学(MD)和机器学习分子动力学(MLMD)模拟来解析电解液在不同温度下的扩散行为和溶剂化结构的动态演变。进一步结合宏观有限元分析,可以将微观热化学参数导入电池热物理模型,模拟针刺和过充等滥用工况下的热量积累与传导特性,量化评估电解液在高温、高压以及过充等极端条件下的安全性能。

(3) 发展人工智能驱动的高安全电解液设计策略。电解液体系所涉及的关键组分种类繁多,需把研发范式从传统试错模式转变为数据驱动理性设计。当前电解液的研发正依托机器学习模型(如图神经网络、化学基础模型等),通过统计关联大量数据(盐、溶剂、添加剂及其配方),高效筛选与预测静电势、介电常数、偶极矩、热稳定性等关键性能指标,从而有效降低传统试错法的时间和成本。在此基础上,推动AI与高通量筛选的深度融合,针对不同正极材料体系、贫电解液工况($<3\text{ g Ah}^{-1}$)等特定场景,开发个性化电解液设计模型以突破高能量密度体系的安全瓶颈。与此同时,构建热失控风险预测、燃烧抑制能力评估等更精准的安全性能评估指标与模型,为高安全电解液的量化设计与工程应用提供系统支撑。

(4) 设计智能响应电解液前驱体分子。当前智能响应电解液虽已有基于可聚合单体的分子设计探索,但整体上仍以添加热响应聚合物或剪切增稠填料等外添型策略为主,从分子层面系统设计响应性前驱体的研究尚不充分。未来应聚焦于智能响应电解液前驱体分子的设计与合成,将响应功能单元(如温敏链段、动态共价键等)通过共价接枝或超分子组装策略预先引入溶剂分子、锂盐或添加剂骨架中,实现响应行为与离子传输功能的本征耦合,并建立分子结构与电解液的响应灵敏度、可逆性及循环稳定性之间的内在关联。同时,结合高通量合成与跨尺度结构表征,加速响应型前驱体的筛选与优化,最终将电解液的设计从简单的宏观复配深化至分子尺度设计,为高安全锂电池提供具有本征智能响应特性的材料基础。

(5) 电池研发与实际工况紧密结合。电池实际应用工况复杂多变,因此在研发高安全电解液时需对其性能进行系统验证、综合评估。即在贫电解液($<3\text{ g Ah}^{-1}$)、超薄锂负极($<50\text{ }\mu\text{m}$)和高负载正极($>4\text{ mAh cm}^{-2}$)等苛刻条件下验证其性能,以

推动高能量密度体系的商业化进程。另一方面,应建立贯穿材料至电池级别的标准化评估体系,结合针刺、过充、热箱等滥用测试手段,量化热失控阈值与自熄时间等关键参数,从而为高安全、高比能锂电池的商业化奠定基础。

参考文献

- [1] ARMAND M, AXMANN P, BRESSER D, et al. Lithium-ion batteries - Current state of the art and anticipated developments [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228708.
- [2] DENG J, BAE C, DENLINGER A, et al. Electric vehicles batteries: Requirements and Challenges [J]. *Joule*, 2020, 4(3): 511-515.
- [3] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium-ion battery for electric vehicles: A review [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.
- [4] GAO X, XING Z, WANG M, et al. Comprehensive insights into solid-state electrolytes and electrode-electrolyte interfaces in all-solid-state sodium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 60: 102821.
- [5] YAN Y, JU J, DONG S, et al. In Situ polymerization permeated three - dimensional Li^+ - percolated porous oxide ceramic framework boosting all solid - state lithium metal battery [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(9): 2003887.
- [6] LIU W, LIU P, MITLIN D. Review of emerging concepts in SEI analysis and artificial SEI membranes for lithium, sodium, and potassium metal battery anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(43): 2002297.
- [7] LIM J, KIM J, PARK D, et al. Enhanced electrochemical stability of solid - state electrolyte - coated high - voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes in Li - Ion Batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2025, 8(5): e70025.
- [8] NYAMATHULLA S, DHANAMJAYULU C. A review of battery energy storage systems and advanced battery management system for different applications: Challenges and Recommendations [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111179.
- [9] WANG J, LI L, HU H, et al. Toward dendrite-free metallic lithium anodes: From structural design to optimal electrochemical diffusion kinetics [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 17729-17760.
- [10] WAN G, BORODIN O, NORBY T, et al. Hydrogenation of oxides in nonaqueous battery electrolytes and beyond [J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(8): 3972-3982.
- [11] CHANG X, YANG Y, XU W, et al. Integrating molecular dynamics and machine learning for solvation - guided electrolyte optimization in lithium metal batteries [J]. *Advanced Science*, 2025, 12(36): e04997.
- [12] CAI B, SUN Y, YU F, et al. Machine-learning-assisted screening of electrolyte additives for aqueous zinc - Ion batteries via a molecular descriptor framework [J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2026: e21382.
- [13] CHENG H, SUN Q, LI L, et al. Emerging era of electrolyte solvation structure and interfacial model in batteries [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(1): 490-513.
- [14] CHEN J, MENG F, YANG Z, et al. Insights into the fundamental interactions within Li-ion battery electrolyte components and the solvation structure-property relationships [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2026, 167: 101134.
- [15] 刘迅, 张玉召, 王雪. 动力锂电池铁路运输热失控风险研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2026: 1 - 21.
Liu Xun, Zhang Yuzhao, Wang Xue. Research progress on thermal runaway risk of power lithium-ion batteries in railway transportation [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026: 1 - 21.
- [16] YE Z, LI J, LI Z. Recent progress in nonflammable electrolytes and cell design for safe Li-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(29): 15576-15599.
- [17] YAMADA K, KOICHIRO A, KAZUAKI Y, et al. Investigation of PEM type direct hydrazine fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(2): 236-242.
- [18] LI Y, FENG X, REN D, et al. Thermal runaway triggered by plated lithium on the anode after fast charging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 46839-46850.
- [19] MEI W, ZHANG L, SUN J, et al. Experimental and numerical methods to investigate the overcharge caused lithium plating for lithium ion battery [J]. Energy Storage Materials, 2020, 32: 91-104.
- [20] LYU P, LIU X, QU J, et al. Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage [J]. Energy Storage Materials, 2020, 31: 195-220.
- [21] 李嘉鑫, 许铤, 肖秋平. 高镍三元锂离子电池热失控及产气特性研究 [J]. 储能科学与技术, 2026: 1 - 11.
Li Jiabin, Xu Ting, Xiao Qiuping. Study on thermal runaway and gas production characteristics of high-nickel ternary lithium-ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026: 1 - 11.
- [22] WANG Q, SUN J, CHEN C. Thermal stability of delithiated LiMn_2O_4 with electrolyte for lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(4): A263.
- [23] 王功瑞, 张安萍, 任萱萱, 等. 高电压钴酸锂正极: 关键挑战、改性策略与未来展望 [J]. 储能科学与技术, 2025, 14(06): 2278-2319.
Wang Gongrui, Zhang Anping, Ren Xuanxuan, et al. High-voltage LiCoO_2 cathode: Key challenges, modification strategies, and future perspectives [J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(6): 2278-2319.
- [24] BANG H J, JOACHIN H, YANG H, et al. Contribution of the structural changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(4): A731.
- [25] YU M, HU G, LI H, et al. Thermal runaway behaviors and microscopic reaction mechanism of lithium-ion batteries under the overcharge condition [J]. Chemical Engineering Science, 2026, 321: 122967.
- [26] ZHANG H, WANG J, WU L, et al. Gassing behavior and safety issues of Li-rich cathodes [J]. EES Batteries, 2026: 10.1039. 6EB00022C.
- [27] XU C, FENG X, HUANG W, et al. Internal temperature detection of thermal runaway in lithium-ion cells tested by extended-volume accelerating rate calorimetry [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 31: 101670.
- [28] WU C, WU Y, FENG X, et al. Ultra-high temperature reaction mechanism of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ electrode [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104870.
- [29] FENG X, ZHENG S, REN D, et al. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database [J]. Applied Energy, 2019, 246: 53-64.
- [30] MAN Q, MU Y, QIU Z, et al. Ternary anion-engineered solvation sheaths in lightweight electrolyte enable dual-interface Stability for Lithium Metal Batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(32): 2501818.
- [31] CHEN T, JIN Z, LIU Y, et al. Stable High-Temperature Lithium-Metal Batteries Enabled by Strong Multiple Ion - Dipole Interactions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(35): e202207645.
- [32] WU Q, QI Y. Revealing heterogeneous electric double layer (EDL) structures of localized high-concentration electrolytes (LHCEs) and their impact on solid - electrolyte interphase (SEI) formation in lithium batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(6): 3036-3046.
- [33] LU Y, CAO Q, ZHANG W, et al. Breaking the molecular symmetry of sulfonimide anions for high-performance lithium metal batteries under extreme cycling conditions [J]. Nature Energy, 2024, 10(2): 191-204.
- [34] XIA Y, ZHOU P, KONG X, et al. Designing an asymmetric ether-like lithium salt to enable fast-cycling high-energy lithium metal batteries [J]. Nature Energy, 2023, 8(9): 934-945.
- [35] ZHANG W, LU Y, WAN L, et al. Engineering a passivating electric double layer for high performance lithium metal batteries [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2029.
- [36] ZENG Z, JIANG X, LI R, et al. A safer sodium-ion battery based on nonflammable organic phosphate electrolyte [J]. Advanced Science, 2016, 3(9): 1600066.
- [37] MATSUMOTO K, NAKAHARA K, INOUE K, et al. Performance improvement of Li Ion battery with non-flammable TMP mixed electrolyte by optimization of lithium salt concentration and SEI preformation technique on graphite anode [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(5): A831-A834.
- [38] TIAN C, QIN K, SUO L. Concentrated electrolytes for rechargeable lithium metal batteries [J]. Materials Futures, 2023, 2(1): 012101.
- [39] OU Y, XIA Y, ZHU D, et al. Molecular engineering of self-folded lithium salts toward high-energy and high-power lithium metal Pouch Cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(37): 33976-33990.

- [40] LIU Z, YAN S, LU Y, et al. Non-corrosive asymmetric fluorinated aryl sulfonimide lithium salt for high-temperature and high-voltage lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 9721.
- [41] KHAN Z, KUMAR D, CRISPIN X. Does water-in-salt electrolyte subdue issues of Zn batteries? [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (36): 2300369.
- [42] YAMADA Y, WANG J, KO S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 269-280.
- [43] ZENG Z, 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.
- [44] ZHANG C, GU S, ZHANG D, et al. Nonflammable, localized high-concentration electrolyte towards a high-safety lithium metal battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 355-364.
- [45] WEI Z, YUAN D, YUAN X, et al. Formulation principles and synergistic effects of high-voltage electrolytes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, 54(8): 3775-3818.
- [46] CHEN S, ZHENG J, MEI D, et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1706102.
- [47] LIU J, DONG T, YUAN X, et al. Exceptional li-rich mn-based cathodes enabled by robust interphase and modulated solvation microstructures via anion synergistic strategy [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(24): 2300680.
- [48] WU Y, WANG H, GOH S, et al. Rational design of asymmetric lithium salts with multi-functional capabilities for stable lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(7): e23528.
- [49] OU Y, LI C, ZHOU H, et al. Supramolecular chemistry for high-performance lithium metal batteries [J]. *CCS Chemistry*, 2025, 7 (10): 2864-2898.
- [50] WANG Z, TU H, MA X, et al. Flame-retardant electrolytes with electrochemically-inert and weakly coordinating dichloroalkane diluents for practical lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 10188.
- [51] RAMADAN A J, OLIVER R D J, JOHNSTON M B, et al. Methylammonium-free wide-bandgap metal halide perovskites for tandem photovoltaics [J]. *Nature Reviews Materials*, 2023, 8(12): 822-838.
- [52] CAO X, JIA H, XU W, et al. Review—Localized high-concentration electrolytes for lithium batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(1): 010522.
- [53] ZHENG Z, ZHANG X Q, ZHAN D H, et al. Elucidating the solvating power of solvents for designing high-performance electrolytes in lithium batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10 (10): 4962-4982.
- [54] JIANG Z, MO J, LI C, et al. Anion-regulated weakly solvation electrolytes for high-voltage lithium metal batteries [J]. *Energy Environmental Materials*, 2023, 6(6): e12440.
- [55] XIAO P, LUO R, PIAO Z, et al. High-performance lithium metal batteries with a wide operating temperature range in carbonate electrolyte by manipulating interfacial chemistry [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(9): 3170-3179.
- [56] LIANG J L, SUN S Y, YAO N, et al. Regulating the electrolyte solvation structure by weakening the solvating power of solvents for stable lithium metal batteries [J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(12): 3620-3627.
- [57] ZHANG H, ZENG Z, MA F, et al. Cyclopentylmethyl ether, a non-fluorinated, weakly solvating and wide temperature solvent for high-performance lithium metal battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(21): e202300771.
- [58] YU Z, RUDNICKI P E, ZHANG Z, et al. Rational solvent molecule tuning for high-performance lithium metal battery electrolytes [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(1): 94-106.
- [59] JIE Y, LIU X, LEI Z, et al. Enabling high-voltage lithium metal batteries by manipulating solvation structure in ester electrolyte [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(9): 3505-3510.
- [60] YAN C, CHENG X, YAO Y, et al. An armored mixed conductor interphase on a dendrite-free lithium-metal anode [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(45): 1804461.
- [61] ZHANG J, LI Q, ZENG Y, et al. Weakly solvating cyclic ether electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(4): 1752-1761.
- [62] PIAO Z, XIAO P, LUO R, et al. Constructing a stable interface layer by tailoring solvation chemistry in carbonate electrolytes for high-performance lithium-metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8): 2108400.
- [63] LI S, ZHANG W, WU Q, et al. Synergistic dual-additive electrolyte enables practical lithium-metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 14935-14941.
- [64] ZHAO Y, ZHOU T, 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] ZHANG S, LI S, LU Y. Designing safer lithium-based batteries with nonflammable electrolytes: A review [J]. *eScience*, 2021, 1 (2): 163-177.
- [66] ZUO C, DONG D, WANG H, et al. Bromide-based nonflammable electrolyte for safe and long-life sodium metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(2): 791-799.
- [67] ZHOU J, WANG H, YANG Y, et al. Advanced liquid electrolyte design for high-voltage and high-safety lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(34): 2502654.
- [68] WANG Y, ZHENG C, XIE W, et al. Ether-modified nonflammable phosphate enabling anion-rich electrolyte for high-voltage lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(50): 2312302.
- [69] HE J, BHARGAV A, SU L, et al. Tuning the solvation structure with salts for stable sodium-metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2024, 9(4): 446-456.
- [70] CHEN S, ZHENG J, YU L, et al. High-efficiency lithium metal batteries with fire-retardant electrolytes [J]. *Joule*, 2018, 2(8):

- 1548-1558.
- [71] LEE B, JUNG C. A corporate approach to enhancing lithium-ion battery safety through flame-retardant electrolyte development [J]. *Frontiers in Energy Research*, 2025, 12: 1508471.
- [72] TIAN X, LIU Y, ZHAO C, et al. A shear-thickening fluid based on ionic liquid as dual-safe electrolyte for lithium batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158145.
- [73] TU H, TANG Z, ZHANG S, et al. Resolving ionic liquid electrolyte-mediated microscopic electrified interface for stable lithium metal anode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(10): 10617-10626.
- [74] LI Y, DING F, ZHOU J, et al. Regulation of solvation and interfacial chemistry via monofluorinated cations enables high-voltage and safe lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(8): e17073.
- [75] CHEN Z, SHEN H, ZHU Y, et al. Advanced low-flammable pyrrole ionic liquid electrolytes for high safety lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108289.
- [76] ZHANG Z, LI G, DU X, et al. Rapid thermal shutdown of deep-eutectic-polymer electrolyte enabling overheating self-protection of lithium metal batteries [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(48): 2409628.
- [77] LIANG Y, WU W, LI D, et al. Highly stable lithium metal batteries by regulating the lithium nitrate chemistry with a modified eutectic electrolyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(47): 2202493.
- [78] YANG H, LEOW W R, CHEN X. Thermal-responsive polymers for enhancing safety of electrochemical storage devices [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1704347.
- [79] YANG C, HU W, ZHENG M, et al. Ultrafast thermo-responsive electrolyte for enhanced safety in lithium metal batteries [J]. *Nature Energy*, 2025, 10(12): 1493-1502.
- [80] GU R, ZHANG D, XU S, et al. Thermoresponsive ether-based electrolyte for wide temperature operating lithium metal batteries [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 5474.
- [81] DING J, TIAN T, MENG Q, et al. Smart multifunctional fluids for lithium ion batteries: enhanced rate performance and intrinsic mechanical protection [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 2485.
- [82] CHEN Z, CHAO Y, SAYYAR S, et al. Polyethylene oxide (PEO) provides bridges to silica nanoparticles to form a shear thickening electrolyte for high performance impact resistant lithium-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(28): 2302844.
- [83] WANG Q, ZHAO C, WANG S, et al. Interphase design for lithium-metal anodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(11): 9365-9377.
- [84] WANG P, YANG H, DING H, et al. Application of in-situ characterization techniques and artificial intelligence-assisted analysis in studying electrode/electrolyte interface of batteries [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2026, 168: 101154.
- [85] GAO Y, YUAN Y, HUANG S, et al. A knowledge - data dual-driven framework for predicting the molecular properties of rechargeable battery electrolytes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(4): e202416506.