



钠离子电池固体电解质界相的溶解性及电解液改善策略

艾关杰^{1,2}, 张 姣^{1,4}, 谢 飞¹, 陆雅翔^{1,4}, 赵经纬³, 刘 杜³, 秦小康³, 陈立泉¹, 胡勇胜^{1,2}

(¹中国科学院物理研究所, 北京 100190; ²中国科学院大学, 北京 100049; ³九江天赐高新材料有限公司, 江西 九江 332500; ⁴中国科学院物理研究所怀柔研究部, 北京 101408)

摘要: 固体电解质界相 (SEI膜) 的稳定性, 尤其是其在电解液中的溶解性, 是影响钠离子电池循环寿命与日历寿命的关键因素之一。大量文献报道表明, 钠离子电池中的SEI膜 (Na-SEI膜) 和锂离子电池相比表现出更强的溶解倾向。本文系统梳理了Na-SEI膜溶解性的关键影响因素, 深入剖析了其与锂电SEI膜 (Li-SEI膜) 在物理化学性质方面的差异, 综述了溶解性的测试表征方法。并且全面归纳了通过电解液设计调控SEI膜溶解性的前沿策略, 涵盖添加剂、弱溶剂化溶剂、新型/高浓度盐应用及多组分协同调控等方面。最后, 基于当前研究基础, 对未来研究方向进行了展望, 旨在为构建高稳定钠离子电池界面研究提供技术路径和理论指导。

关键词: 钠离子电池; 固体电解质界相; SEI膜; 溶解性; 电解液设计; 界面稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0004

中图分类号: O 63

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2089-15

Solubility of solid electrolyte interphase and electrolyte improvement strategies for sodium-ion batteries

AI Guanjie^{1,2}, ZHANG Jiao^{1,4}, XIE Fei¹, LU Yaxiang^{1,4}, ZHAO Jingwei³, LIU Du³, QIN Xiaokang³, CHEN Liqun¹, HU Yongsheng^{1,2}

(¹Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ³Jiujiang Tianci High-Tech Materials Co., Ltd., Jiujiang 332500, Jiangxi, China; ⁴Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: The stability of the solid electrolyte interphase (SEI), particularly its solubility in electrolytes, is a critical determinant of the cycle and calendar life of sodium-ion batteries. Numerous studies have reported that the SEI in sodium-ion batteries (Na-SEI) is more prone to dissolution than its counterpart in lithium-ion batteries (Li-SEI). This study systematically summarizes the key factors governing the solubility of Na-SEI, provides a critical analysis of differences in physicochemical properties between Na-SEI and Li-SEI, and reviews the analytical techniques and characterization methods for evaluating SEI solubility. Crucially, we comprehensively consolidate state-of-the-art strategies for modulating SEI solubility through rational electrolyte design, including molecular engineering of electrolyte solvents, optimization of salt concentration, incorporation of novel or highly concentrated salts, and

收稿日期: 2025-12-31; 修改稿日期: 2026-02-02。

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB2402500), 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项 (产业应对前景与关键技术) (BE2022002-5), 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA0400000), 中国科学院国际合作项目 (005GJHZ2023021MI)。

第一作者: 艾关杰 (1988—), 男, 博士研究生, 主要从事二次电池电解液及其界面的研究, E-mail: guanjie_ai@163.com; 通信作者: 张姣, 副研究员, 主要从事钠离子电池电解质及其界面研究, E-mail: zhangjiao@iphy.ac.cn。

引用本文: 艾关杰, 张姣, 谢飞, 等. 钠离子电池固体电解质界相的溶解性及电解液改善策略[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2089-2103.

Citation: AI Guanjie, ZHANG Jiao, XIE Fei, et al. Solubility of solid electrolyte interphase and electrolyte improvement strategies for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2089-2103.

multicomponent synergistic approaches. Finally, based on the current state of research, we outline prospective research directions aimed at providing theoretical insights and practical pathways for achieving highly stable electrode-electrolyte interfaces in sodium-ion batteries.

Keywords: sodium-ion batteries; solid electrolyte interphase; SEI film; solubility; electrolyte design; interface stability

钠离子电池作为一种极具发展潜力的新兴电化学储能产品, 凭借其优异的低温性能、出色的倍率性能、丰富的原料资源、低廉的成本及环境友好等核心优势, 在大规模储能领域展现出巨大的应用潜力。近年来, 该技术已成功实现大规模储能示范应用(如 100 MWh 时级储能系统)^[1], 标志着其实际应用的可行性取得了关键突破。尽管钠离子电池的能量密度相比锂离子电池仍存在一定差距, 但这一性能差距正持续缩小, 且兼具更高能量密度与长循环稳定性的钠离子电池体系已陆续被报道^[2-4]。在电极材料创新的推动下, 单晶层状氧化物电极材料因具备优异的结构完整性, 能够有效抑制充放电过程中的微裂纹萌生与扩展, 尤其在高截止电压充电工况下, 该结构优势更为显著, 为高能量密度钠离子电池的性能提升提供了核心支撑^[2]。最新报道的 26700 钢壳圆柱形钠离子电池, 其能量密度已达到 180 Wh/kg, 循环寿命突破 1000 次, 进一步验证了该技术的产业化潜力^[3]。

钠离子电池实现大规模商业化应用, 还需具备优异的循环稳定性和日历寿命。电池的循环寿命和日历寿命与电极/电解质界相, 即固体电解质界相(solid electrolyte interphase, SEI 膜)密切相关^[5]。SEI 膜是二次电池首次充电过程中, 电解液组分(溶剂、盐等)在电极表面发生电化学反应, 形成的一层覆盖于电极表面的钝化层。理想的 SEI 膜应兼具“高离子传导和电子绝缘”性质^[6], 即离子电导率足够高和电子电导率足够低。其中, “高离子传导”功能确保了活性离子(如 Li⁺ 或 Na⁺ 等)在正负极之间脱嵌的能垒低、过电位小, 界面阻抗低, 从而实现二次电池的可逆充放电的行为。离子导通能力越强, 电池的倍率充放电性能及低温充放电性能越优异。“电子绝缘”功能则阻断负极与电解液之间的电子转移, 有效抑制电解液的持续分解及由此引发的容量衰减和产气等问题。

在实际应用中, 二次电池要实现优异的循环和存储性能, 不仅要求 SEI 膜具备良好的离子导电性

和电子绝缘性, 还必须具有优异的稳定性^[7]。SEI 膜的稳定性受到电极材料和电解液的双重影响: 一方面, 由于充放电过程中电极材料体积会反复膨胀与收缩, SEI 膜也经历反复的应力变化, 因此要求 SEI 膜具有良好的机械柔韧性和界面附着力; 另一方面, SEI 膜长期浸泡在极性、具有解离能力且含有微量腐蚀性 HF 的电解液中, 因而必须具备良好的化学稳定性和抗溶解性。得益于硬碳负极材料的交联结构及更大的层间距, 其在充放电过程中较石墨更能适应并承受离子插层引起的体积膨胀^[7-9], 因此钠离子电池中 SEI 膜受负极体积变化的影响较小。越来越多的研究者开始关注钠离子电池 SEI 膜的溶解性问题, 发现钠离子电池 SEI 膜(Na-SEI 膜)与锂离子电池 SEI 膜(Li-SEI 膜)在溶解性上存在显著差异, 具体表现为 Na-SEI 膜溶解速率更快、溶解度更高, 且循环过程中反复发生溶解-重构现象更为严重^[9-11]。这种不稳定性导致活性钠和电解液的持续消耗, 最终引发容量衰减和电池失效。

鉴于上述问题, 通过电解液设计策略, 如添加剂优化工程^[12-20]与溶剂化结构调控^[21-26]来构建稳定的 SEI 膜, 已成为当前研究的热点。本文旨在系统综述钠离子电池 SEI 膜溶解性的研究进展, 深入剖析 Na-SEI 膜与 Li-SEI 膜溶解性差异的根源, 梳理影响 SEI 膜溶解性的关键因素, 总结先进的表征技术, 并重点评述通过电解液设计提升 SEI 膜稳定性的多种策略。最后, 展望该领域未来的研究方向, 期望为高性能钠离子电池的界面设计与开发提供有价值的理论参考和技术指导。

1 SEI 膜溶解性影响因素

由于锂离子电池和钠离子电池中 SEI 膜的形成机制及作用原理相似, 其溶解性的影响因素和规律也具有一致性, 均受到内在性质和外在环境的共同影响。SEI 膜内在性质的影响主要体现在其组分特性和微观结构方面; 外在因素则主要包括电解液、

负极材料的理化性质以及电池的运行工况等。本节从上述5个维度系统探讨影响SEI膜溶解性的关键因素, 综述这些因素之间的相互作用, 为设计低溶解性、高稳定性的SEI膜提供理论依据和方向指导, 进而推动长寿命钠离子电池的开发。

1.1 SEI膜溶解性的内在因素

1.1.1 SEI膜的本征组分

SEI膜的溶解性首先由其各组分的物理化学性质决定, 这是热力学上的驱动力^[11]。SEI膜主要是电解液在负极表面的还原产物, 既含有有机成分也含有无机成分, 且随着电解液配方的不同, 其组分会发生变化^[27-29]。SEI膜的有机成分包括ROCOONa/ROCOOLi、RONa/ROLi、RCOONa/RCOOLi、RSO₃Na/RSO₃Li、聚合物等, 主要由溶剂或有机添加剂还原生成, 具有较好的柔韧性, 且与电解液的接触面积较大。SEI膜中的无机成分有Na₂CO₃/Li₂CO₃、NaF/LiF、Na₂O/Li₂O、Na₂S/Li₂S、Na₂S_x/Li₂S_x、Na₂SO₃/Na₂SO₄和Na₃PO₄/Li₃PO₄等, 这些成分由电解液盐或氟代碳酸乙烯酯(FEC)及硫酸乙烯酯(DTD)等添加剂分解生成, 与电极结合紧密, 具有较高的致密度和机械强度。基于相似相溶的基本原理, SEI膜中的有机成分与溶剂之间极性相似, 溶解性较大, 而无机成分的溶解性则较小^[30-33]。

1.1.2 SEI膜的微观结构

SEI膜的微观结构包括其组分的分布情况、致密性、厚度和均匀性等, 这些因素决定了SEI膜溶解的难易程度及其动力学过程。

SEI膜中的有机/无机组分通常呈现“多层梯度分布”特征, 其中靠近电极材料的内层富含无机化合物, 靠近电解液的外层富含有机化合物。根据SEI膜中有机和无机组分的总体比例, SEI膜可分为富有机型、富无机型和混合型3种结构类型。富有机SEI膜的外层有机物易发生溶解与再生过程, 但再生往往伴随着阳离子的流失, 导致电池容量衰减和阻抗增加。富无机SEI膜整体富含大量无机组分, 具有更好的耐溶解性。混合型SEI膜中有机与无机组分比例相当, 溶解性较高的有机物一旦流失, 可能导致嵌入有机组分中的无机纳米颗粒失去支撑而脱落, 从而加速SEI膜整体失效^[30]。致密的SEI膜能有效限制电解液溶剂分子渗透至膜内, 减

缓内部组分的溶解速度。相反, 多孔且疏松的SEI膜为电解液渗透及溶解产物扩散提供通道, 显著加速溶解过程。在厚度与均匀性方面, 不均匀的SEI膜(存在局部薄弱点)会优先从这些薄弱点开始溶解, 诱发局部失效。

1.2 SEI膜溶解性外部因素

1.2.1 电解液化学环境

电解液是导致SEI膜发生溶解的“溶剂”环境, 其化学组成直接影响SEI膜的溶解平衡。电解液的化学组成主要包括溶剂、电解质盐和添加剂。各组分具有不同的理化性质, 对SEI膜的溶解性产生不同程度的影响。

首先, 作为电解液的主体(通常质量占比超过80%), 溶剂是溶解SEI膜的直接介质。其极性、介电常数和给体数等基本理化性质决定了其对SEI膜不同组分的溶解能力^[34]。一般而言, 溶剂的极性越强, 对极性无机物和有机盐的溶解能力就越强。例如, 高极性的碳酸丙烯酯(PC)和 γ -丁内酯(GBL)对多种锂盐及SEI膜表现出较强的溶解性, 可能导致SEI膜的物理厚度减薄和结构疏松^[35]。相反, 低极性溶剂[如链状碳酸酯: 碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC), 氟代磷酸酯: 磷酸三(2, 2, 2-三氟乙基)酯(TFEP)]对SEI膜组分的溶解能力较弱^[26, 36]。因此, 溶剂的选择是调控SEI膜溶解平衡的关键环节。

其次, 电解质盐主要通过同离子效应抑制SEI膜的溶解性。具体而言, 在难溶电解质的饱和溶液中加入含有相同离子的易溶强电解质, 会降低该难溶电解质的溶解度。SEI膜中的关键无机成分(如Li₂CO₃, LiF, NaF等)溶解度较低, 其溶解平衡受共同离子(Na⁺或Li⁺)浓度的调控^[37-38]。电解液中高浓度的Li⁺(来源于LiPF₆、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)等)会促使溶解平衡向沉淀方向移动, 从而显著降低这些无机物的溶解度。这是高盐浓度电解液能够形成更稳定且不易溶解的SEI膜的重要原因之一^[30]。

第三, 添加剂是电解液中含量低于5%且具有特殊功能的组分。成膜添加剂能够优先于溶剂在电极表面发生氧化还原反应, 生成钝化膜。一些成膜添加剂, 如有机类的FEC、DTD等, 以及无机类的四氟硼酸钠(NaBF₄)、二氟草酸硼酸钠(NaDFOB)等, 能够显著改变SEI膜的组分构成,

从而构建富含低溶解度无机组分的SEI膜,进而有效降低其溶解性^[13, 15, 39-40]。FEC的加入已被广泛证实能有效抑制Na-SEI膜的溶解,其核心作用在于将原本由溶剂分解生成、以溶解度较高的有机钠盐(如 ROCO_2Na)为主的SEI膜,转化为以NaF等无机物为主导的SEI膜^[41]。这一机理在锂金属、钠金属及硅碳负极等体系中均得到验证^[42]。因此,添加剂是从电解液层面上优化SEI膜本征稳定性,降低其溶解性的关键手段。

第四,溶解平衡与饱和状态,根据勒夏特列原理,SEI膜的溶解行为受其组分在电解液中的溶解平衡所控制^[31-33]。当电解液中某些特定SEI膜组分(如LiF、 Li_2CO_3)已达到或接近饱和状态时,则会显著抑制该组分在界面上的进一步溶解,从而提升SEI膜的整体稳定性。该原理已通过实验证实,在新鲜电解液中预先溶解一定量的SEI膜模型组分(如NaF或 Na_2CO_3),使其初始状态即接近饱和,能够有效地减缓后续循环过程中真实SEI膜的溶解速率^[38, 43]。此策略通过预先建立有利的溶解平衡,从热力学角度稳定SEI膜,且与通过改变组成(溶剂、盐、添加剂)来调控SEI膜的途径相辅相成。

1.2.2 负极材料表面特性

负极材料作为SEI膜的“基底”,其物理化学性质(如比表面积、表面官能团、微观结构及体积变化等)对SEI膜的形成过程、组成、结构和稳定性具有重要影响^[44-46]。

首先,较高的比表面积意味着更多的反应位点,这会导致形成大量的SEI膜,其总量中可溶组分的绝对含量也相应增加^[47]。同时,较大的固-液接触面积为SEI膜组分的溶解和脱落提供了更广阔的界面。在钠离子电池的研究中,使用超高比表面积的碳黑(如Super P)作为模型电极时,会观察到极其严重的自放电和容量衰减。相比之下,比表面积较低的硬碳电极表现出更优异的循环稳定性,主要原因是SEI膜的溶解问题得到了有效缓解^[41]。

其次,碳材料表面的含氧官能团(如 $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$)或氮掺杂位点等高活性位点,会影响电解液还原的路径和产物,促进电解液分解生成更多种类的SEI膜^[48-49]。表面涂层(如碳包覆、 Al_2O_3 、 ZnO 等)能够避免负极高活性位点与电解液的直接接触,从而引导形成富含低溶解度组分的SEI膜^[50]。

第三,当电解液能够进入微孔($<2\text{ nm}$)并在孔内形成SEI膜时,其溶解产物由于空间限域效应难以扩散,容易在孔内达到局部饱和,从而抑制微孔内SEI膜的进一步溶解。相比之下,大孔和介孔($>2\text{ nm}$)内的SEI膜溶解行为与平坦表面类似,溶解产物可以自由扩散,遵循一般的溶解动力学。因此,具有合适孔径分布(尤其富含微孔)的负极材料(如某些硬碳)可能利用其孔道结构“固定”部分SEI膜组分,降低整体表观溶解速率^[51]。

第四,在循环过程中,材料反复膨胀和收缩,会对固态电解质界面产生持续的应力,导致SEI膜反复破裂与修复。每一次破裂都会暴露新的表面,触发新一轮SEI膜的生成与溶解,极大地加剧了活性物质的消耗。

1.2.3 外部工况条件

外部工况条件,如温度、充放电倍率和运行状态,通过影响SEI膜形成与溶解的热力学平衡及动力学过程,显著影响SEI膜的稳定性和溶解行为。

温度是影响SEI膜溶解性的最关键外部因素之一,其作用贯穿于SEI膜的形成、储存及循环各个阶段。在SEI膜形成阶段,有研究表明,通过巧妙调控温度场,可以主动调节SEI膜的组成与结构^[52-53]。例如,通过在 5°C 的低温下进行电池化成,利用低温条件下阴离子主导的溶剂化结构增强特性,能够抑制溶剂分子的共插层和分解,促进形成更薄、更致密且富含LiF的SEI膜^[53]。在电池使用阶段,高温通常会提高SEI膜组分在电解液中的溶解度,并加速溶解反应的动力学过程。尤其是有机组分,其在高温下的溶解速率会显著增加^[54-55]。低温虽能降低SEI膜的溶解性,但也会导致SEI膜(尤其是有机组分)柔韧性下降、脆性增加,使其在电池循环过程中因电极材料体积变化而更易破裂失效。

在充放电倍率方面,允许SEI膜以更接近热力学平衡的状态形成和演化,通常有利于生成均匀且致密的SEI膜,其溶解速率相对较慢,稳定性更佳。在循环过程中,大电流通常伴随着锂或钠的快速沉积与脱出,产生更大的应力,容易导致脆性SEI膜出现裂纹或破裂,进而使新鲜电极表面暴露,促进SEI膜的修复性生长及溶解性消耗加速。

运行状态包括静置与循环两种情况。其中,电池在开路状态下静置时,SEI膜的溶解过程占主导

地位。由于没有外部电流进行修复, SEI膜组分的持续溶解会导致其厚度逐渐变薄、孔隙率增加, 界面阻抗逐步增大, 电池容量缓慢下降。循环过程中, SEI膜经历溶解与再生/修复的动态平衡。每一次循环都可能对SEI膜造成机械损伤或化学溶解, 随后通过电解液的轻微还原反应进行修复。若溶解速率过高, SEI膜会不断增厚(消耗活性锂/钠和电解液), 界面阻抗持续上升, 最终导致电池容量衰减。

2 Na-SEI膜 vs. Li-SEI膜的溶解性差异原因分析

Na-SEI膜与Li-SEI膜的溶解性存在显著差异。大量研究表明, Na-SEI膜的溶解速率更快、溶解度更高, 且在循环过程中反复发生溶解-重构现象更为严重^[9-10]。尽管钠离子电池与锂离子电池在原理和结构上相似, 但如第二节所分析的, 影响SEI膜溶解性的因素复杂多样, 电池中各组件和成分均对SEI膜的溶解性产生复杂影响。为了公平比较Na-SEI膜与Li-SEI膜的溶解性并分析其差异产生的原因, 需要尽可能保持相同的测试条件。例如, 应选用氧化活性较低的正极材料, 以消除正极侧的交互影响; 负极侧则采用相同的负极材料、浆料配方、极片负载量及压实密度等设计; 电解液方面, 除阳离子(Li^+ 、 Na^+)不同外, 其他成分应保持完全一致; 电池结构设计相同, 并在相同的外部工况条件下进行测试。但目前尚无类似的相关研究, 因此, 以下内容假设其他条件完全相同, 单因素地从Li-SEI膜和Na-SEI膜的基本差异出发, 分析并理解两种SEI膜溶解性的原因。

Na-SEI膜与Li-SEI膜的根本性差异体现在以下几个方面:

(1) 本征组分方面: SEI膜的有机/无机物质比例及微观结构等可以通过多种方法进行调控, 但盐类组分如NaF与LiF、 $\text{R-OCO}_2\text{Na}$ 与 $\text{R-OCO}_2\text{Li}$ 因 Li^+ 和 Na^+ 的特性差异而存在本质区别。由于有机钠盐组分难以制备或获得纯相物质, 且关于两者溶解性对比的研究较少, 本文仅对无机组分的溶解性差异进行探讨;

(2) 电解液化学环境方面: 在电解液配方相同的情况下, 仅阳离子不同。 Li^+ 与 Na^+ 的本征特性差异导致电解液中形成不同的溶剂化结构, 进而影响

SEI膜的组分和微观结构, 最终影响SEI膜的溶解性;

(3) 负极材料方面: 主流锂离子电池和钠离子电池分别采用石墨和硬碳作为负极材料, 两者表面特性的差异也是影响SEI膜溶解性的主要因素之一。

2.1 无机组分溶解性差异的影响

无机盐在溶剂中的溶解性是一个经典的热力学问题, 它由溶解过程的吉布斯自由能变化量($\Delta G_{\text{solution}}$)决定: $\Delta G_{\text{solution}} = \Delta H_{\text{solution}} - T\Delta S_{\text{solution}}$ 。只有当 $\Delta G_{\text{solution}} < 0$ 时, 溶解才能自发进行。这个自由能变化量主要受3个方面的影响, 包括盐自身的性质(晶格能)、溶剂的性质(溶剂化能)和熵变效应^[33]。

离子晶体的溶解过程可以看作是“晶格破坏”和“溶剂化”两个先后连续的过程。晶格破坏需要吸收能量(克服晶格能), 离子溶剂化会释放能量(溶剂化能)以达到稳定状态。晶格破坏过程是将规整排列的晶体晶格中的阴、阳离子完全分离, 变成远离彼此的离子。这个过程需要吸收能量来克服离子之间的静电吸引力(库仑力), 所吸收的能量在数值上等于该物质的晶格能($\Delta H > 0$)。晶格能越大晶体越稳定, 破坏晶体所需的能量越高, 越难溶解。

晶格能受离子电荷、离子半径和晶体结构的影响。具体来说, 离子电荷越高, 静电作用越强, 晶格能越高; 离子半径越小, 离子间距离越近, 作用力越强, 晶格能越高。晶体结构的不同堆积方式影响结合紧密程度^[56]。SEI膜中最重要的无机成分是氟化物(如NaF, LiF)、氧化物(Na_2O , Li_2O)和碳酸盐(如 Na_2CO_3 , Li_2CO_3)。其中, LiF和NaF都是面心结构的晶体, 由于 Li^+ 的半径远小于 Na^+ [分别约为0.76 Å和1.02 Å(1 Å=0.1 nm)], LiF的晶格能 $\gg$ NaF的晶格能。这意味着NaF的离子键相对较弱, 更容易被极性溶剂分子(如环状碳酸酯类溶剂)解离, 进而更容易溶解。而对应的锂盐则因为高的晶格能, 非常稳定, 几乎不溶于有机电解液, 形成了坚固、稳定的SEI膜骨架。对于 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 及 Li_2O 、 Na_2O 而言, 由于其晶型可能存在不同, 情况可能更加复杂。

2.2 电解液化学环境差异的影响^[57-61]

相比于 Li^+ , Na^+ 具有更大的离子半径、更低的

电荷密度及更弱的路易斯酸性。根据路易斯酸碱理论,路易斯酸性物质指能够接受电子对的原子、离子或分子,即“电子对接受体”;路易斯碱性物质指能够提供电子对的原子、离子或分子,即“电子对给予体”。在电解液中, Li^+ 和 Na^+ 是典型的路易斯酸性物质,它们带正电,具有很强的吸电子能力。溶剂分子(如EC、DMC)和阴离子(如 PF_6^- 、 FSI^-)是路易斯碱性物质,含有富电子的氧原子或氮原子,可以向带正电荷的阳离子的空轨道提供电子对^[61]。这个阳离子和溶剂相互作用的过程,即溶剂化过程。离子与溶剂分子相互作用形成稳定溶剂化结构时会释放能量,即溶剂化能(solvation energy, $\Delta H_{\text{solvation}} < 0$)^[59]。溶剂化能越大(越负),说明离子被溶剂稳定的程度越高,这一步就越容易发生。

相比于 Li^+ , Na^+ 的路易斯酸性更低,因此钠离子的溶剂化能更低。这对 Na^+ 的溶剂化能力和溶剂化结构都产生影响,主要体现在以下两个方面:

(1) 从SEI膜的有机/无机组分生成的角度来分析, Na^+ 更低的溶剂化能使得阴离子更多地参与溶剂化结构并参与成膜,形成富含无机组分的SEI膜,从而降低SEI膜的溶解性。具体地,溶剂化结构的不同会影响溶剂或阴离子的还原稳定性及它们在SEI膜形成过程中的参与情况,最终生成不同产物组分的SEI膜^[30, 62-63]。在传统或低浓度电解液中, Li^+ 的强路易斯酸性使其被溶剂分子紧密包围,在负极表面热力学和动力学上更易导致溶剂分子还原,从而生成富含有机物、更易溶解和稳定性较差的SEI膜^[62]。在传统电解质中,锂盐高度解离, Li^+ 的溶剂化鞘层完全被溶剂分子占据,这导致去溶剂化能高,且溶剂分子的分解会诱导富含有机物的SEI膜的生成^[63]。

(2) 从已形成的SEI膜抗溶解的角度来分析, Na^+ 具有更弱的路易斯酸性,使其具有更低的溶剂化能。因此,Na-SEI膜中的无机组分更难被溶剂化,有益于SEI膜的稳定性。这也是目前弱溶剂化电解液改善电池循环稳定性研究的出发点^[26]。值得考虑的是, Na^+ 的弱溶剂化效果可能会导致电解液中存在更多的自由溶剂,自由溶剂增多会增加电解液溶解性。但是,作者认为由于常规浓度电解液以溶剂分离离子对(SSIP)为主,本身已经含有大量自由溶剂。 Na^+ 和 Li^+ 溶剂化差异更多的是影响

“溶剂-阳离子-阴离子”相互作用强度,并不足以影响整体自由溶剂的含量,进而显著影响SEI膜的溶解性。

总的来说,从电解液化学环境角度来讲,相较于Li-SEI膜,Na-SEI膜的溶解性更低。这主要来源于更弱的路易斯酸性导致 Na^+ 具有更低的溶剂化能及阴离子参与成膜所形成的富含无机组分的Na-SEI膜两个方面。此处需特别说明的是,上述分析仅为从电解液化学环境角度阐释 Na^+ 溶剂化特性对Na-SEI膜溶解性的相对改善作用,并非表明Na-SEI膜无机组分的绝对溶解度低于Li-SEI膜。而实际体系中NaF溶解度远高于LiF的实验事实,是溶解过程中晶格能、溶剂化能和焓变效应三者协同作用的结果,且晶格能差异为支配二者溶解度的核心因素,这也是导致Na-SEI膜与Li-SEI膜溶解性差异的关键因素。LiF晶格能为1047 kJ/mol,NaF晶格能为923 kJ/mol^[64],二者晶格能的差异带来约124 kJ/mol的溶解能垒差,属于热力学层面的显著差异;而 Na^+ 与 Li^+ 的溶剂化能差异为30 kJ/mol左右^[65-66],仅为二者晶格能差异的1/4,该微弱的能量差异仅能轻微抑制NaF的溶解,无法克服其晶格能低、易被破坏的核心问题,即溶剂化能带来的溶解度抑制作用远不足以抵消晶格能带来的溶解度促进作用。此外,NaF与LiF在相同电解液中溶解时,阴、阳离子解离方式和溶剂分子有序化程度几乎一致,二者溶解焓变差异极小,室温(298 K)下焓变项 $T\Delta S_{\text{solution}}$ 的贡献值仅约0.8 kJ/mol^[67],对溶解度无显著影响。综上,即使 Na^+ 的溶剂化特性可以抑制Na-SEI膜的溶解,但在晶格能的主导作用下,实际体系中NaF仍表现出远高于LiF的溶解度,这一现象与热力学规律完全一致,并不存在本质矛盾。

2.3 负极材料表面特性的影响

锂离子电池中使用的石墨负极是高度有序晶体材料,而钠离子电池中硬碳负极则是高度无序非晶体材料,二者表面特性包括比表面积、表面活性位点和SEI膜形成特征都有所不同,均会影响SEI膜的溶解性。负极比表面积越大,其与电解液接触的活性位点越多,动力学上发生更显著的溶解。石墨负极表面主要为规整的基面,因此本征比表面积很低^[68]。例如,商业化石墨负极的比表面积一般是1~5 m²/g。而硬碳负极的比表面积通常比石墨负极更大且分布范围

更宽, 常见是 $5\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ 。此外, 不同于石墨有端面 and 基面之分, 硬碳材料各个方向都类似可脱嵌钠的端面, 所有表面都随脱嵌钠过程处于动态变化之中, 这会促进SEI膜的溶解。

3 SEI膜溶解性的测试方法

SEI膜组分在电解液中的溶解会导致其保护功能失效, 引发持续的电解液消耗和活性离子损失, 加速电池失效。因此, 开发可靠的方法来量化、比较和理解SEI膜溶解行为是优化界面化学、提升电池性能的基础。本节总结了当前检测SEI膜溶解性的主流实验方法, 主要包括基于电化学性能衰减的间接评估^[11, 30, 38, 69]和基于质量/成分变化的直接测量^[70-71]两大方面, 并讨论了各方法的原理、优势、局限性及其应用场景, 旨在为SEI膜稳定性的研究和高性能电解液设计提供方法论指导。

3.1 电化学定量法

3.1.1 开路静置与容量损失分析

在电池循环过程中增加暂停工步(钠化/锂化后暂停), 可以监测不受任何体积膨胀和极化影响情况下的SEI膜的静态稳定性。开路静置与容量损失分析SEI膜溶解性的基本原理是一个稳定的SEI膜在开路静置期间不会发生显著变化; 如果SEI膜发生溶解, 暴露出的新鲜电极表面会再次与电解液反应, 重新形成新的SEI膜, 从而消耗额外的容量。

实验设计:

(1) SEI膜预形成: 在半电池中, 首先对工作电极进行数次充放电循环, 在工作电极表面形成一个初步稳定的SEI膜。不同工作电极的选择对应不同的目的。例如, 选用炭黑作为工作电极可以提高溶解倍率, 用于快速比较不同SEI膜的溶解性。用铂或铜惰性电极作为工作电极, 并控制放电下限电压(例如 0.1 V), 可避免钠金属的沉积, 从而避免对SEI膜溶解性测量的干扰。由于惰性平面电极的面积固定可测量, 还能定量对比不同SEI膜的溶解性。

(2) 开路静置: 在特定的电位(如完全嵌钠态或完全脱钠态)下, 对电池进行长时间的开路静置。

(3) 容量损失测量: 静置结束后, 继续进行充放电测试。通过比较静置前后的放电或充电容量差

值, 来量化因SEI膜溶解与再形成所导致的“容量损失”。

开路静置与容量损失分析方法的精妙之处在于设计了不同的循环测试条件, 以区分容量损失的来源, 比如: 在低电位 0.01 V 静置^[11], 在高电位 2.0 V 静置^[38]。低电位下, 由于嵌钠的碳电极具有还原性, 测量得到Na损失和SEI膜再形成/溶解的总和。静置期间, 一方面钠离子会从碳电极体相扩散到表面而被“捕获”, 另一方面, 溶解的SEI膜会被还原性的碳电极通过消耗电解液来修复。副反应导致搁置期间电压升高。因此当电压在暂停时间内升高时, 意味着SEI膜没有充分钝化电极。通过对比搁置前后放电容量的差值, 来定量描述SEI膜的稳定性。

高电位搁置方法, 可以成功地将 Na^+ 捕获效应与SEI膜溶解效应分离开。因为在高电位下碳电极完全脱钠不具有还原电解液的能力, 静置期间几乎不发生新的SEI膜形成。此时观测到的容量损失, 主要归因于SEI膜组分溶解之后, 在半电池后续放电(嵌钠)过程中需要重新形成新的SEI膜。通过测量静置前后放电容量的差值, 可定量SEI膜溶解性大小。

另外, 为了进一步证实观测到的容量损失源于SEI膜溶解而非其他副反应, Ma等^[38]引入了电解液体积效应实验。根据勒夏特列原理, 更大的电解液体积会稀释SEI膜溶解产物, 从而为溶解过程提供更强的热力学驱动力, 导致更严重的容量损失。实验结果完美印证了这一假设: 容量损失与电解液体积呈正相关。这成为支撑其“容量损失源于SEI膜溶解”结论的有力证据。

已有研究^[11, 38, 69]开发并完善的基于开路静置和容量损失分析的电化学定量法, 已成为该领域研究SEI膜溶解性的经典且实用的工具包, 该方法巧妙可靠, 能够有效区分不同的衰减机制并可与多种表征技术联用。

3.1.2 电化学阻抗谱(EIS)与弛豫时间分布(DRT)^[71]

SEI膜溶解会导致界面电阻变化。在SEI膜形成前后及静置期间定期进行EIS测试。通过等效电路模型或DRT分析, 提取SEI膜层的电阻($R_{\text{SEI膜}}$)和电容。SEI膜溶解通常表现为界面电阻的降低(因保护层变薄)或弛豫时间峰的变化。

3.2 质量直接测量法:电化学石英晶体微天平

电化学石英晶体微天平(EQCM)能够实时、原位地监测电极表面纳克级(ng/cm^2)的质量变化。具体方法是,在石英晶体传感器上原位生成SEI膜,随后在开路状态下监测其质量变化。质量的减少直接被视为SEI膜组分的溶解。此方法的优势是可提供直接的、定量的质量损失数据,分辨率极高,能够实时观察溶解动力学。例如,在锂金属电池研究中,Sayavong等^[70]使用EQCM发现,即使是高性能电解液形成的SEI膜在静置期间也会损失高达60%的质量,并且溶解程度与电解液盐浓度密切相关。虽然EQCM非常直接,但它对设备要求高且在某些电池体系(如多孔厚电极)中应用受限。

3.3 表面成分分析法定性/半定量

这类方法通过对比循环前后或者静置前后SEI膜的化学成分和厚度变化来间接证明其溶解性^[71]。包括但不限于核磁共振(NMR)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、X射线光电子能谱(XPS)和电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)等方式。检测溶解在电解液中的有机SEI膜组分(如烷基碳酸锂/钠盐、羧酸盐等),对比循环前后/静置前后组分浓度变化,浓度越高SEI膜溶解越严重。比如,XPS对比静置前后电极表面SEI膜的化学成分(C, O, F, Na等元素的原子比例),如果有机组分(C—O, C=O)的相对含量下降或无机组分(NaF)的相对含量上升,则表明有机组分发生了选择性溶解^[19]。ICP-OES将带有SEI膜的电极在纯溶剂中浸泡,然后测量溶剂中Na(或其他金属元素)的浓度,浓度越高表明SEI膜溶解越严重。例如,Fei等^[30]通过ICP-OES定量分析发现,负极在不同盐浓度电解液中形成的SEI膜的溶解性存在明显差异。在对照溶剂DME中浸泡50 h后,0.2 mol/L SEI膜和1 mol/L SEI膜的Na浓度分别是4 mol/L SEI膜的3.26倍和3.38倍。且ICP结果与电化学暂歇法测得的容量损失结果一致,证明了富无机SEI膜溶解度更低,为SEI膜溶解度测试提供了量化方法。

上述3种SEI膜溶解性测试方法各有优劣,其局限性与适用电极条件密切相关。开路静置电化学定量法,操作简便、成本低,可量化容量损失关联溶解性,但核心局限是难以区分SEI膜的化学溶解与物理脱落,二者均会导致额外容量损耗且在多孔

硬碳电极中易受极化干扰,定量准确性下降。EQCM法,可原位实时监测纳克级质量变化,直接反映溶解行为,但对电极表面平整度要求极高,仅适用于平整惰性电极(如铂、铜电极),在多孔厚电极(如实际应用中的硬碳负极)中因质量信号叠加难以精准检测,且设备成本较高、操作难度大。表面成分分析法(XPS、ICP-OES),可通过成分或离子浓度辅助判断溶解性,适配多孔电极,但XPS仅能实现表面半定量分析,无法反映整体溶解程度,ICP-OES需将电极浸泡破坏样品,无法原位监测且难以区分溶解与脱落带来的成分流失。总之,平整电极体系可优先选用EQCM结合电化学法,多孔硬碳等实际电极体系建议采用ICP-OES与开路静置法联用,可根据自身电极类型、测试需求及设备条件,选择适配的表征手段。

4 电解液改善Na-SEI膜溶解性研究进展

电解液是SEI膜形成的“原料库”,其组分(溶剂、盐、添加剂)直接决定SEI膜的化学组成、结构与稳定性。虽然影响SEI膜溶解性的因素众多,但通过电解液设计调控SEI膜溶解性是目前最直接、高效的策略。电解液设计改善SEI膜溶解性的策略主要包括添加剂优化、溶剂调控、主盐调配、浓度调节(高盐浓度、局部高盐浓度等)以及离子液体等5大方向。其中,由于离子液体的高黏度、对极片浸润性差,应用受到较大限制,本文不作阐述。

4.1 添加剂调节

1.2.1小节分析添加剂对SEI膜溶解性影响中指出,添加剂可显著改变SEI膜的组分构成,构建富含低溶解度无机组分的SEI膜,进而有效降低其溶解性。目前研究最广泛的添加剂包括有机和无机两大类。其中,有机类添加剂包括碳酸酯类(如FEC、双氟代碳酸乙烯酯DFEC、碳酸亚乙烯酯VC)、硫/磺酸酯类(1,3-丙磺酸内酯PS、DTD)和磷腈类(如乙氧基五氟环三磷腈PFPN)等^[13, 15, 18, 72]。无机类添加剂包括含氟、磷、硼等元素的盐型添加剂[如NaDFOB、 NaBF_4 、二氟磷酸钠(NaDFP)]。盐类添加剂在溶剂中的溶解和解离程度较为有限,阴离子与 Na^+ 存在较强的相互作用。因此,可促使阴离子在负极表面还原分解参与SEI膜形成,诱导形成

无机富氟/磷/硼相的SEI膜,提升抗溶解能力。基于文献报道的各类有效改善SEI膜溶解性的添加剂(如FEC、DTD、NaDFOB等)的作用机制与实验数据,可提炼出两条核心分子设计准则,为新型添加剂研发提供通用指导:

(1) 官能团准则:需含氟、磷、硫、硼等电负性较强的特征官能团。这类官能团可在还原过程中释放 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 等阴离子,与 Na^+ 结合形成低溶解度无机组分(NaF 、 Na_3PO_4 等)构筑富无机SEI膜;

(2) 最低未占分子轨道(LUMO)能级准则:添加剂分子的LUMO能级需介于电解液溶剂的LUMO能级与负极材料的费米能级之间。确保添加剂分子优先于溶剂在负极表面还原分解,避免溶剂分解生成高溶解度有机SEI膜。此外,盐型添加剂还需满足“阴离子易吸附、易分解”特性,可通过调控阴离子吸附能实现优先成膜。

以下分别介绍几种典型的成膜添加剂:

(1) FEC是钠离子电池中应用最广泛的有机添加剂,其分子中的氟原子具有强电负性,可诱导SEI膜中形成大量 NaF 无机相,显著提升SEI膜的抗溶解能力^[19]。但FEC含量并非越高越好,例如,Zhang等^[10]研究发现,当FEC添加量为3%~5%时SEI膜的致密性与抗溶解能力最优,而添加量过高(>10%)会导致FEC过度分解,生成疏松的有机聚合物层,反而加剧SEI膜溶解。

(2) 硫/磺酸酯类添加剂也被证实可改善SEI膜稳定性^[13,15]。Zhang等^[12]选择了分子结构相似的3种硫基添加剂[1, 3-PS、丙烯基-1, 3-丙磺酸内酯(PES)和DTD]。结果证实,1, 3-PS或DTD可以在HC电极上生成更致密、更均匀的SEI膜,同时在正极上被氧化形成致密的CEI膜,从而显著提升电池的电化学性能。而PES则导致SEI膜生成了更多的有机物,表现出相对较差的电化学性能。

(3) 在盐型添加剂中,NaDFOB是目前研究最广泛的添加剂之一,其阴离子($DFOB^-$)可在负极表面还原分解生成 BF_3 、 CO_2 及 F^- ,与 Na^+ 反应形成 NaF 、 $NaBF_4$ 与 Na_2CO_3 之类的混合相,构成致密的富无机的SEI膜^[73-76]。氟代磷酸钠也被证实可改善SEI膜稳定性^[54,77-78]。Cai等^[54]为了提高层状氧化物 $NaNFM$ /硬碳(HC)钠离子电池的宽温稳定性,研制了一种含有二氟磷酸钠($NaDFP$)添加

剂的电解质,在电解质中添加1%(质量分数)的 $NaDFP$ 就可以显著提升宽温($-30\sim 60^\circ C$)性能。

(4) 单一添加剂的调控效果往往有限(如FEC虽可提升SEI膜无机成分占比,但机械柔韧性不足;NaDFOB虽可增强SEI膜稳定性,但低温性能较差),多添加剂协同策略,通过组合不同功能的添加剂(如成膜型+阻燃型、无机相诱导型+有机相稳定型)实现SEI膜“高稳定性-高柔韧性-宽温适应性”的协同优化,进一步抑制溶解^[79-82]。

4.2 溶剂调控

溶剂是电解液的主体组分,其种类、极性、黏度及溶剂化能力直接影响SEI膜的形成过程与结构稳定性^[21-26]。通过溶剂调控(如弱溶剂化溶剂、耐高压溶剂)可优化 Na^+ 的溶剂化鞘结构,减少溶剂分子对SEI膜的侵蚀,从而抑制SEI膜溶解。

4.2.1 弱溶剂化溶剂^[26,36]

传统钠离子电池电解液多采用碳酸酯类溶剂(如EC、DMC),但其极性较高(EC介电常数 $\epsilon=89$),易与SEI膜中的有机钠盐发生溶剂化反应而加剧溶解。Jin等^[26]研究了一种低介电常数的电解质设计来抑制SEI膜溶解并提高NIB性能,通过降低溶剂的介电常数降低了SEI膜组分的溶剂化能力,促进不溶性SEI膜组分的形成,从而最大限度地减少了SEI膜的溶解。电解液除了能在硬碳阳极上形成稳定的SEI膜外,还在正极层状氧化物上形成了稳定的界相,全电池在300次循环后显示出>90%的容量保持率。

4.2.2 耐高压砜类、腈类溶剂

不稳定的CEI膜会带来连续的电解质副反应,比如过渡金属溶出和快速的容量衰减。在高压条件下这种现象往往会加剧。因此,构建致密且稳定的CEI膜对于高性能钠离子电池至关重要。He等^[83]报道了一种亚砜溶剂与氟代醚稀释剂结合的伪高浓度电解质,该电解质具有优异的氧化稳定性,能够在正极材料表面形成薄而致密的CEI膜,优异的CEI膜改善了O3型层状氧化物钠离子电池的循环。Liu等^[84]提出了钠离子电池电解质分子设计的平衡原则,通过将具有氧化稳定性的丁二腈溶剂与适度溶剂化的碳酸酯偶联,实现超薄、均匀和坚固的CEI膜,电解质不仅表现出较好的高压稳定性,而且还抑制了CEI膜成分在高压下的溶解。

4.3 钠盐调节

钠盐的种类与浓度直接影响 Na^+ 的溶剂化行为、电解液分解动力学及 SEI 膜的化学组成^[19, 79, 85-90]。通过选择高稳定性盐或提高盐浓度,可抑制电解液分解。或者促使阴离子参与界面钝化膜的形成,诱导生产更稳定的 SEI 膜而减少溶解。在钠盐溶解度较低情况下,少量盐作为添加剂使用,也能发挥出明显的改善作用,这类盐均契合上述盐型添加剂分子设计准则。钠盐调控 SEI 膜稳定性策略,可分为新型盐的应用、盐浓度的优化以及混合盐的应用。

传统钠盐(如 NaPF_6)在高温下易水解生成 HF,加剧 SEI 膜溶解与电极腐蚀。新型盐如双(氟磺酰)亚胺钠(NaFSI)具有更高的化学稳定性,可减少 HF 生成,从而改善 SEI 膜稳定性。Eshetu 等^[85]研究了硬碳在各种电解质包括 NaPF_6 , NaClO_4 , NaTFSI , NaFSI 和氟磺酰三氟甲基磺酰亚胺钠(NaFTFSI)的 1 mol/L EC/DEC(1/1)中形成的 SEI 膜,发现电解质盐的阴离子和阳离子在决定 SEI 膜的整体组成,包括其深度演变和厚度方面起着关键作用。在硬碳上通过溶剂还原形成的 SEI 膜产物含量顺序是 $\text{NaPF}_6 > \text{NaClO}_4 \approx \text{NaTFSI} > \text{NaFTFSI} > \text{NaFSI}$ 。Xu 等^[90]合成了一种偏氟戊二醇铝酸钠($\text{NaAl}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2]_4$, NaBPPA),该钠盐作为电解液中的主要导电盐,提高了 HC 阳极的储钠能力和比容量。研究结果表明,在 HC 阳极上 NaBPPA 诱导形成了一个无机物质(如 NaAlF_4 , NaF , AlF_3 和 Al_2O_3)富集的机械坚固、快速的 Na^+ 导电 SEI 膜,使 SEI 膜具有高杨氏模量和快速 Na^+ 运输,缓解 SEI 膜溶解问题。

常规电解液盐浓度通常为 1 mol/L,此时溶剂分子过量易与 SEI 膜发生反应;提高盐浓度(如 3~5 mol/L,即高浓度电解液),或加入惰性溶剂形成局部高浓度电解液,可减少自由溶剂分子数量,增强 Na^+ 与盐阴离子的相互作用,抑制溶剂分子还原分解与 SEI 膜溶解^[87-89]。Patra 等^[88]系统地研究了电解液的钠盐、浓度和溶剂对硬碳负极 SEI 膜的影响,发现在 PC 基电解质中加入 EC 可促进 Na^+ 和 FSI 之间形成接触离子对和离子聚集体,3 mol/L NaFSI 具有合理的电导率和黏度,且可以形成坚固的有机-无机平衡的 SEI 膜,HC 首次和稳态库仑效率分别提高到 85% 和 99.9%,显著提高了可逆脱

嵌钠能力,500 次循环后容量保持 95%。

另外,多种阴离子盐混合体系改善界面稳定性在锂离子和锂金属电池的研究中均有较多的报道^[91-97]。Luo 等^[98]通过高熵阴离子电解液在硬碳表面构筑了由多种无机盐组成的双功能高熵 SEI 膜,通过该多种无机盐的协同设计,硬碳可在 SEI 膜的保护下实现优异的储钠行为,同时获得优异的电化学性能和热安全性。

5 总结与展望

5.1 总结

本文系统综述了钠离子电池中固体电解质界相溶解性问题及其通过电解液设计的改善策略。核心结论如下:

(1) 影响 SEI 膜溶解性的因素分为内在因素和外在因素,其中内在因素包括 SEI 膜本征组分和微观结构,外在因素包括电解液化学环境,负极材料表面性质以及电池运行工况等条件。

(2) Na-SEI 膜相较于 Li-SEI 膜更易溶解的根本原因在于 Na^+ 具有更大的离子半径,导致 Na^+ 更低的电荷密度和更弱的路易斯酸性。这直接导致 Na-SEI 膜中关键无机组分(如 NaF)的晶格能较低,在有机电解液中溶解度更高。

(3) 发展了一系列评估 SEI 膜溶解性的方法,其中基于开路静置与容量损失分析的电化学定量法因其巧妙的设计(如高/低电位静置、电解液体积效应)能有效区分容量损失的来源,已成为该领域实用且可靠的经典测试方法。

(4) 通过电解液工程调控 SEI 膜的组成与结构是抑制其溶解最直接有效的途径。主要策略包括:①使用 FEC、磷腈类(PFPN)、磺酸酯类(DTD, 1, 3-PS)等有机添加剂,以及 NaDFOB 、 NaDFP 等盐型添加剂,能优先在负极表面还原,诱导形成富含难溶无机物(NaF , Na_3PO_4 等)的致密 SEI 膜;②将不同功能的添加剂复合使用,可协同优化 SEI 膜的稳定性、柔韧性和宽温适应性,实现“1+1>2”的效果;③采用弱溶剂化溶剂(低介电常数)或耐高压溶剂(砜类、腈类),可减少自由溶剂分子对 SEI 膜的侵蚀,并从热力学上促进生成不易溶解的 SEI 膜组分;④选用新型稳定钠盐(如 NaFSI , NaDFOB)或构建高浓度/局部高浓度电解液,能增强阴离子分解,减少自由溶剂,形成以无

机物为主、稳定性更高的SEI膜。

综上所述,通过精准的电解液设计,从热力学和动力学上调控SEI膜的生成与演化过程,是构建稳定、低溶解性Na-SEI膜进而提升钠离子电池循环寿命和日历寿命的关键。

5.2 展望

尽管在理解和改善Na-SEI膜溶解性方面取得了显著进展,但为实现钠离子电池的商业化应用,仍需在以下几个方向进行深入探索。

(1) 机理研究的深化与动态表征:当前对SEI膜溶解-再平衡过程的认知仍多基于静态和离线分析,未来需大力发展原位/工况表征技术(如原位电化学石英晶体微天平、原位光谱/能谱),实时监测SEI膜在循环和静置过程中的质量、成分与结构演变,揭示其动态失效机制。

(2) 电解液设计的协同与创新:未来的电解液设计需兼顾正负极界面SEI膜与CEI膜的协同稳定,并满足宽温域、高电压、安全性(阻燃)等多重需求。探索新型溶剂、盐及添加剂的组合,实现“一剂多效”将是重要方向。另外,借鉴锂电经验,开发钠基的高熵电解液或中浓度电解液,在保证电导率和成本的同时利用阴离子集群的协同作用构建坚固的高熵SEI膜,可能带来突破性进展。

(3) 界面稳定性的多维度协同设计:SEI膜的稳定性不仅是化学问题也是力学和传输问题。未来研究应注重电解液-电极匹配性,系统研究不同负极材料(如硬碳、合金等)与电解液的适配性,阐明材料表面化学与微观结构对SEI膜形成及溶解行为的影响。同时,关注力学性能与电化学性能的平衡,设计兼具高离子电导率、良好机械强度和优异柔韧性的“刚柔并济”型SEI膜,以耐受电极体积变化并抵抗电解液溶解。

(4) 从实验室到工程化的跨越:许多性能优异的电解液组分(如部分离子液体、新型盐、氟代溶剂)成本高昂,需要注重成本与规模化,开发低成本、易纯化的替代品,并评估其在大规模生产和Ah级电池中的可行性至关重要。另外,标准化测试协议,建立统一、加速的SEI膜溶解性与稳定性评估标准,特别是在高温搁置和长周期循环条件下,以便于不同体系间的有效对比和快速筛选。

总之,未来研究需要融合多尺度模拟、先进表征和智能算法,实现对SEI膜的精准设计与可控构

筑,最终推动高性能、长寿命钠离子电池的实用化进程。

参考文献

- [1] HU Y S, XIE F. Making Na-ion batteries solid[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(12): 6081-6083. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c03230.
- [2] LIAN Z, WANG H B, CHEN Z, et al. High-energy Na-ion batteries using single-crystalline cathode[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10(3): 1517-1528.
- [3] WANG H B, TANG H, LIN T, et al. Na-ion battery with 180 Wh/kg and long cycle life[J]. ACS Energy Letters, 2026, 11(1): 537-547. DOI:10.1021/acsenergylett.5c03155.
- [4] HU Z L, TANG B, LIN T, et al. Surface encapsulation of layered oxide cathode material with NiTiO_3 for enhanced cycling stability of Na-ion batteries[J]. Chinese Physics B, 2024, 33(8): 088202. DOI:10.1088/1674-1056/ad50c2.
- [5] SONG J H, XIAO B W, LIN Y H, et al. Interphases in sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1703082. DOI:10.1002/aenm.201703082.
- [6] WANG E H, NIU Y B, YIN Y X, et al. Manipulating electrode/electrolyte interphases of sodium-ion batteries: Strategies and perspectives[J]. ACS Materials Letters, 2021, 3(1): 18-41.
- [7] ZHONG L, ZHANG W L, SUN S R, et al. Engineering of the crystalline lattice of hard carbon anodes toward practical potassium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(8): 2211872. DOI:10.1002/adfm.202211872.
- [8] DAUBINGER P, EBERT F, HARTMANN S, et al. Impact of electrochemical and mechanical interactions on lithium-ion battery performance investigated by operando dilatometry[J]. Journal of Power Sources, 2021, 488: 229457. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229457.
- [9] IERMAKOVA D I, DUGAS R, PALACÍN M R, et al. On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(13): A7060-A7066. DOI: 10.1149/2.0091513jes.
- [10] LEE C R, BYUN J, KIM M, et al. Vulnerable solid electrolyte interphase deposition in sodium-ion batteries from insufficient overpotential development during formation[J]. ACS Materials Letters, 2024, 6(3): 772-779. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.3c01616.
- [11] MOGENSEN R, BRANDELL D, YOUNESI R. Solubility of the solid electrolyte interphase (SEI) in sodium ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(6): 1173-1178. DOI:10.1021/acsenergylett.6b00491.
- [12] ZHANG Q M, WANG Z X, LI X H, et al. Comparative study of 1, 3-propane sultone, prop-1-ene-1, 3-sultone and ethylene sulfate as film-forming additives for sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 541: 231726. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231726.
- [13] LIANG H J, LIU H H, ZHAO X X, et al. Interphase engineering by

- tunable redox of (p-d) π -bond additive toward extended lifespan of sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 71: 103633. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103633.
- [14] LIANG H J, LIU H H, ZHAO X X, et al. Electrolyte chemistry toward ultrawide-temperature (-25 to 75°C) sodium-ion batteries achieved by phosphorus/silicon-synergistic interphase manipulation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(11): 7295-7304. DOI: 10.1021/jacs.3c11776.
- [15] GUO Z Y, YANG M, FAN Q, et al. Inorganic-enriched solid electrolyte interphases: A key to enhance sodium-ion battery cycle stability? [J]. *Small*, 2024, 20(51): 2407425. DOI: 10.1002/smll.202407425.
- [16] ZHANG W G, ZENG F H, HUANG H J, et al. Enhanced interphasial stability of hard carbon for sodium-ion battery via film-forming electrolyte additive[J]. *Nano Research*, 2023, 16(3): 3823-3831. DOI:10.1007/s12274-022-4583-0.
- [17] WANG E H, WAN J, GUO Y J, et al. Mitigating electron leakage of solid electrolyte interface for stable sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(4): e202216354. DOI:10.1002/anie.202216354.
- [18] LIAO Y Q, YUAN L X, HAN Y, et al. Pentafluoro(phenoxy) cyclotriphosphazene stabilizes electrode/electrolyte interfaces for sodium-ion pouch cells of 145 Wh/kg [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16): 2312287. DOI:10.1002/adma.202312287.
- [19] FONDARD J, IRISARRI E, COURRÈGES C, et al. SEI composition on hard carbon in Na-ion batteries after long cycling: Influence of salts (NaPF₆, NaTFSI) and additives (FEC, DMCF) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(7): 070526. DOI:10.1149/1945-7111/ab75fd.
- [20] BAI P X, HAN X P, HE Y W, et al. Solid electrolyte interphase manipulation towards highly stable hard carbon anodes for sodium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 324-333. DOI:10.1016/j.ensm.2019.10.006.
- [21] CHEN L, CHEN M, MENG Q F, et al. Reconstructing Helmholtz plane enables robust F-rich interface for long-life and high-safe sodium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(38): e202407717. DOI: 10.1002/anie. 2024 07717.
- [22] YAN G C, ALVES-DALLA-CORTE D, YIN W, et al. Assessment of the electrochemical stability of carbonate-based electrolytes in Na-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(7): A1222-A1230. DOI:10.1149/2.0311807jes.
- [23] WANG C T, SUN Z Q, LIU Y Q, et al. A weakly coordinating-intervention strategy for modulating Na⁺ solvation sheathes and constructing robust interphase in sodium-metal batteries[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 6292. DOI: 10.1038/s41467-024-50751-w.
- [24] VAIDYULA R R, NGUYEN M H, WEEKS J A, et al. Binary solvent induced stable interphase layer for ultra-long life sodium metal batteries[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(24): 2312508. DOI: 10.1002/adma.202312508.
- [25] LIU X Y, ZHENG X Y, DAI Y M, et al. Suppression of interphase dissolution via solvent molecule tuning for sodium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(49): 2304256. DOI: 10.1002/adma.202304256.
- [26] JIN Y, LE P M L, GAO P Y, et al. Low-solvation electrolytes for high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(8): 718-725. DOI:10.1038/s41560-022-01055-0.
- [27] LI M, ZHUO H X, JING Q H, et al. Low-temperature performance of Na-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(10): e546. DOI: 10.1002/cey2.546.
- [28] TENG W M, WU J X, LIANG Q H, et al. Designing advanced liquid electrolytes for alkali metal batteries: Principles, progress, and perspectives[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(2): e12355. DOI:10.1002/eem2.12355.
- [29] BAO C Y, WANG B, LIU P, et al. Solid electrolyte interphases on sodium metal anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2004891. DOI:10.1002/adfm.202004891.
- [30] FEI M F, QI L, HAN S J, et al. Preformation of insoluble solid-electrolyte interphase for highly reversible Na-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(42): e202409719. DOI:10.1002/anie.202409719.
- [31] ZHUANG B L, RAMANAUSKAITE G, KOA Z Y, et al. Like dissolves like: A first-principles theory for predicting liquid miscibility and mixture dielectric constant[J]. *Science Advances*, 2021, 7(7): eabe7275. DOI:10.1126/sciadv.abe7275.
- [32] LIU Z T, XU T, MENG X J, et al. Adjusting the electrolyte polarity to address the dissolution issue of organic electrode[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(1): e202200436. DOI: 10.1002/batt. 2022 00436.
- [33] ATKINS P W, DE PAULA J, KEELER J. *Atkins' physical chemistry* [M]. 12th ed. Oxford: Oxford University Press, 2023.
- [34] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [35] 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.
- [36] JIN Y, XU Y B, XIAO B W, et al. Stabilizing interfacial reactions for stable cycling of high-voltage sodium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(40): 2204995. DOI: 10.1002/adfm.202204995.
- [37] QUAN Y, CUI X L, WANG M Y, et al. Slow sustained releasing LiNO₃ from graphite electrode reservoir to regulate solvation structure and stabilize interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151539. DOI:10.1016/j.cej.2024.151539.
- [38] MA L A, NAYLOR A J, NYHOLM L, et al. Strategies for mitigating dissolution of solid electrolyte interphases in sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(9): 4855-4863. DOI:10.1002/anie.202013803.
- [39] DENG W T, DU X F, XU G J, et al. Constructing dissolution - resistant interphases for long-life sodium-ion batteries at elevated temperatures[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(27): 2502860. DOI: 10.1002/adv.202502860.

- [40] YI X L, LI X H, ZHONG J, et al. BF_4^- tailoring solvation chemistry of ether-based electrolytes to construct stable electrode/electrolyte interfaces for sodium-ion full batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(9): 11585-11594.
- [41] SCHRODER K, ALVARADO J, YERSAK T A, et al. The effect of fluoroethylene carbonate as an additive on the solid electrolyte interphase on silicon lithium-ion electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(16): 5531-5542.
- [42] ETACHERI V, HAIK O, GOFFER Y, et al. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 965-976.
- [43] ZHAO D N, ZHAO Y J, WANG P, et al. Enhancing electric field intensity of interfacial electric double layer to improve properties of solid electrolyte interface for sodium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 679: 161202. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161202.
- [44] YANG Y R, WU C, HE X X, et al. Boosting the development of hard carbon for sodium-ion batteries: Strategies to optimize the initial coulombic efficiency[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(5): 2302277. DOI:10.1002/adfm.202302277.
- [45] XIAO L F, LU H Y, FANG Y J, et al. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1703238. DOI:10.1002/aenm.201703238.
- [46] LIU Q, XU R G, MU D B, et al. Progress in electrolyte and interface of hard carbon and graphite anode for sodium-ion battery[J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(3): 458-479. DOI: 10.1002/cey2.120.
- [47] MENG J Q, JIA G F, YANG H J, et al. Recent advances for SEI of hard carbon anode in sodium-ion batteries: A mini review[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 986541. DOI: 10.3389/fchem.2022.986541.
- [48] XIE H J, WU Z L, WANG Z Y, et al. Solid electrolyte interface stabilization via surface oxygen species functionalization in hard carbon for superior performance sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3606-3612.
- [49] HUANG G, HU J, WANG Z K, et al. Synergistic dual-engineering of hard carbons via graphene oxide nanosheets: Enabling ultrahigh ICE sodium-ion batteries through edge passivation and catalytic SEI design[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(1): e13551. DOI:10.1002/adfm.202513551.
- [50] YU C X, LI Y, REN H X, et al. Engineering homotype heterojunctions in hard carbon to induce stable solid electrolyte interfaces for sodium-ion batteries[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(1): e220. DOI:10.1002/cey2.220.
- [51] LU Z Y, YANG H J, GUO Y, et al. Consummating ion desolvation in hard carbon anodes for reversible sodium storage[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 3497. DOI: 10.1038/s41467-024-47522-y.
- [52] QIAN Y W, DONG Q Y, YI R W, et al. Heated-to-frozen electrochemical interphase formation strategy enables stable 4.5 V Li-metal batteries in ether-based electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(8): 3962-3971.
- [53] HOU R L, ZHENG L L, SHI T Z, et al. An unexpected low-temperature battery formation technology enabling fast-charging graphite anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(28): 2500481. DOI:10.1002/adfm.202500481.
- [54] CAI J, FAN W Z, LI X Q, et al. A dual-functional electrolyte additive for stabilizing the solid electrolyte interphase and solvation structure to enable pouch sodium ion batteries with high performance at a wide temperature range from -30°C to 60°C [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 151949. DOI:10.1016/j.cej.2024.151949.
- [55] FAN X L, JI X, CHEN L, et al. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(10): 882-890. DOI:10.1038/s41560-019-0474-3.
- [56] HAYNES E M, EDITOR A, et al. *CRC handbook of chemistry and physics*, 2016-2017[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016.
- [57] MARCUS Y, HEFTER G. Ion pairing[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(11): 4585-4621.
- [58] Marcus Y. *Solvent mixtures: properties and selective solvation* [M]. CRC Press, 2002.
- [59] MARCUS Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. — Gibbs free energy of hydration at 298.15 K[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1991, 87(18): 2995-2999. DOI: 10.1039/ft9918702995.
- [60] MARCUS Y. Ionic radii in aqueous solutions[J]. *Chemical Reviews*, 1988, 88(8): 1475-1498. DOI:10.1021/cr00090a003.
- [61] MARCUS Y. The effectivity of solvents as electron pair donors[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1984, 13(9): 599-624. DOI: 10.1007/BF00650369.
- [62] PENG L S, WU X K, JIA M M, et al. Solvating power regulation enabled low concentration electrolyte for lithium batteries[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(21): 2235-2244. DOI: 10.1016/j.scib.2022.10.008.
- [63] WANG Z J, ZHANG B. Weakly solvating electrolytes for next-generation lithium batteries: Design principles and recent advances[J]. *Energy Materials and Devices*, 2023, 1(1): 9370003. DOI:10.26599/emd.2023.9370003.
- [64] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [65] WRÓBEL P, KUBISIAK P, EILMES A. MeTFSI (Me = Li, Na) solvation in ethylene carbonate and fluorinated ethylene carbonate: A molecular dynamics study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(4): 1248-1258.
- [66] SHAKOURIAN-FARD M, KAMATH G, SMITH K, et al. Trends in Na-ion solvation with alkyl-carbonate electrolytes for sodium-ion batteries: Insights from first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(40): 22747-22759.
- [67] JONES J, ANOUTI M, CAILLON-CARAVANIER M, et al. Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some

- of their mixtures with water[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 285 (1/2): 62-68. DOI:10.1016/j.fluid.2009.07.020.
- [68] GALLEG0 N C, CONTESCU C I, MEYER H M, et al. Advanced surface and microstructural characterization of natural graphite anodes for lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2014, 72: 393-401. DOI:10.1016/j.carbon.2014.02.031.
- [69] MA L A, BUCKEL A, NYHOLM L, et al. Capacity losses due to solid electrolyte interphase formation and sodium diffusion in sodium-ion batteries [J]. 2021.
- [70] SAYAVONG P, ZHANG W B, OYAKHIRE S T, et al. Dissolution of the solid electrolyte interphase and its effects on lithium metal anode cyclability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(22): 12342-12350.
- [71] JI Y C, QIU J M, ZHAO W G, et al. *In situ* probing the origin of interfacial instability of Na metal anode[J]. *Chem*, 2023, 9(10): 2943-2955. DOI:10.1016/j.chempr.2023.06.002.
- [72] WANG X Y, YANG C, YAO L B, et al. Anion/cation solvation engineering for a ternary low-concentration electrolyte toward high-voltage and long-life sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(26): 2315007. DOI: 10.1002/adfm.202315007.
- [73] ZHAO D, LU H, LI S, et al. Boosting the cycling stability of hard carbon with NaODFB-based electrolyte at high temperature[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 24: 100866. DOI: 10.1016/j.mtchem.2022.100866.
- [74] XIA M M, CHEN H, ZHENG Z X, et al. Sodium-difluoro(oxalato) borate-based electrolytes for long-term cycle life and enhanced low-temperature sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(11): 2403306. DOI: 10.1002/aenm.2024 03306.
- [75] QIU Q, ZHENG T L, HUANG L Q, et al. A small amount of sodium difluoro(oxalato)borate additive induces anion-derived interphases for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103858. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103858.
- [76] LIU X H, ZHAO J H, DONG H H, et al. Sodium difluoro(oxalato) borate additive-induced robust SEI and CEI layers enable dendrite-free and long-cycling sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(37): 2402310. DOI:10.1002/adfm.202402310.
- [77] YANG H, HWANG J, TONOUCHI Y, et al. Sodium difluorophosphate: Facile synthesis, structure, and electrochemical behavior as an additive for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 3637-3647.
- [78] LING Z H, ZHU J, CAO X X, et al. NaPO_2F_2 additive to regulate robust electrode/electrolyte interphases for high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Journal of Central South University*, 2024, 31(12): 4483-4496. DOI:10.1007/s11771-024-5835-9.
- [79] WEN Y L, GAO J K, XU L, et al. Enhanced interphase stability and longevity of sodium-ion pouch cells by compound additive engineering[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, 8(15): 11033-11041.
- [80] WANG Z Q, HOFMANN A. NaDFOB and FEC as electrolyte additives enabling improved cyclability of sodium metal batteries and sodium ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2025, 12(5): e202400597. DOI:10.1002/celec.202400597.
- [81] LIU Y M, GONG Y Q, CHEN K, et al. Long-life high-voltage sodium-ion batteries enabled by electrolytes with cooperative Na^+ -solvation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(39): 2403138. DOI:10.1002/adfm.202403138.
- [82] YAN G C, REEVES K, FOIX D, et al. A new electrolyte formulation for securing high temperature cycling and storage performances of Na-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(41): 1901431. DOI:10.1002/aenm.201901431.
- [83] HE X L, PENG J, LIN Q Y, et al. Sulfone-based flame-retardant electrolyte for high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 17(1): 45. DOI:10.1007/s40820-024-01546-7.
- [84] LIU Y M, ZHU L J, WANG E H, et al. Electrolyte engineering with tamed electrode interphases for high-voltage sodium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(15): 2310051. DOI: 10.1002/adma.202310051.
- [85] ESHETU G G, DIEMANT T, HEKMATFAR M, et al. Impact of the electrolyte salt anion on the solid electrolyte interphase formation in sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 327-340. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.10.040.
- [86] GAŠKO M, LEIBING C, FRIDOLIN PFEIFFER L, et al. Enhancing sodium-ion battery performance: The role of glyoxylic acetal-based electrolytes in solid electrolyte interphase formation and stability[J]. *ChemElectroChem*, 2025, 12(17): e202500162. DOI:10.1002/celec.202500162.
- [87] JIN Y, XU Y B, LE P M L, et al. Highly reversible sodium ion batteries enabled by stable electrolyte-electrode interphases[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(10): 3212-3220.
- [88] PATRA J, HUANG H T, XUE W J, et al. Moderately concentrated electrolyte improves solid-electrolyte interphase and sodium storage performance of hard carbon[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 146-154. DOI:10.1016/j.ensm.2018.04.022.
- [89] TAKADA K, YAMADA Y, WATANABE E, et al. Unusual passivation ability of superconcentrated electrolytes toward hard carbon negative electrodes in sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33802-33809.
- [90] XU H Y, LI C C, NI L, et al. Fluorinated sodium aluminate main conducting salt boosting sodium storage of hard carbon[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103445. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103445.
- [91] LI X, BAI Y, REN T, et al. Enhanced anion-coordination solvation structure in high-voltage electrolyte enables wide-temperature and fast-charging lithium metal batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(44): e03420. DOI:10.1002/aenm.202503420.
- [92] MAN Q Y, MU Y B, QIU Z J, 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. DOI:10.1002/aenm.202501818.
- [93] REN K F, DU Y F, GUO J X, et al. Multi-anion electrolyte modulates the interactions in solvation structure to construct

- robust lithium metal batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 104: 36-43. DOI:10.1016/j.jechem.2024.12.018.
- [94] WANG Q D, WANG J L, HERINGA J R, et al. High-entropy electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(8): 3796-3806.
- [95] YI R W, XU K, ZHAO W L, et al. Coordination topology design in anion-rich solvated electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64 (20): e202423439. DOI:10.1002/anie.202423439.
- [96] ZHANG D, DU Y F, JIANG F, et al. High-entropy solvation configurations toward practical fast-charging and safe lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(11): 5232-5242.
- [97] ZHAO J Z, YU F D, WANG H N, et al. An entropy-driven multi-anionic electrolyte for Li-ion batteries with high voltage stability and superior temperature adaptability[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(25): 7704-7716.
- [98] LUO Z H, DU Y F, JIANG Z J, et al. High-entropy inorganic solid electrolyte interphase enables thermally safe sodium-ion battery with deep sodium storage[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(46): 39946-39960.