储能XXXX

钠金属负极界面离子传输与沉积行为调控研究进展

李玉磊[1,3]，崔接武[2,3]，刘家琴[3,4]，吴玉程[1,2,3]
（[1]合肥理工学院新能源工程学院，安徽 合肥 238076；[2]合肥工业大学材料科学与工程学院，安徽 合肥 230009；[3]安徽省先进复合材料设计与加工工程研究中心，安徽 合肥 230050；[4]北京化工大学化学学院，北京 100029）

摘 要：钠金属负极因高理论容量（1166 mAh/g）、低氧化还原电位（−2.71 V *vs.* SHE)和资源丰度优势，被认为是构建高能量密度钠基电池的重要候选。然而，界面副反应、固态电解质界面（SEI）不稳定及枝晶生长导致活性钠持续损耗、库伦效率降低和安全风险增加，严重制约其实际应用。本文聚焦于钠负极/电解质界面处的多步动力学过程，系统梳理了Na^+在电解液中的迁移、溶剂化钠离子的脱溶剂化行为、Na^+在SEI膜内的扩散，以及随后的形核与沉积等关键步骤，深入阐明离子通量分布、界面电化学反应与沉积形貌之间的相互耦合关系。在此基础上，本文归纳了当前针对上述界面问题的多种调控策略，包括电解液工程（如溶剂化结构调控）、人工界面层构建、三维导电宿主设计以及亲钠位点修饰等，并详细分析了这些策略在提升离子传输动力学、稳定SEI结构完整性、降低钠成核能垒及有效抑制枝晶生长等方面的作用机制。最后，展望原位表征、多尺度模拟与机器学习在界面过程定量解析和钠金属电池理性设计中的应用前景。

关键词：钠金属负极；界面动力学；沉积行为；枝晶抑制调控策略
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0490
中图分类号：TQ 152　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-21

Research Progress on the Regulation of Interfacial Ion Transport and Deposition Behavior of Sodium Metal Anodes

LI Yulei[1,3], CUI Jiewu[2,3], LIU Jiaqin[3,4], WU Yucheng[1,2,3]
([1]School of New Energy Engineering, Hefei Institute of Technology, Hefei 238706, Anhui, China; [2]School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; [3]Design and Manufacture Engineering Research Center of Advanced Composites of Anhui Province, Hefei 230050, Anhui, China; [4]College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Sodium metal anodes, benefiting from high theoretical capacity (1166 mAh/g), low redox potential (−2.71 V *vs.* SHE), and natural abundance, are considered promising candidates for high-energy-density sodium-based batteries. However, interfacial side reactions, instability of the solid electrolyte interphase (SEI), and dendrite growth cause continuous loss of active sodium, reduced Coulombic efficiency, and increased safety risks, severely limiting practical applications. This review focuses on the multi-step kinetic processes

收稿日期：2026-06-09；修改稿日期：2026-08-24。
基金项目：中国博士后科学基金资助项目（2025M781083）；安徽省先进复合材料设计与加工工程中心开放课题（2407）；国家清洁能源材料与技术学科创新引智计划项目（111，B0108）。
第一作者：李玉磊（1989—），男，博士，助理研究员，研究方向为电化学储能材料与器件，E-mail：lyl@hfut.edu.cn；通信作者：刘家琴，教授，研究方向为新能源材料与器件，E-mail：jqliu@buct.edu.cn。
引用本文：李玉磊, 崔接武, 刘家琴, 等. 钠金属负极界面离子传输与沉积行为调控研究进展[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-21.
Citation：LI Yulei, CUI Jiewu, LIU Jiaqin, et al. Research Progress on the Regulation of Interfacial Ion Transport and Deposition Behavior of Sodium Metal Anodes[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-21.

at the sodium anode/electrolyte interface, systematically addressing Na^+ migration in the electrolyte, desolvation of solvated Na^+, Na^+ diffusion through the SEI, and subsequent nucleation and deposition. The coupling relationships among ion flux distribution, interfacial electrochemical reactions, and deposition morphology are clarified. On this basis, various regulation strategies targeting the above interfacial issues are summarized, including electrolyte engineering (e. g., solvation structure tuning), construction of artificial interfacial layers, design of three-dimensional conductive hosts, and modification with sodiophilic sites. Their mechanisms in enhancing ion transport kinetics, stabilizing SEI structural integrity, lowering the Na nucleation barrier, and effectively suppressing dendrite growth are analyzed in detail. Finally, perspectives are provided on the application of in situ characterization, multiscale simulation, and machine learning for quantitative analysis of interfacial processes and rational design of sodium metal batteries.

Keywords: sodium metal anode; interfacial kinetics; deposition behavior; regulation strategies for dendrite inhibition

循环经济与“双碳”目标驱动能源体系向可再生化与电气化加速演进，高比能、长寿命与高安全的电化学储能需求持续攀升[1-3]。然而，传统插层型电池体系在能量密度提升方面逐渐逼近材料与结构上限，面向电动交通、机器人等高功率/高比能场景，发展以金属负极为核心的下一代高比能电池体系成为重要方向[4-6]。钠金属负极凭借高理论容量（1166 mAh/g）、低还原电位（−2.71 V *vs.* SHE）、弱溶剂化效应及资源禀赋优势，且可与无钠正极耦合构建高比能体系，被认为是具备成本与规模化潜力的候选负极[7-9]。

然而，钠金属负极的应用仍存在诸多挑战（图1）[10-13]。钠金属的高化学活性使其与电解液在热力学上难以共存，在电极/电解液界面处，电解液不可避免地被还原分解，并形成固态电解质界面（SEI）。与理想“电子绝缘、离子导通、化学/力学稳定”的界面膜不同，实际SEI往往成分复杂且力学脆弱，循环中在体积变化与局部电流集中作用下不断破裂-再生，导致电解液持续消耗、极化上升与活性钠不可逆损失；同时，不均匀沉积诱发枝晶，带来短路与安全风险[14-16]。近年来，原位/工况表征逐步阐明了SEI在循环中的生成−破裂−再生与成分演化规律；同时，活性钠损失的定量分析方法不断完善，使界面副反应贡献得以更准确评估。从动力学视角看，钠沉积/剥离并非单一步骤，而是由界面多步过程串联控制：溶剂化Na^+在电场/浓度梯度驱动下迁移至SEI膜/电解液之间的界面、发生脱溶剂化与电荷转移、穿越SEI并在其中扩散，最终在集流体/宿主表面形核并生长为金属钠。其中，脱溶剂化步骤能垒最高，在低温下尤为显著；SEI膜内的离子扩散直接影响沉积形貌的均匀性；而成核过程则易因局部电流密度过高与界面亲和性不足而失稳，进而诱发枝晶生长[17]。任何一步的“通量失配”都可能导致局部离子耗尽与电场强化，触发空间电荷累积并加速枝晶形核（Sand行为/空间电荷模型）。因此，抑制枝晶与提升可逆性，本质上是实现离子通量、界面反应与沉积形貌在多尺度上的协同匹配。

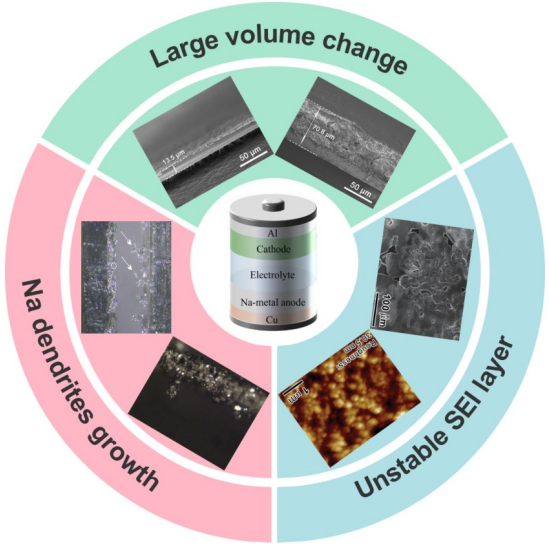


图1 金属钠负极所面临的主要挑战[9-12]

Fig. 1 Schematic of major challenges of metallic sodium anode

近年来，围绕钠金属负极界面失稳与枝晶问题，研究者从电解液调控、界面工程与结构设计等维度提出了多种策略：通过添加剂、（局部）高浓度/弱溶剂化体系及固态电解质重塑溶剂化结构与成膜路径[18-20]；通过人工SEI或合金/无机复合界面层提升界面力学与离子选择性[21-23]；通过三维导电骨架与亲钠位点降低局部电流密度并诱导均匀形核[24-26]。这些进展共同指向对界面离子行为与多步动力学过程的精准调控，但不同策略往往作用于不同限速环节，仍亟需以统一的动力学链条为线索加以系统梳理与对标比较。基于此，本文以“迁移—脱溶剂化—SEI内扩散—形核沉积”为主线，系统总结各步骤的关键影响因素与可调控参量，并将电解液工程、界面工程以及三维宿主/亲钠位点设计等策略映射到具体限速环节，形成“机理—参量—策略”的统一框架；最后讨论原位表征、多尺度模拟与机器学习融合带来的新机遇，为高安全长寿命钠金属电池的理性设计提供参考。

1 钠离子迁移行为与浓差极化抑制

根据Chazalviel提出的空间电荷模型[27]，金属/电解液界面附近的Na^+分布与通量由电场驱动的迁移与浓度梯度驱动的扩散共同决定。在高倍率充电过程中，钠金属负极附近Na^+被快速消耗，界面浓度可在Sand’s时间（τ_s）附近趋近于零；随后空间电荷积累导致局部电场强化，使Na沉积呈现尖端优先生长并诱发不稳定形貌甚至枝晶（Sand’s行为）[图2(a)~(b)][6, 28, 29]。因此，提高Na^+迁移能力、缓解浓差极化并延长τ_s，是稳定沉积与提升循环可逆性的关键。

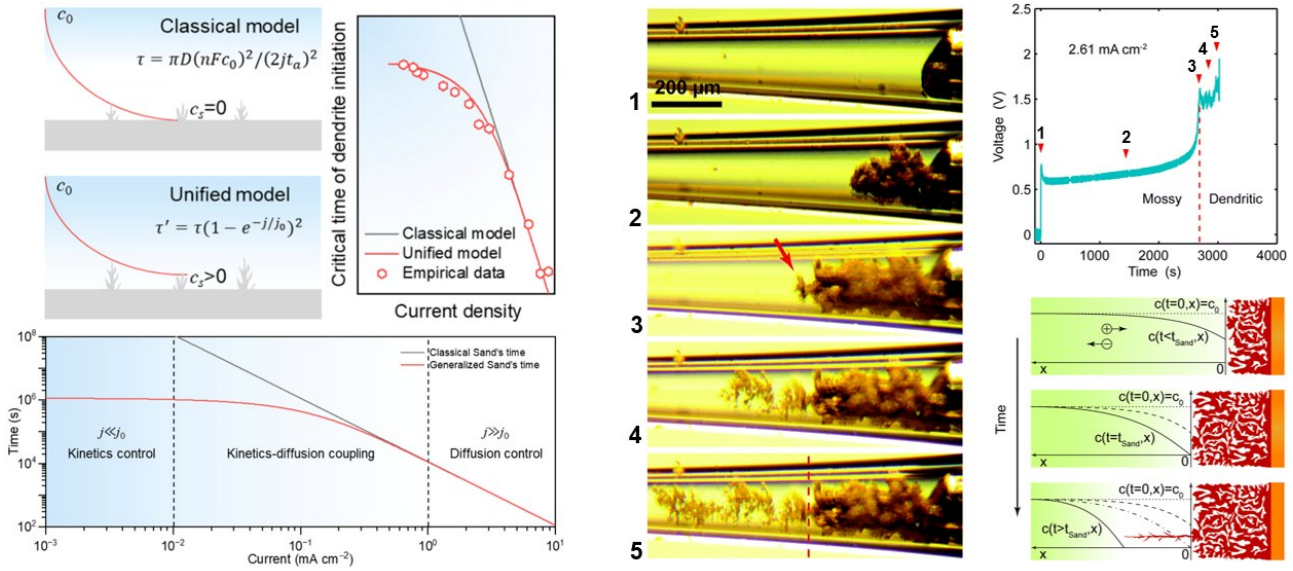


图2 (a) 金属枝晶形成机制和理论模型[30]；(b) 电沉积过程中枝晶生长的原位光学观察及浓差极化机制解析[31]

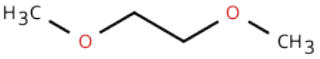
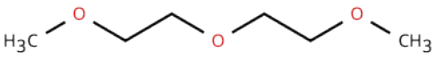
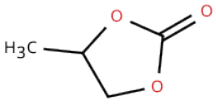
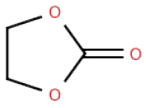
Fig. 2 (a) Theoretical models and mechanism of metal dendrite formation[30]; (b) in situ optical observations of dendrite growth during electrodeposition and mechanistic interpretation based on concentration polarization[31]

离子电导率σ与迁移数t_+是描述迁移过程的两个核心参数。σ表征电解液的离子传导能力，其表达式为：$\sigma = \sum n_i \mu_i Z_i e$（$n_i$为溶剂化自由离子数量，$Z_i$为离子种类$i$的价态，$e$为离子电荷，$\mu_i$为离子迁移率）[32-34]。由此可见，提高$\sigma$主要依赖于增加自由离子数量与提升迁移率；在近似条件下，μ_i与电解液黏度η及钠离子溶剂化半径r呈反比关系（$\mu_i \propto 1/\eta r$）[17]。n_i则与溶剂介电常数ε、盐浓度C及盐的晶格能/解离能力密切相关，高ε有利于盐解离，而高η会降低迁移率，二者之间存在内在权衡。链状酯类（如碳酸甲乙酯EMC、碳酸二乙酯DEC）与醚类溶剂（如乙二醇二甲醚DME、二乙二醇二甲醚DEGDME）介电常数ε较低，而环状酯类溶剂（如碳酸丙烯酯PC、碳酸乙烯酯EC)）介电常数ε较高，表明环状酯类溶剂相较于前两类溶剂具有更强的钠盐解离能力。然而，高介电常数溶

剂伴随较高粘度特性（表1）[35, 36]，单一溶剂体系难以同时满足高介电常数与低粘度的要求，制约着离子电导率的提升。因而，构建二元/三元混合溶剂体系以协同兼顾高ε与低η，是提升σ的常用思路。例如，Hofmann等[37]比较了多种PC基混合体系的电导率与黏度，显示不同共溶剂组合在“导电率—黏度—界面稳定性”之间存在显著差异，从而导致沉积/剥离可逆性表现不同。

表1 钠金属电池中常用电解液溶剂的基本物理化学性质

Table 1 Fundamental physicochemical properties of common electrolyte solvents for sodium metal batteries

Solvent	Structure	Molar weight	Dielectric constant	Viscosity / mPa·s
Diethyl carbonate (DEC)		118	2.8	0.75
Dimethyl carbonate (DMC)		90	3.1	0.6
1,2-Dimethoxyethane (DME)		90	6.9	0.46
diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME)		134	7.4	1.06
Propylene carbonate (PC)		102	66.1	2.53
Ethylene carbonate (EC)		88	89.8	1.99 (40℃)

除溶剂外，盐的晶格能与浓度同样显著影响σ。晶格能较低的钠盐更易解离，$NaPF_6$与NaFSI因晶格能较小，表现出更高电导率[38, 39]。在低盐浓度范围内，σ随C增加呈现先升后降趋势[40, 41]。例如，Hu等[42]通过TEP:$PhCF_3$（摩尔比6:3.5）的溶剂重组设计，开发出用于钠离子电池的高稳定性稀浓度电解液体系。对比考察了含有不同NaFSI浓度（0.16、0.32、0.45、0.6及0.85 M）的电解液离子电导率，研究结果表明添加0.6 M NaFSI的电解液体系表现出最高的电导率（30 °C时为6.5 mS/cm），主要原因在于盐浓度较低时，载流子浓度和溶剂化鞘层的自由离子数量增加，电导率提高[图3(a)]。而在高浓度电解液（C≥2 M）中，体系黏度上升、离子对/聚集体增多会抑制离子传输，导致σ下降[43]。为兼顾界面稳定与传输能力，引入惰性稀释剂构建局部高浓度电解液（LHCE）可在保留高浓度溶剂化结构的同时降低黏度、改善离子电导率[44, 45]。Cheng等[46]将全氟丁氧基甲烷MTE作为“惰性”稀释剂引入由NaFSI和DME构成的高浓度电解液体系中，获得局部高浓度电解液。引入MTE稀释剂，高浓度电解液中钠离子与阴离子的配位结构得以保留，钠离子电导率提升；同时MTE能够在金属钠表面发生分解，促进富含无机成分的SEI层形成，库伦效率提高[图3(b)]。

钠离子迁移数（$0<t_+<1$）是评估钠离子迁移行为的另一关键参数，其表达式为：$t_+=\mu_+/(\mu_++\mu_-)$，其中μ_+和μ_-分别为钠离子与阴离子的迁移率[47]。多数钠盐电解液中$t_+<0.5$，较低t_+易加剧浓差极化并导致电场局部聚集，从而诱发不均匀沉积与枝晶生长[48, 49]。提升t_+的策略主要包括：调控溶剂化结构以削弱Na^+-溶剂配位、降低脱溶剂化能垒[50]；以及利用静电作用或路易斯酸碱相互作用限制阴离子迁移，从而提高Na^+的有效迁移数[51, 52]。例如，二氟双草酸磷酸锂（LiDFBOP）添加剂可通过协同成膜与溶剂化调控提升界面稳定性并诱导钠均匀沉积[图3(c)][53]；Song等[51]设计了一种静电调控策略，通过对比聚氧乙烯醚基电解质（PEO-SPE）与聚氧乙烯醚复合氟化金属有机框架电解质（PEO-

FMOF）发现，引入氟化金属有机框架作为富电子模型可定向调控钠离子配位结构。理论与实验结果表明，材料表面丰富的富电子氟位点能够通过静电吸引作用促进钠盐解离，释放更多游离钠离子；同时借助静电排斥效应将阴离子推入钠离子的配位壳层，从而削弱钠离子与聚合物基体之间的配位作用，显著提升钠离子传输速率。在此优化的、富含阴离子的弱溶剂化结构基础上，体系形成了以无机相为主的高稳定固态电解质界面，从而显著提升了钠金属负极的界面稳定性[图3(d)]。

小结而言，σ决定整体传导能力，t_+影响浓差极化与通量均匀性；二者共同塑造界面Na^+通量分布并关联Sand’s失稳窗口，为后续脱溶剂化与沉积过程奠定动力学基础。

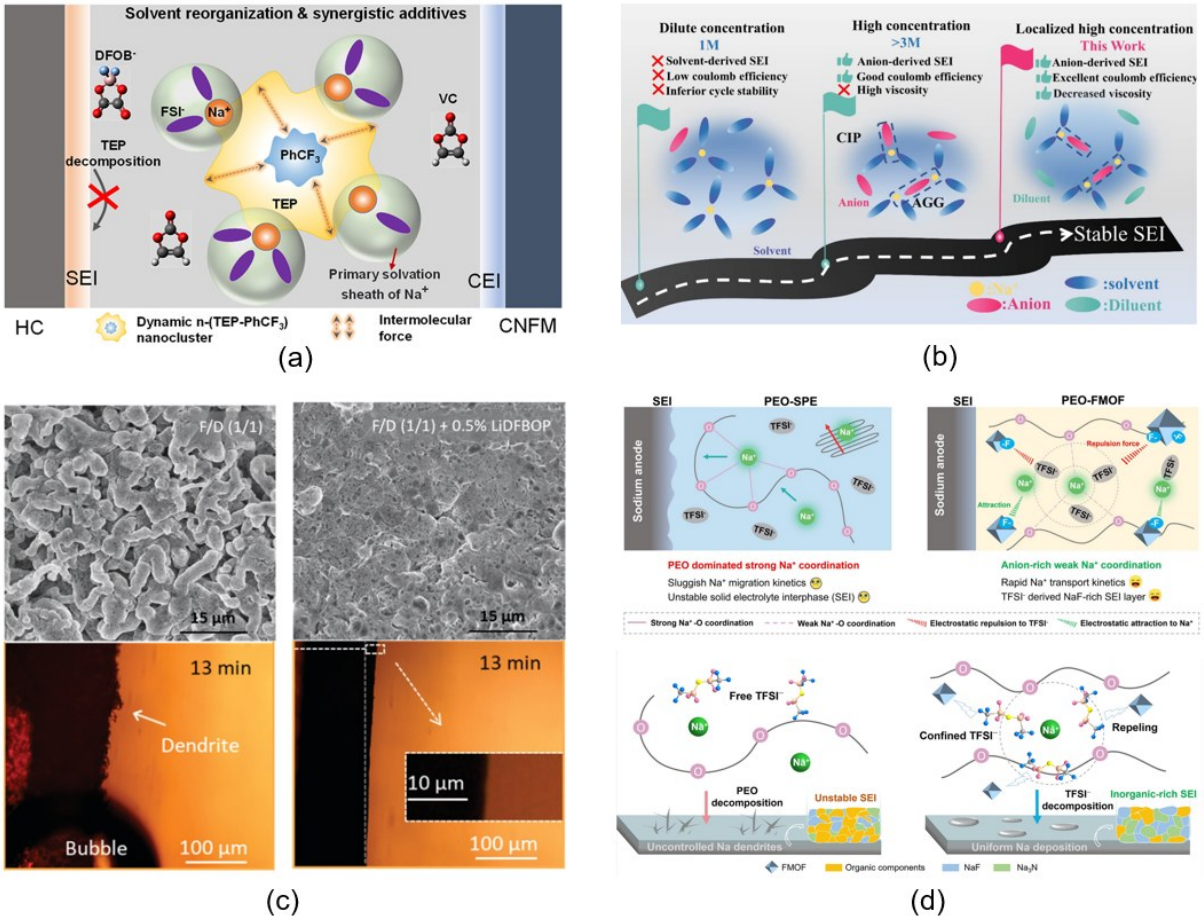


图3　电解液溶剂化结构调控及其对钠金属沉积行为的影响。(a) 溶剂重组与添加剂协同构筑策略示意图[43]；(b) 不同电解液中Na^+溶剂化构型及其对钠金属电池界面稳定性的影响[46]；(c) 钠在FEC/DEC（1:1）和FEC/DEC（1:1）+0.5%LiDFBOP电解液中的沉积形貌和原位光学观察[53]；(d) PEO-SPE和PEO-FMOF电解质中Na^+配位结构示意图[51]

Fig. 3　Regulation of electrolyte solvation structures and its effect on sodium metal deposition behaviors. (a) Schematic of solvent recombination and additive synergistic construction strategy[43]; (b) Diagram of the solvation configurations of Na^+ in different electrolytes and their impact on the sodium metal battery[46]; SEM images and in situ optical microscopy observations of evolution processes of Na plating in (c) FEC/DEC (1:1) and FEC/DEC (1:1) +0.5% LiDFBOP[53]; (d) Scheme diagrams of Na^+ coordination in PEO-SPE and PEO-FMOF[51]

2　钠离子脱溶剂化行为及能垒调控

当溶剂化钠离子迁移至SEI膜与电解液的界面时，溶剂化Na^+仍需在SEI/电解液界面发生脱溶剂化，才能进入SEI并继续向金属表面传输与沉积。由于需要打破Na^+-溶剂分子之间的配位相互作用，脱溶剂化通常具有较高动力学能垒，且常与界面电荷转移过程耦合，因此被认为是跨界面传输的关键限速步骤之一[17, 54]。降低脱溶剂化能垒、提升界面电荷转移动力学，是提升钠金属负极沉积/剥离可

逆性与倍率性能的重要途径。

为定量描述脱溶剂化过程的能量壁垒，引入钠离子与溶剂的结合能及脱溶剂化活化能作为关键参数。较低的Na^+-溶剂结合能表明二者相互作用弱，钠离子溶剂化层中的溶剂分子易于在SEI膜界面处脱附，脱溶剂化能垒较低。该过程的活化能可通过电化学阻抗谱EIS解析，并依据阿伦尼乌斯Arrhenius公式进行计算[55, 56]：

$$k = \frac{T}{R_{ct}} = A exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

其中，k、A、R和T分别表示速率常数、指前因子、标准气体常数和绝对温度，R_{ct}为电荷转移阻抗，E_a为脱溶剂化过程所需克服的能垒。据此计算所得出的E_a值越小，表明其脱溶剂化能力越强。

脱溶剂化能力与钠离子的溶剂配位环境密切相关，如图4(a)所示，其本质由第一溶剂化鞘层的配位强度与结构所决定。在常规电解液中，高介电常数溶剂所含极性官能团（如羰基、醚键）对钠离子具有强亲和性，此类溶剂与钠离子配位易占据其第一溶剂化层的主体空间，易占据其第一溶剂化层，导致在高电流密度下出现更高的脱溶剂化能垒与显著极化[57]。该过程可用离子—偶极相互作用进行定性描述[17]：

$$U_{ion-dipole} = -\frac{z_e \mu cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

其中，U、z_e和ε_0分别代表静电相互作用能、离子电荷量与介电常数，μ为溶剂分子偶极矩，r表示钠离子与偶极中心的距离，θ为偶极矩方向与钠离子-偶极中心连线的夹角。由此可知，降低溶剂偶极矩μ或增大离子与偶极中心间距r，均有助于削弱Na^+-溶剂相互作用，降低钠离子的脱溶剂化能垒。

基于上述认识，降低脱溶剂化能垒的策略通常围绕“弱化Na^+-溶剂配位、提高阴离子参与度、重构溶剂化结构”展开。其一，选择偶极矩较小、配位能力较弱的溶剂可减弱偶极效应。Tian等[39]计算表明，环状酯类（EC：μ=4.9 D；PC：μ=5.36 D）偶极矩较大，与Na^+作用更强，脱溶剂化能垒增加；与之相比，链状酯类（DMC：μ=1.18 D；DEC：μ = 1.07 D）溶剂因分子构型对称，偶极矩小，其与钠离子结合作用较弱，有利于降低脱溶剂化能垒。其二，引入氟化溶剂也是削弱溶剂配位强度的有效途径。氟原子的强电负性与弱极化特征可降低相邻含氧官能团的电子密度，并可能增大有效配位距离，从而促进脱溶剂化[58, 59]。Barik等[60]结合分子动力学与密度泛函理论计算指出，氟化能够降低溶剂化强度，并驱动溶剂化结构向阴离子参与度更高的模式转变；高氟化度氟化二乙醚甚至可形成类似高浓度电解液中的簇状溶剂化结构，从而有利于Na^+脱溶剂化并提升还原稳定性[图4(b)]。其三，弱溶剂化电解液体系因“溶剂−碱金属离子”相互作用较弱而受到关注。该类体系可在不显著提高盐浓度的情况下促进阴离子进入第一溶剂化层，形成接触离子对（CIPs）与聚集体（AGGs），从而降低脱溶剂化能垒并改善界面动力学[图4(c)][61, 62]。例如，在钠金属电池中引入四氢呋喃THF[63]或2-甲基四氢呋喃Me-THF[64]等弱溶剂化共溶剂可减弱Na^+溶剂化作用并促进脱溶剂化过程；进一步对弱溶剂化溶剂进行氟化不仅可降低溶剂化强度与脱溶剂化能垒，还可拓宽电解液电压窗口，推动其在钠金属体系中的应用[65, 66]。Wang等[67]提出的三元弱溶剂化低盐浓度电解液通过弱极性溶剂乙氧基五氟环三磷腈PFPN实现阴阳离子协同溶剂化调控：PFPN可削弱Na^+-PC相互作用，促进Na^+脱溶剂化并提高电导率，同时减弱PC与ClO_4^-之间的作用、抑制PC分解，并稳定溶剂结构，从而提升界面稳定性与循环性能[图4(d)]。

脱溶剂化能垒高度依赖第一溶剂化鞘层结构与配位强度；通过低偶极/氟化/弱溶剂化与阴离子参与度提升等策略，可有效加速界面脱溶剂化与电荷转移动力学。脱溶剂化完成后，Na^+进入SEI内部，其后续传输将进一步受SEI的组分、结构与离子扩散性质所支配，因此下一节将聚焦Na^+在SEI膜内的扩散行为及其调控策略。

3 SEI膜内钠离子扩散

当脱溶剂化钠离子穿越SEI膜时，需克服较高能量壁垒，其扩散动力学将对钠金属的沉积形貌产生重要影响。在理想情况下，成分均匀、扩散能垒较低的SEI膜可引导钠离子通量均匀分布，并促进其横向扩散，从而实现钠金属均匀沉积并形成致密结构[68]。然而，常规电解液倾向于生成富含有机物成分的SEI膜，此SEI膜存在化学稳定性不足、机械强度脆弱、厚度较大，导致钠离子在SEI膜中扩散能垒较高、界面阻抗大，动力学迟缓。在此情况

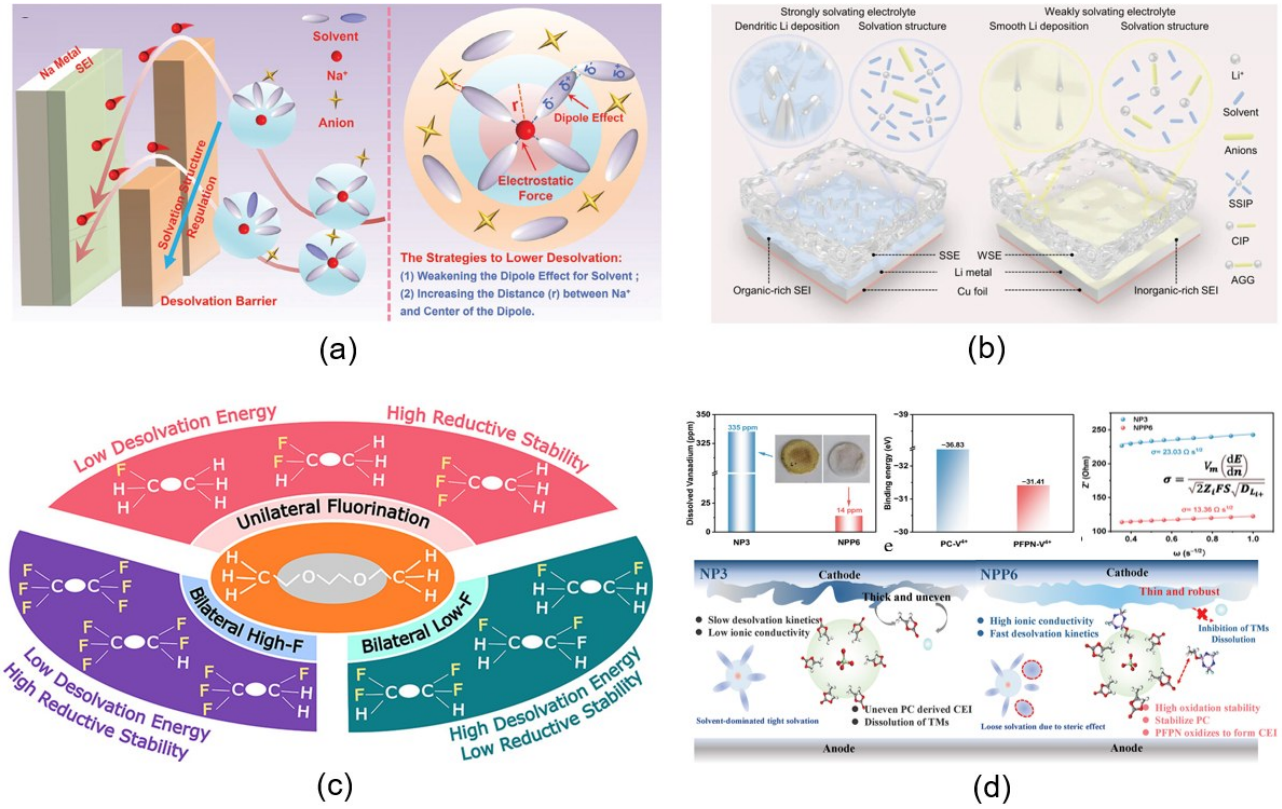


图4　(a) Na^+脱溶剂化过程及降低溶剂化强度的策略[57]；(b) 氟化驱动的醚类溶剂溶剂化结构调控及性能优化机制[60]；(c) 强溶剂化与弱溶剂化电解液的作用机制对比[61]；(d) 阴/阳离子协同溶剂化调控三元低浓度电解液及其对钠离子电池性能的影响[67]

Fig. 4　(a) Illustration of Na^+ desolvation process and the strategies to reduce desolvation[57]; (b) Tailoring properties of ether-based solvents through fluorination-driven solvation regulation[60]; (c) Schematic of the mechanisms between strongly and weakly solvating electrolyte[61]; (d) Anion/cation solvation engineering for a ternary low-concentration electrolyte toward optimization of sodium-ion batteries[67]

下，钠离子纵向沉积速率超过横向扩散速率，引发局部沉积集中，最终导致枝晶生长[69]。因此，优化SEI膜组分、降低钠离子扩散能垒，对提升钠金属负极界面动力学行为具有同等重要意义。提升钠离子在SEI层中扩散速率的策略主要包括电解液调控和人工界面层构建。

电解液调控：在低浓度电解液体系（1 M）中，较高的溶剂/阴离子比例致使第一溶剂化鞘层主要由溶剂分子占据，并形成溶剂-分离离子对（SSIPs）[70-73]。此类电解液与钠金属表面接触时，溶剂分子最低未占分子轨道（LUMO）能级较低，溶剂化钠离子优先被还原，形成以有机物成分（如RONa、$ROCO_2Na$和RCOONa）为的SEI膜[图5(a)][15, 74]。尽管此类SEI膜中的疏松多孔结构有利于离子迁移，但机械强度不足，难以有效抑制循环过程中钠金属负极的体积变化与枝晶生长。其次，富含有机成分的SEI膜离子电阻率较高、离子扩散迟缓、通量分布不均，进而加剧钠金属不均匀沉积行为[图5(b)][75]。与之相比，富含无机物成分（如Na_2O、Na_2S、Na_2CO_3和NaF）的SEI膜更有利于稳定钠金属负极[21, 76]。一方面，无机成分可提供较低的离子迁移能垒，促进离子快速传输与均匀扩散，改善钠金属沉积形貌并减少枝晶形成；另一方面，无机成分较高的机械强度有助于缓解体积变化并抑制枝晶生长。因此，通过电解液设计促进形成以富含无机相为主的稳定SEI膜，是提升钠金属电池循环稳定性与能量密度的关键途径。目前电解液调控的主要方法包括构建（局部）高浓度电解液和引入功能性添加剂[图6(a)][17]。（局部）高浓度电解液所用稀释剂依据分子间作用与溶剂化调控能力分为惰性稀释剂与功能性稀释剂，二者调控溶剂化结构与界面化学的机制存在差异。以全氟丁氧基甲烷

（MTE）为代表的惰性稀释剂，分子配位能力极弱，几乎不进入Na^+第一溶剂化鞘层，仅靠低黏度特性稀释高浓盐基体、降低电解液整体黏度以提升离子传导效率，核心作用是完整保留高浓度电解液CIP/AGG聚集体溶剂化结构；与之相比，2，2，2-三氟乙基甲基碳酸酯（FEMC）属于功能性稀释剂，分子间可与主溶剂通过偶极-偶极相互作用，主动重塑溶剂化网络结构，驱动更多FSI^-阴离子嵌入Na^+第一配位层，同步弱化Na^+-溶剂结合强度、降低脱溶剂化能垒。Meng等[77]将2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯FEMC作为功能稀释剂添加至碳酸乙烯酯EC电解液中，构建出一种新型局部高浓度电解液体系。其中，FEMC与EC间的偶极-偶极相互作用诱导氟原子电子向FEMC中羰基方向极化，从而增强FEMC的配位能力。该溶剂化结构在保持阴离子高度参与的同时，借助FEMC强化配位作用，显著提升了离子迁移动力学，并形成富含无机成分（NaF/Na_xPO_y）的稳定SEI膜，进而有效缓解了电池界面浓度极化现象[图6(b)]。You等[78]以1,3,6-己三甲腈HTCN为电解液添加剂，替代传统不溶性硝酸盐，构建出稳定且均匀的固态电解质界面层。HTCN可在钠金属负极表面生成具有高电导率的Na_3N，加速钠离子传输并提供高通量成核位点；分子动力学模拟阐明了HTCN可优化电解液溶剂化结构；原位光学显微镜观察表明，所形成的SEI膜稳定且致密，可有效抑制钠枝晶的无序生长[图6(c)]。

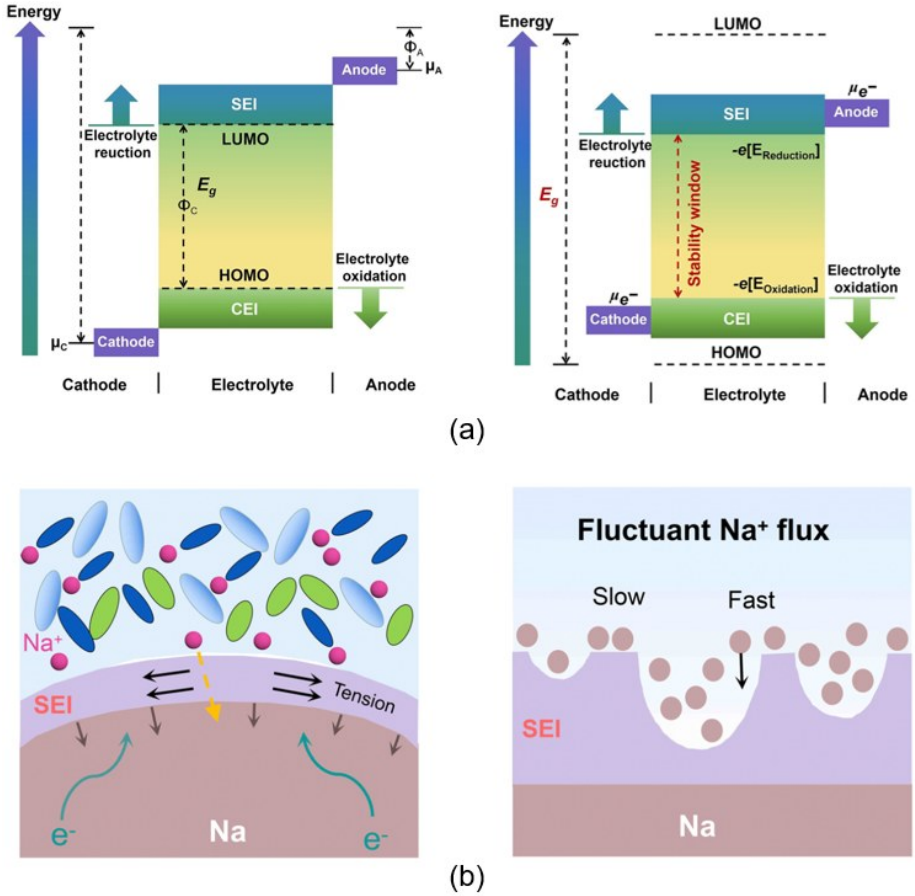


图5 (a) 开路状态下钠金属负极化学势与电解液热力学稳定窗口（左）以及Na^+溶剂化后电解液HOMO/LUMO能级的变化（右）[15];(b) Na+穿越SEI膜过程中产生的界面应力(左)及Na+在非均匀SEI膜表面的非均匀沉积行为(右)[75]

Fig. 5 (a) Chemical potential of the Na anode and the thermodynamic stability window of the electrolyte at open circuit voltage (left), and the changes of the HOMO/LUMO energy levels of the electrolyte after Na^+ solvation (right)[15]; (b) The interfacial stress generated during Na^+ migration through the SEI layer (left), and the non-uniform Na^+ deposition on an uneven SEI layer (right)[75]

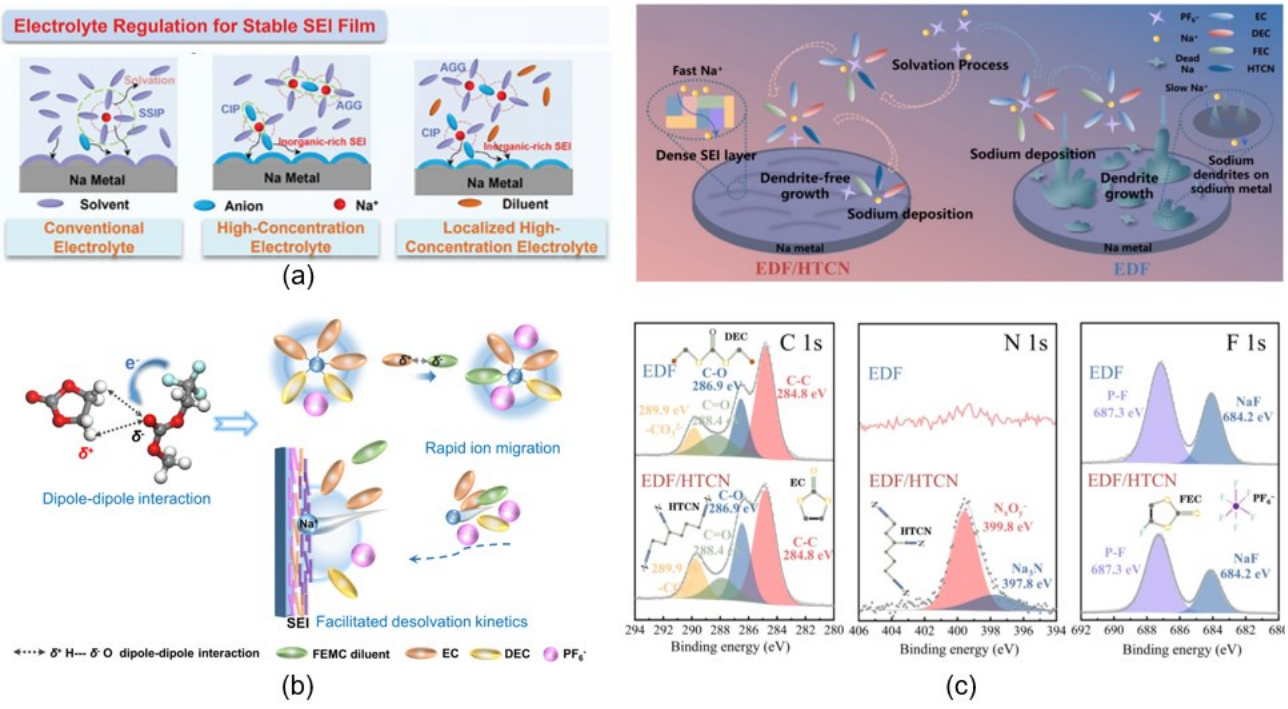


图6 (a) 通过电解液调控构建稳定SEI膜的机制[17]；(b) 具有快速Na^+传输动力学的局部高浓度电解质（LHCE）设计[77]；(c) 电解液添加剂调控溶剂化过程、抑制钠枝晶形成的机及相应XPS表征结果[78]

Fig. 6 Electrolyte regulation for stable SEI film[17]; Design principle for the novel LHCE with rapid Na^+ transport kinetics[77]; Schematic of electrolyte additives in regulating the solvation process and sodium dendrites, along with corresponding the XPS spectra of the additive[78]

人工界面层：除电解液调控外，在钠金属负极与电解液之间预先构筑稳定的人工界面层也是优化SEI膜性能的有效策略[图7(a)]。近年来，为适配钠金属电池的应用需求，已开发出包括无机、有机及无机-有机复合材料等的多种人工界面层[15, 21, 79]。此类界面层的构建旨在最大限度阻止高活性钠金属与电解液的直接接触及副反应，提高器件库仑效率。通过材料组分和结构设计，人工界面层可实现成分与形貌的精准调控，兼具均匀快速的离子传输通道、良好的机械强度及界面稳定性，从而引导钠离子均匀沉积、有效抑制枝晶生长。陈等[80]提出了一种界面防护策略，在钠金属表面修饰碘化钠（NaI）颗粒构筑人工界面层。该界面层具备较低的钠离子扩散势垒，电化学反应动力学优异，可促进金属钠均匀沉积，兼具高杨氏模量，可有效缓解钠金属的体积膨胀，增强循环稳定性。因而，在0.5 mA/cm^2、1.0 mAh/cm^2条件下，经NaI改性的对称电池循环寿命大幅提升。Guo等[81]采用TiF_4前驱体在钠金属表面构建NaF/TiF_3异质人工界面保护层。通过TiF_4与活性钠金属的持续原位反应，在钠表面直接形成了均匀致密、机械强度高的SEI膜。相较于其他金属氟化物，富氟TiF_4可显著提升负极电化学性能。此外，TiF_4与钠反应生成的TiF_3/NaF异质结构体系中，具有良好亲钠性的TiF_3可确保钠稳定沉积/剥离，同时SEI层中的NaF则能有效促进Na^+扩散并抑制钠枝晶生长[图7(b)]。Xie等[82]将钠金属负极置于含有$AgClO_4$的有机溶剂中，利用原位置换反应（$Na+AgClO_4 \rightarrow Ag+NaClO_4$），在钠表面构建包含$NaClO_4$与Ag颗粒复合组成的人工界面层。通过调控浸泡时间和热处理工艺可实现界面层厚度以及与金属钠之间结合稳定性的可控调节。位于界面层底部、富含Ag的亲钠层可显著降低钠成核过电位，引导钠均匀沉积。同时，由于Ag电极电位更高（0.7991 V *vs.* SHE），中上部的Ag与底部Na之间形成的本征内建电场可加速沉积过程中Na^+在界面层内的迁移，从而提升界面传输动力学，并有效降低电池极化[图7(c)]。

总而言之，SEI膜组分结构与离子传输性能对沉积形貌具有决定性影响。理想SEI膜应具备低离子扩散势垒、高机械强度及均匀组分，以实现钠离

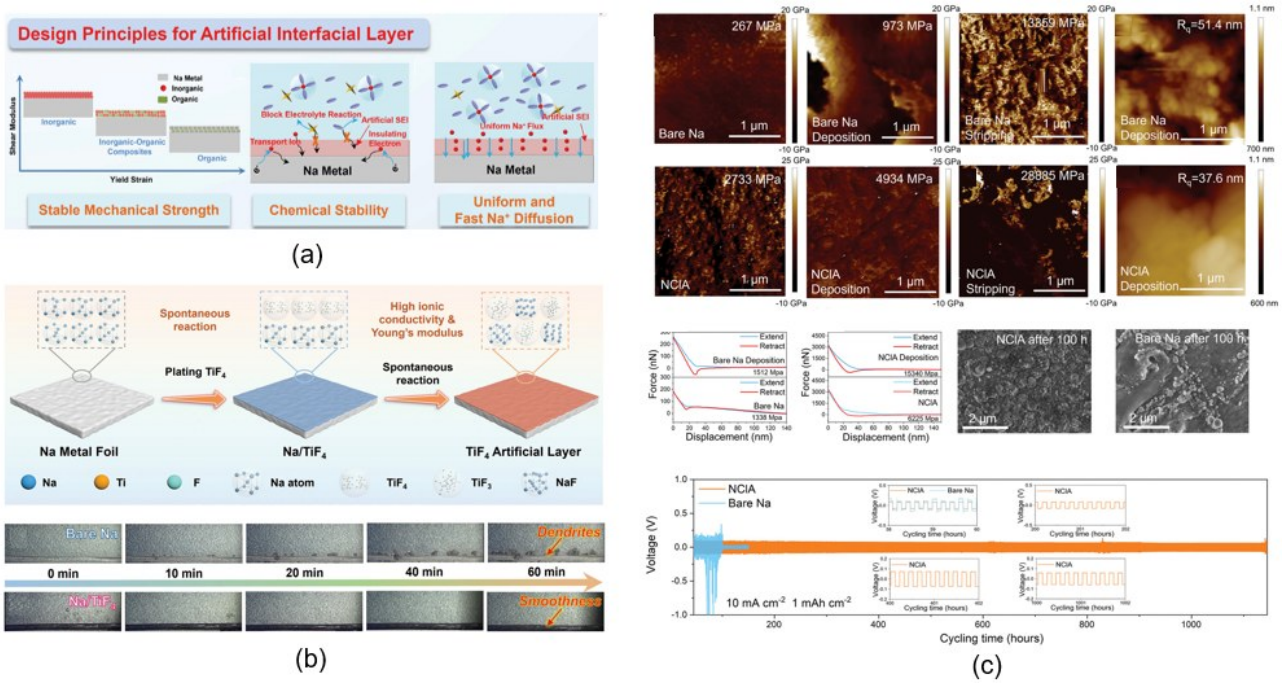


图7 (a) 人工界面层的设计原则与构筑策略[17]；(b) Na/TiF_4电极制备过程示意图以及Na金属和Na/TiF_4沉积过程的原位光学形貌[81]；(c) 纯钠、$NaClO_4$/Ag（NCIA）复合修饰的电极在对称电池循环后的微观形貌与SEI特性，以及对称电池电化学性能[82]

Fig. 7 (a) design artificial interfacial layer[17]; (b) Schematic image showing the synthesis process of Na/TiF_4 electrode, and in-situ optical microscopy observation of the plating process for bare Na metal and Na/TiF_4 metal[81]; (c) Micromorphology and SEI properties of pure Na, NCIA and that of them as electrodes in symmetric cell and electrochemical performances[82]

子均匀传输与致密沉积；传统电解液形成的SEI膜则因富含有机组分、阻抗大、动力学缓慢，导致局部沉积集中与枝晶形成。为此，本节梳理了两类界面优化策略：一是通过电解液工程（如构建局部高浓度体系或引入功能添加剂）调控溶剂化结构，促进形成富含无机相、高离子导的稳定SEI膜；二是在负极表面预先构筑具有梯度组分与高模量的人工界面层，实现离子通量调控与机械抑制枝晶。

4 钠形核与沉积行为

脱溶剂化钠离子穿过SEI膜后，在集流体上获得电子进行形核、生长及沉积（$Na^+ + e^- = Na$），此动力学过程的关键在于形核行为[75]。通过解析钠离子形核及沉积影响因素，探讨钠沉积过程中离子/电子传输、界面传输动力学等关键要素，对设计高循环稳定性的钠金属负极复合材料具有重要意义。

作为放电过程中钠金属初始成核及后续生长的唯一载体，集流体的结构与特性显著调控沉积均匀性与可逆性。其表面诱导的钠金属均匀成核与致密生长，是减少活性钠损耗、提升循环稳定性的先决条件。恒流电沉积曲线[图8(a)]呈现了充电过程中集流体的电位变化：为克服集流体初始成核能垒，较高的成核过电势导致在充电曲线起始处形成“凹陷”[83]。当Na^+穿透SEI并从集流体获得电子后，在集流体表面被还原形成“核”。钠金属成核过程需要高过电势以克服能垒，导致形成孤立的钠颗粒和不均匀的钠生长，进而引发枝晶和“死钠”形成。由于集流体作为成核表面并提供成核位点，此时钠金属沉积属于异质成核。半径为R的晶核发生异质成核时，其吉布斯自由能变[图8(a)内插图]可用球冠状沉积物的体自由能与表面自由能描述：$\Delta G_{nucleation} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \gamma_{NE}$（$\Delta G_v$为体自由能，$\gamma_{NE}$为晶核与电解液之间界面能）[84]。此外，假设成核是由外加电场驱动的，则吉布斯自由能可表述为：$\Delta G_{nucleation} = -\frac{4}{3}\pi R^3 (\Delta G_v + \frac{F\eta_n}{V_m} + 4\pi R^2 \gamma_{NE}))$（，其中F、$\eta_n$和$V_m$分别为法拉第常数、过电势和钠的摩尔体积[85]。晶核需达到热力学稳定的最小半

径（临界核半径R_{crit}：即晶胚可进入后续生长阶段的最小尺寸）方可获得足够的成核驱动力。可通过$\partial\Delta G_{nucleation}/\partial R=0$计算得出：$R_{crit}=\frac{2\gamma_{NE}V_m}{F|\eta_n|}$，由此证明了临界尺寸与过电位、表面能的关系[86, 87]。当成核过电势升高时，临界核半径R_{crit}在热力学上减小。高η_n值虽加速成核但延缓离子扩散，导致局部离子耗尽和尖端优先沉积（即枝晶）。因此，需降低成核过电势以缩小成核与生长过程的能垒差异，从而有利于实现钠金属均匀沉积并抑制枝晶生长。

根据Barton等电化学沉积过程中成核过电位满足：$\eta=\frac{i}{i_0}\frac{RT}{F}+\frac{irRT}{DcF^2}+\frac{2\gamma_{NE}V_m}{Fr}$（$i$和$i_0$分别为电流密度和交换电流密度，$D$为离子扩散系数，$c$为离子扩散浓度，R为气体常数，$r$为成核尖端半径，F为法拉第常数，$T$为温度），由此可知，表面能$\gamma_{NE}$也是影响成核过电位的关键因素。可通过接触角评估表面能：$cos\theta=\frac{\gamma_{SE}-\gamma_{NS}}{\gamma_{NE}}$[图8(b)~-(c)][88, 89]，其中，$\gamma_{SE}$和$\gamma_{NS}$分别为电解液/基底和晶核/基底的界面能。当接触角较小时，表明基体能够与钠形成强结合，基底具有良好润湿性。反之，低表面能的基体表现出明显疏钠行为。若基体与钠能够自发反应或具有强吸附作用[图8(d)]，则：$cos\theta_R=\frac{\gamma_{SE}-(\gamma_{NS}+\Delta G_R)}{\gamma_{NE}}$，其中，$\theta_R$为反应或吸附后的接触角，$\Delta G_R$为反应后的自由能或吸附能[90]。当$\Delta G_R$越负时，其接触角越小，表明基体润湿性越好，成核过电位越低。因此，通过调整基体界面特性以增加其亲钠性并降低成核电位，可以促使钠均匀沉积，消减钠枝晶生长。此外，电流密度i对成核过电位也具有重要影响。根据“空间电荷模型”理论，当时间到达Sand’s时间$\tau_s=\pi D(\frac{Ce}{2Jt})^2$（$D$为电极离子扩散系数，$C$为阳离子浓度，$J$为电流密度，$t$为阴离子迁移数，$e$为电荷）时，钠金属负极附近$Na^+$浓度降至0，随后大量$Na^+$在短时间内被吸附或沉积到金属表面，标志枝晶开始形成[91]。由此可知，降低电流密度可以延长枝晶开始生长时间。此外，存在临界电流密度（J_{lim}）[92]。根据正负极之间的距离（L）差异，$J_{lim}=\frac{2eCD}{tL}$，当$J>J_{lim}$时，钠金属周围Na^+浓度趋向0，时间达到τ_s时，由于短时间内Na^+过度聚集，导致钠枝晶开始生长；当$J<J_{lim}$时，金属负极附近Na^+浓度变化较小，不会形成钠枝晶，表明当施加电流密度越小时，钠枝晶形成概率越低。综上所述，通过提高集流体润湿性，降低成核过电势，以及延长Sand’s时间，可以促使钠均匀沉积，消减钠枝晶生长。

根据上述分析可知，界面润湿性和电流密度是影响钠在集流体上成核、生长的两大主要因素。目前调控钠在集流体上形核、沉积行为的策略主要包括：（1）三维载体结构设计—通过构建多孔导电基体扩大沉积界面[93, 94]；（2）界面亲钠位点修饰—利用合金化或官能团调控表面能[95, 96]。

三维载体结构设计：三维骨架具有高比表面积，可以有效降低电极表面的局部电流密度，均匀钠离子扩散通量、成核以及沉积，从而抑制钠枝晶生长。同时，相互连通的三维多孔结构机械强度高等，可以为钠提供容纳空间，限制钠的沉积行为，缓解钠在充放电过程中的体积效应，增强SEI膜稳定性，提高循环稳定性[97, 98]。基于上述优势，三维载体材料已被用作均匀钠形核的“明星”材料。Xiao等[99]采用新型氧化辅助等离子体策略制备出高氟含量（14.38 at%）的碳纳米管，进而与纳米纤维素纤维交替组装获得具有导电/介电特性的复合纸（CFN-CP）[图9(a)]。实验和DFT计算表明，氟原子掺杂提高了SEI膜中NaF无机层含量，增强了界面稳定性；周期性的导电/介电网络使非均匀的电场重新分布，延长Sand’s时间，实现钠“自下而上”沉积。此独特的结构设计可显著降低钠负极成核过电位（7 mV），在3 mA/cm^2、1 mAh/cm^{2}条件下稳定循环300圈后库伦效率仍可保持99.5%，在1 mA/cm^2、1 mAh/cm^{2}条件下稳定循环2100 h后仍呈现较低电压滞后（16 mV）。本课题组通过“导电骨架+亲锂改性”策略抑制锂金属负极枝晶生长和体积膨胀，发展了一种3D Ag@TiO_2有序纳米复合阵列（Ag@TNTA）集流体。通过SEM技术观察锂金属在Ag@TNTA集流体中沉积/剥离行为可知，低曲率阵列结构能够提供快速电子/离子传输通道并有效地降低局部电流密度、适应充放电过程中的体积变化，从而确保钠的稳定、快速、均匀地沉积/剥离；弥散修饰的亲钠性Ag颗粒不仅可以提高电极材料的电子电导，而且作为异质成核位点可以显著降低成核势垒，诱导钠均匀成

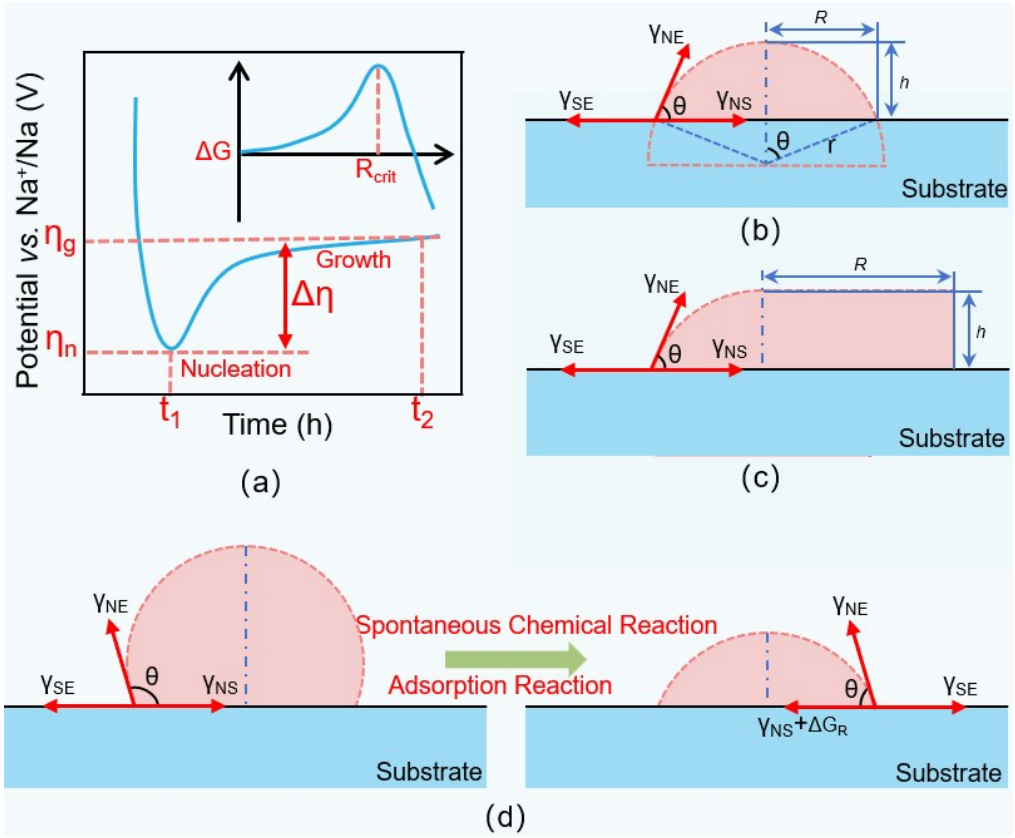


图 8　钠形核机制及界面润湿性调控[83, 88-90]：(a) 钠沉积过程中的电压-时间曲线；(b) 球冠状形核模型，(c) 单原子形核模型；(d) 基体与 Na 发生自发化学反应或吸附作用后对界面润湿性的影响

Fig. 8　Schematic of Na nucleation mechanism and interface wettability regulation[83, 88-90]: (a) voltage-time profile during Na deposition; (b) cap-shaped nucleation model, (c) single-atom nucleation model, and (d) effect of spontaneous chemical/adsorption reactions between the substrate and Na on interface wettability

核并抑制钠枝晶生长。因此，基于 Ag@TNTA 集流体的钠金属负极表现出优异电化学性能[100]。进一步，以 Ag@TNTA 复合阵列为基础，采用氢化改性在 TiO_2 晶格中引入氧空位缺陷（TiO_{2-x}），大幅提升氢化 TiO_2 纳米管阵列导电性，增强了电荷转移，优化电子/离子传输路径的时空匹配性，促进钠金属负极的高效利用。此外，TiO_2/Ag 固有的亲钠特性，可以引导纳米阵列内钠均匀成核生长。理论计算结合实验结果表明 Ag@TiO_{2-x} 宿主可以引导钠金属均匀沉积，抑制钠枝晶生长，稳定固－液界面[图 9(b)][101]。

界面亲钠位点修饰：界面亲钠性可分为热力学与动力学亲钠性，二者调控钠沉积行为的机制存在区别。热力学亲钠性由基底与金属钠间自发化学作用（合金化、强吸附、还原反应）驱动，能够降低钠异质成核吉布斯自由能势垒，削减成核过电位。例如，Ag 可与 Na 原位生成 Na_xAg 合金，缩小临界成核半径，从热力学层面降低成核势垒差异，实现全域同步形核；SnO_2 等可与钠发生还原反应析出金属相，凭借强固液界面亲和力削弱疏钠效应，抑制粗大孤立晶核与死钠产生。动力学亲钠性，主要通过晶格缺陷、异质掺杂、多孔孔道优化界面离子输运能力，均衡局部离子通量，间接实现均匀沉积。例如，含有氧空位的 TiO_2，氧空位提升骨架电子电导，缩短 Na^+ 传输路径并均化界面电场，依靠优化离子迁移动力学抑制尖端择优沉积。通过两类亲钠机制可协同耦合实现无枝晶稳定沉积。据此，针对疏钠集流体表面可定向引入热力学亲钠种子或动力学缺陷位点，协同改善基底钠润湿性、抑制枝晶生长。研究策略主要包括亲钠种子材料引入、功能基团修饰及异质原子掺杂。Liu 等[102]采用直墨书写 3D 打印成型技术构建获得 3D 分层多孔亲钠 Nb_2CT_x/还原氧化石墨烯（Nb_2CT_x/rGO）气凝胶作为钠金属载体[图 9(c)]。3D Nb_2CT_x/rGO 气凝胶比

表面积大，可有效降低电流密度，并提供丰富的成核位点；分级多孔结构促进电解液渗透；此外，多孔结构可有效地提高离子扩散系数，缓解电极体积膨胀，提高稳定性；亲钠Nb_2CT_x MXene纳米片可降低成核能垒，均匀钠沉积，同时有助于形成坚固稳健SEI膜，抑制钠枝晶生长。Huang等[103]以铜箔为基底，自组装获得分级Cu_2S纳米线阵列（Cu_2S NWs@Cu）三维亲钠集流体，其在钠沉积初始活化后原位构筑了混合离子-电子传导骨架（MIECS）。该骨架中Na_2S/Cu展现良好亲钠性，降低钠成核能垒、均匀钠沉积，同时其较强的界面结合力可有效抑制钠“自下而上”溶解及“死钠”产生；MIECS中离子导体Na_2S与电子导体Cu形成连续相，同步构建了钠离子与电子的高效协同输运网络；分级纳米线结构拓展了电化学活性面积，可显著降低并均匀化局部电流密度，丰富形核位点。因此该体系在高电流密度、高面容量下呈现出优异的循环可逆性[图9(d)]。其他金属基化合物（如SnO_2[104]、MgF_2[105]等）在钠沉积过程中通过氧化还原反应与钠自发作用生成合金及其他产物，同样具备降低钠成核势垒、稳定钠沉积行为的特性。功能基团（如羰基—C=O、醚键C—O—C）及杂原子（氮N、磷P）可通过强吸附作用提升基底与Na^+的结合能，增强对钠的浸润性与亲和力，同时降低成核能垒[106, 107]。因此，优化集流体结构与特性可以调节钠沉积时局部电流密度、成核过电势，并对后续钠反复沉积/剥离行为存在关键调控作用。对于3D多孔框架，钠在开放孔隙处成核，当晶核逐渐生长，其边界以能量最小化沉积，最终在多孔结构中实现均匀沉积。3D多孔框架中高离子电导率可显著降低钠离子成核能垒，而高电子电导率保证了电流密度的良好分散，有利于界面钠离子通量的均匀分布。此外，通过引入具有强钠离子吸附能的亲钠异质位点（如合金等），增强框架材料表面润湿性，有助于高效调节钠沉积行为，抑制钠枝晶生长和“死钠”形成，实现长周期稳定可逆循环。

综上所述，当前钠金属负极在材料层面已取得显著进展，但多数研究仍在低面容量（<2.0 mAh/cm^2）、电解液过量等“理想条件”下评价性能，与实用化工况存在显著差距。表2对比了钠金属负极典型调控策略（如电解液工程、三维宿主、人工界面层）在关键实用化指标上的表现，由此可知，高面容量（≥3.0 mAh/cm^2）、低N/P比（≤2）与贫液条件下的长循环稳定仍是领域共性挑战，也是衡量界面调控策略实际价值的核心标尺。

5 钠离子界面行为表征与机制分析

为实时探测充/放电过程中的电极界面演化行为特征，目前已开发出多种先进原位表征方法。界面演化过程伴随着不同尺度与模态的信号变化，每种信号都需特定的原位表征手段解析。得益于电池体系中的界面反应由电化学势驱动，通过电位将表征信息进行相互对应，联合使用多种原位表征方法实现对界面演化过程的立体化描述。将多模态与跨尺度的信息进行综合分析，可以协同揭示复杂的离子界面演化机制[114, 115]。

采用原位原子力显微镜（AFM）可以直接观测对界面演化产物形貌，以及反应所发生的电位和动力学过程。其核心科学问题在于：界面产物的微观结构（如SEI膜均匀性）和力学性能（如杨氏模量）如何影响钠金属负极的稳定性？例如，电池体系中SEI膜的形成、钠金属成核与初期生长等界面反应，其关键特征尺寸通常在纳米量级。AFM作为纳米尺度形貌检测仪器，在垂直方向上的精确度可以达到0.1 nm，成为观测纳米尺度界面演化的重要工具。除此之外，通过原位AFM还可以采集探针在靠近样品表面以及压入过程中反馈的力曲线，探测样品的力学信息，如黏着力与杨氏模量等力学

表2 钠金属负极典型调控策略的实用化指标对比

Table 2 Comparison of Practical Metrics for Typical Strategies to Regulate Sodium Metal Anodes

考察对象	面容量（mAh/cm^2）	N/P	循环寿命（圈）	平均库伦效率（%）	电解液用量（μL）	参考文献
Dual-sulfite electrolyte (DSE)	2.6	4.3	450	99.8%	100	[108]
Localized high-concentration electrolyte (LHCE)	1.8	1.7	100	99.1	66	[109]
NaF-Zn hybrid interfacial layer	1.2	0.5	40	98	200	[110]
Na_3P interphase	1.6	1.4	500	99.9	70	[111]
PAN-G@Sb	2.0	1.4	250	99.8	200	[112]
J800-Sn/C	1.5	0.66	250	99.0	120	[113]

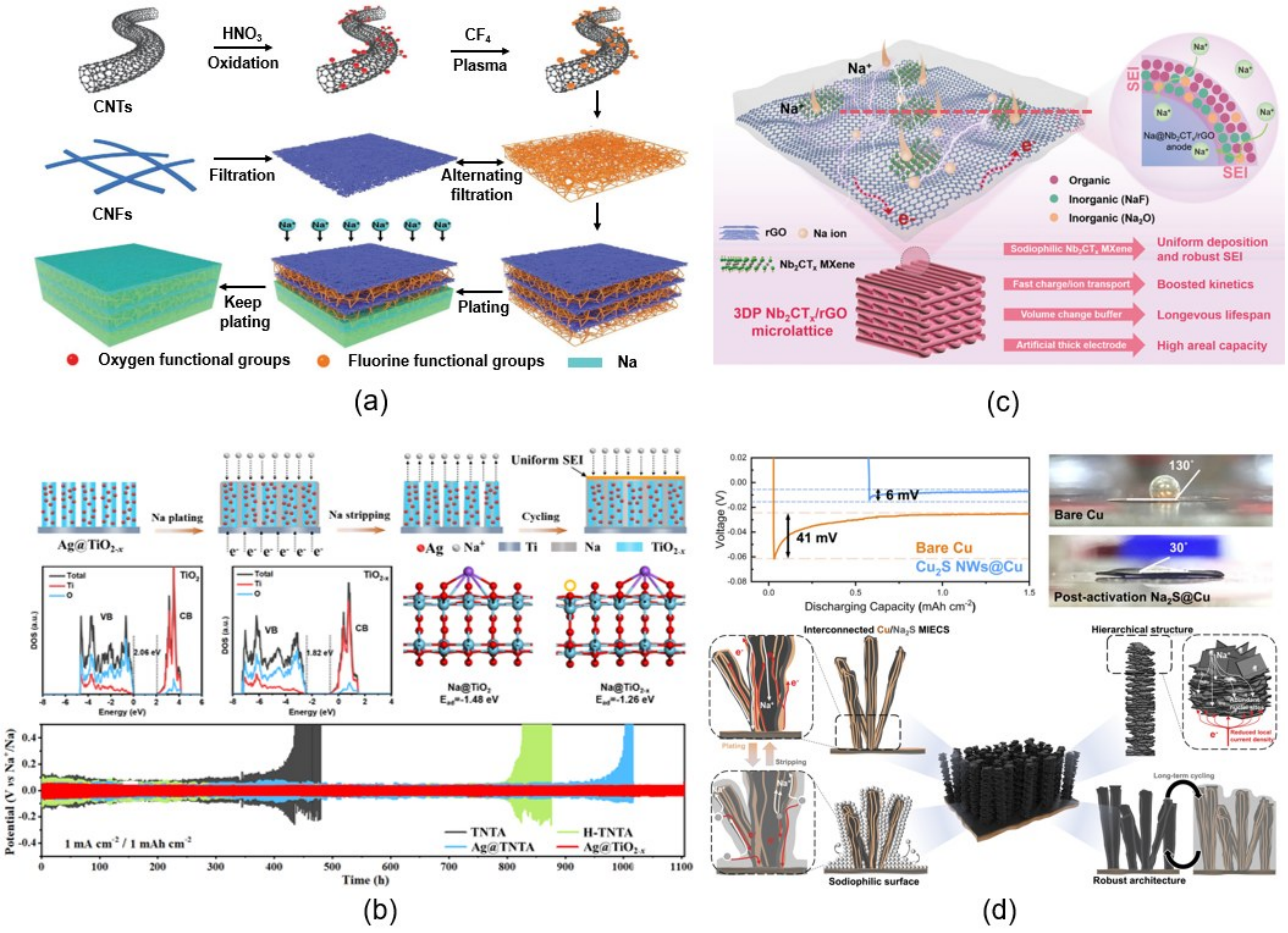


图9　三维宿主与亲钠位点调控Na沉积/剥离行为的代表性策略：(a) Na@CFN-CP复合材料制备过程示意图[99]；(b) Na在$Ag@TiO_{2-x}$集流体上的沉积/剥离行为示意图，TiO_2和TiO_{2-x}的态密度及$Na@TiO_2$和$Na@TiO_{2-x}$的吸附能以及对称电池循环寿命[101]；(c) 3D打印Nb_2CT_x/rGO分级多孔集流体构筑稳定SEI膜实现高性能钠金属负极的示意图[102]；(d) Na在Cu_2S NWs@Cu与裸铜基底上的成核过电势，熔融Na在裸Cu与Cu_2S NWs@Cu表面的接触角，Cu_2S NWs@Cu协同调控Na沉积/剥离行为的作用机制[103]

Fig. 9　Representative strategies for regulating Na deposition/stripping behavior by 3D hosts and sodiophilic sites: (a) Schematic of the preparation of Na@CFN-CP composite[99]; (b) Deposition/stripping behavior of Na on $Ag@TiO_{2-x}$ current collector, density of states (DOS) of TiO_2 and TiO_{2-x}, adsorption energies of $Na@TiO_2$ and $Na@TiO_{2-x}$, cycling life of symmetric cell[101]; (c) Schematic of high-performance Na metal anode enabled by stable SEI formation on a 3D-printed Nb_2CT_x/rGO hierarchical porous current collector[102]; (d) The nucleation overpotentials of Na deposition on Cu_2S NWs@Cu and bare Cu substrate, contact angle of molten metallic Na on bare Cu foil and Cu_2S NWs@Cu (bottom), diagram of the synergistic working mechanism of Cu_2S NWs@Cu in regulating the Na deposition/dissolution behaviors[103]

性能参数。这直接关联到SEI膜的硬度（杨氏模量）与枝晶抑制能力之间的关系—高模量SEI膜可物理阻抑钠枝晶的穿刺与生长。因此，原位AFM不仅可以直接观察界面形貌的演化，还可以阶段性地探测表面力学性质的演化，从“结构-力学”耦合的角度揭示界面失效或稳定的根源，这些综合的信息有助于深入理解电池界面的反应机制，为优化电池性能提供了重要的指导。Wang等[116]通过AFM对纯钠与Co/NaCl/Na复合电极循环前后杨氏模量的表征发现，Co/NaCl/Na复合电极初始模量（2733 MPa）远高于裸钠（267 MPa），其高机械强度特性有助于形成稳固SEI层以抵抗体积变化[图10(a)]。在沉积/剥离过程中，两者沉积侧模量均因SEI形成而上升，剥离后进一步增大，但剥离侧因表面不均导致钠盐残留而呈现局部超高模量值。Co/NaCl/Na复合电极剥离侧模量仅为沉积侧的5.8倍，而纯钠高达13.7倍，表明纯钠沉积侧有更多钠渗透穿过SEI层，致使其界面模量显著下降。AFM

在此不仅提供了形貌证据，更通过力学定量对比，揭示了模量差异与枝晶穿透倾向之间的因果关系。

基于AFM的工作原理，AFM在纵向上的检测范围是纳米尺度。然而钠等沉积型金属负极的枝晶在电解液中持续生长，通常达到数微米甚至数十微米，此时对于超出量程的情况原位AFM探测手段将不再合适。因此，亟须开发一种微米尺度的原位形貌探测工具，以便与原位AFM的表征进行互补联用。光学显微镜操作简便、成本低廉，能够捕获电极材料的亚微米级图像形貌，可实时直接观测钠的沉积形貌与枝晶生长过程。其解决的核心问题是成核位点的空间分布均匀性如何调控枝晶生长行为。为探究快速钠离子传输动力学对沉积/剥离行为的影响，Hu等[117]通过原位光学显微镜、激光共聚焦扫描显微镜等手段对比分析了PBA（普鲁士蓝类配合物）@Cu与纯Cu基底上的钠沉积过程[图10(b)]。结果表明，钠沉积包含成核与生长两阶段：纯Cu基底因成核位点分布不均，导致沉积层粗糙并形成大量枝晶（高达100 μm），表面粗糙度达7.78；而PBA@Cu基底凭借均匀的成核位点，实现了全程均匀致密的沉积，表面粗糙度仅2.94，即使在5 mAh/cm^{2}高容量下仍保持平坦光滑的沉积层（厚度40.9 nm，优于纯Cu的47.0 nm），证实PBA@Cu通过诱导均匀成核显著抑制枝晶生长。对比AFM与光学显微镜的贡献，AFM揭示了纳米尺度SEI力学性能对枝晶抑制的“内在强度”机制，而光学显微镜则直接关联了微米尺度成核均匀性与宏观枝晶生长的“外在形貌”机制，两者在空间尺度上互补，共同构建了从“模量-穿透”到“成核-生长”的完整解释链条。

透射电子显微镜作为常规表征工具，具备比光学显微镜和原子力显微镜更高的空间分辨率。TEM能够在纳米/原子尺度上精准解析电极材料的结构与化学组分信息。Hou等[118]通过原位透射电镜技术揭示了Au纳米颗粒在空心碳管（HCT）内诱导钠金属自限域沉积的机理：在钠化过程中，Au首先与钠发生合金化反应形成Na_xAu合金，该合金作为亲钠成核位点引导钠金属优先在HCT中空内腔沉积，其沉积速率高达1.1×10^7 nm^3/s；得益于碳壳上源自模板去除和高温热解的纳米孔道作为钠离子传输通道，以及Au颗粒在循环中可逆的合金/去合金化反应和结构重塑，该电极在20次循环后仍能保持结构完整性，从而有效避免了钠枝晶的生长，为实现稳定的钠金属封装和长循环性能提供了关键保障[图10(c)]。相比于AFM和光学显微镜主要观测“已经发生的”形貌与力学行为，原位TEM直接揭示了“为何能发生均匀沉积”的原子尺度动力学机制—合金化反应改变了局部的钠沉积势垒和空间选择性。此外，TEM所提供的结构演化信息（如Au→Na_xAu的可逆相变）是AFM和光学显微镜无法获取，这凸显了多模态表征中“原子结构尺度”信息的不可替代性。

随着对电池电极界面演化机制研究的不断深入，多种跨尺度、多模态的原位表征技术已成为揭示其复杂行为的关键手段。AFM凭借纳米级精度，在探测界面形貌及力学性能（如杨氏模量）演化方面展现出独特优势；光学显微镜则以操作便捷和宽视野的特点，实现了微米尺度下枝晶生长的动态追踪；而原位透射电镜更是从原子层面揭示了亲钠位点诱导钠均匀沉积的微观机理。界面稳定性并非单一因素决定，而是SEI力学强度（AFM揭示）、成核位点空间分布（光学揭示）以及局部相变诱导的沉积选择性（TEM揭示）共同作用的结果。将这些多维度信息的相互补充与验证，系统性地构建了从形貌、结构到力学性能的立体认知，为理解界面失效机制及设计高稳定性金属电池提供了关键的科学指导。

6 总结与展望

钠金属负极的核心矛盾在于：热力学驱动的界面副反应不可避免，而动力学层面存在三级串联离子输运通量的耦合失衡问题，该失衡效应随循环持续累积放大，最终表现为枝晶生长、活性钠不可逆损耗和库仑效率衰减。钠离子传输包含三级限速通量：由电解液离子电导率和迁移数决定的体相供给通量，由溶剂化速率决定的界面注入通量，以及由SEI膜离子电导决定的跨膜传输通量。钠离子输运过程遵循串联动力学限速规律，整体传输速率由三者中通量最低的步骤主导：若体相供给通量不足，电极界面钠离子快速耗尽，引发Sand空间电荷失稳；若SEI跨膜传输通量受限，钠离子在电解液-SEI界面大量堆积，局部电场集中。通量错配会破坏界面钠离子均匀分布，诱导尖端优先生长与钠枝晶。只有实现体相供给、界面注入、跨膜传输三级

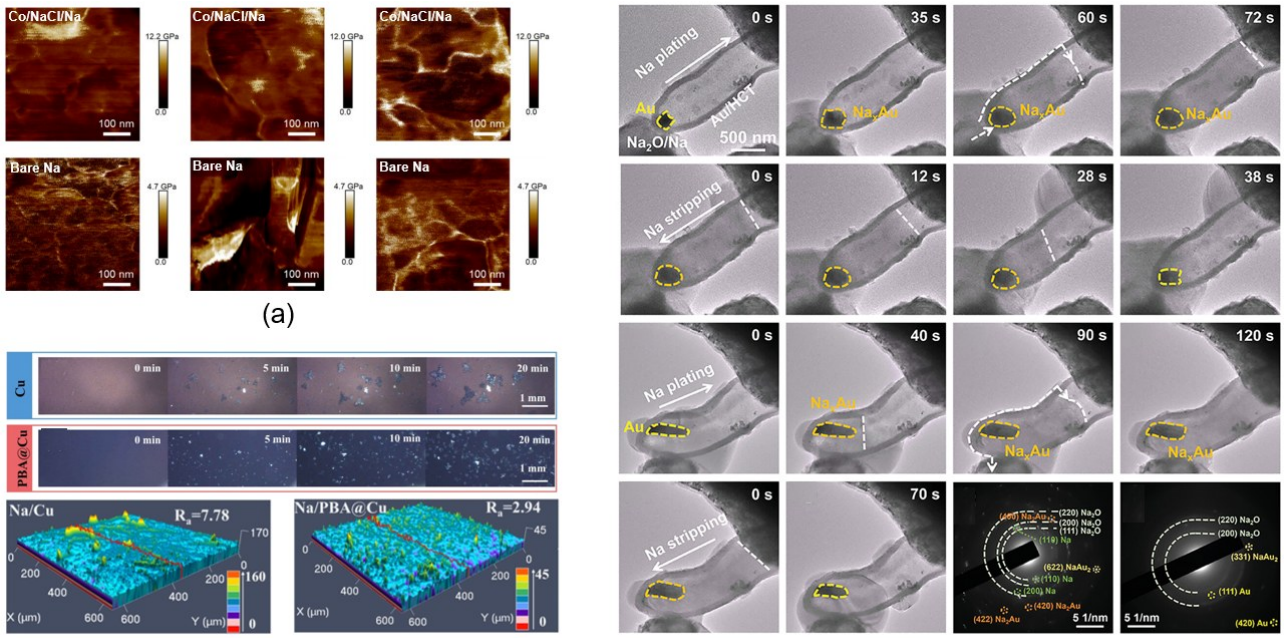


图10 钠金属负极界面行为的多尺度原位/工况表征：(a) Co/NaCl/Na和纯Na电极不同区域的AFM杨氏模量分布[116]；(b) Na在Cu和PBA@Cu集流体表面沉积过程的原位光学和激光共聚焦扫描形貌[117]；(c) 钠在Au/HCT和Au/HCT-CC宿主中沉积/剥离过程的原位TEM形貌[118]

Fig. 10 Multiscale in situ/operando characterization of sodium metal anode interfacial behavior: (a) The distributions of AFM-based Young's modulus from different regions of Co/NaCl/Na and bare Na electrodes[116]; (b) In situ optical microscope surficial observations and laser confocal scanning microscopy of sodium plating on Cu and PBA@Cu[117]; (c) In situ TEM snapshots showing the Na plating/stripping process inside the Au/HCT and Au/HCT-CC[118]

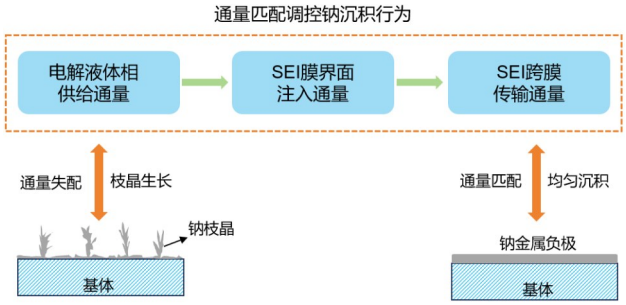


图11 离子通量匹配度与钠沉积行为、枝晶生长关系示意图

Fig.11 Schematic illustration of the relationship between ionic flux matching and sodium deposition behavior, dendrite growth

通量动态匹配，才能维持界面稳态离子供给，从动力学根源抑制枝晶生长（图11）。本文基于迁移、脱溶剂化、SEI内扩散与形核沉积的多步动力学链，系统梳理了各步骤的关键控制参量与主要调控策略。总体而言：(i) 电解液工程通过重塑溶剂化结构与界面反应路径，可同时影响脱溶剂化能垒与SEI成分；弱溶剂化与（局部）高浓度体系为构建富无机SEI与降低界面极化提供了有效路线；(ii) 界面工程通过原位/人工SEI与电场调控实现离子通量均匀化与界面稳定化；(iii) 三维宿主与亲钠位点设计从“结构-界面”两端协同降低局部电流密度与成核势垒，是实现无枝晶沉积的关键结构策略。

现有界面调控策略多基于单一恒定工况开展，忽略温度、电流、面容量变化带来的动力学限速步骤动态迁移。低温条件下脱溶剂化高能垒成为核心瓶颈；高倍率、高面容量工况中，电解液体相离子迁移与SEI膜内扩散阻力急剧增大，离子供给与跨膜传输成为限速环节，易触发Sand空间电荷失稳。三级离子通量的相对能垒随服役条件动态切换，单一改性方案难以适配全工况需求。后续需开发具备工况自适应特性的电解液与人工界面层，并针对低温储能、快充动力、高负载长循环等场景实施靶向动力学调控；结合多尺度仿真量化工况-能垒耦合关系，实现溶剂化、SEI、三维宿主体系的场景化协同优化。

面向实用化，未来研究亟需在“可量化工况”

下建立可比较的评价体系，并推动界面设计进入“闭环优化”阶段。实际工况应涵盖以下关键参数：高面容量（≥3 mAh/cm²）、低N/P比（≤2）、宽工作温度范围（−20至60°C）以及高截止电压（匹配高压正极，如>4.2 V）。在此基础上，未来研究应重点关注以下方向：

1、将副反应与Na库存损失定量化：发展更普适的活性钠损耗测量与归因方法，将“高CE”与“库存保持/全电池寿命”建立严格对应关系；

2、发展工况相关的原位/工况表征：在高面容量、薄钠/无负极、宽温区与高压正极耦合条件下解析SEI演化与沉积形貌的动态关联。

3、多尺度模拟与机器学习辅助的理性设计：以溶剂化结构、脱溶剂化能垒、SEI离子迁移能垒等为可学习描述符，结合高通量计算与实验数据，实现电解液/界面层/宿主结构的协同优化。

4、工程化约束下的材料体系：兼顾低成本、低毒/低氟化依赖、可制造性与一致性，推动钠金属电池从材料突破走向体系集成与规模化应用。

参考文献

[1] CHEN X, SUN Y L, LIN X M, et al. Studies of electrochemical energy conversion and storage technologies: From materials, intermediates, and products to surroundings[J]. Nano-Micro Letters, 2026, 18(1): 170. DOI: 10.1007/s40820-025-02014-6.

[2] MISHRA K K, SANJAYKUMAR C, ZUBAIR M O, et al. Revisiting the design of sodiophilic anodes to accelerate the development of high-performance sodium batteries[J]. Small, 2025, 21(36): 2505723. DOI: 10.1002/smll.202505723.

[3] SHI R J, JIAO S L, YANG Z R, et al. Regulating interfacial wettability for fast mass transfer in rechargeable metal-based batteries[J]. Acs Nano, 2025, 19(9): 8462-8508. DOI: 10.1021/acsnano.4c17836.

[4] LIU X, DONG X, ADENUSI H, et al. Co-solvent strategy for rechargeable post-lithium metal batteries[J]. Nature Reviews Chemistry, 2025, 9(6): 415-426. DOI: 10.1038/s41570-025-00714-6.

[5] WANG L, WANG Z, BAI Y, et al. Separator engineering for sodium metal batteries: Challenges, rational design and recent modification strategies[J]. Advanced Materials, 2025, 37(36): e10480. DOI: 10.1002/adma.202510480.

[6] WANG X, LU J, WU Y, et al. Building stable anodes for high-rate Na-metal batteries[J]. Advanced Materials, 2024, 36(16): 2311256. DOI: 10.1002/adma.202311256.

[7] LIU P, LI F, Ren K, et al. Research progress of high-energy-density anode-less sodium metal batteries[J]. Nano Energy, 2026, 148: 111637. DOI: 10.1016/j.nanoen.2025.111637.

[8] PIRAYESH P, JIN E, WANG Y, et al. Na metal anodes for liquid and solid-state Na batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(2): 442-496. DOI: 10.1039/d3ee03477a.

[9] IPADEOLA A, ABDULLAH A, EID K. Recent advances in porous multimetallic alloy-based anodes for rechargeable alkali metal-ion batteries[J]. Energy Materials, 2024, 4: 400079. DOI: 10.20517/energymater.2024.34.

[10] HAO S, NIU Y, QIU X, et al. Sodiophilicity and sodium metal affinity engineering enable stable sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(24): e26929. DOI: 10.1002/adfm.202526929.

[11] LI Z, QIN H, TIAN W, et al. 3D Sb-based composite framework with gradient sodiophilicity for ultrastable sodium metal anodes [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(5): 2301554. DOI: 10.1002/adfm.202301554.

[12] WANG C, ZHENG Y, CHEN Z, et al. Robust anode-free sodium metal batteries enabled by artificial sodium formate interface[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(22): 2370094. DOI: 10.1002/aenm.202204125.

[13] YU T, ZENG C, CHENG H, et al. Research progress in anode-free sodium metal batteries[J]. Advanced Sustainable Systems, 2025, 9(10): e00687. DOI: 10.1002/adsu.202500687.

[14] LIU Y, YANG J, WANG M et al. Recent developments in interface engineering strategies for stabilizing sodium metal anodes[J]. Cell Reports Physical Science, 2024, 5(5):101965. DOI: 10.1016/j.xcrp.2024.101965.

[15] YIN H, CAO Y, WANG Y, et al. Artificial solid electrolyte interphase for sodium metal batteries: Mechanistic insights and design strategies[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, 8 (6): e70077. DOI: 10.1002/eem2.70077.

[16] SHEN X, ZHANG J, ZHANG L, et al. All-inorganic ceramic separator to achieve safe and stable sodium metal battery[J]. Nano Materials Science, 2026. DOI: 10.1016/j. nanoms. 2026.04.007.

[17] HUANG F, XU P, FANG G, et al. In-depth understanding of interfacial Na^+ behaviors in sodium metal anode: Migration, desolvation, and deposition[J]. Advanced Materials, 2024, 36(41): 2405310. DOI: 10.1002/adma.202405310.

[18] LIN S, YANG Z, CHEN J, et al. Functional electrolyte additives for sodium-ion and sodium-metal batteries: Progress and perspectives[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(34): 2400731. DOI: 10.1002/adfm.202400731.

[19] LIU H, ZHENG C, WANG Y, et al. 4.7 V High-voltage and nonflammable electrolyte enabling high energy-density and long-lifespan sodium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(9): e11705. DOI: 10.1002/adfm.202511705.

[20] QI F, SU X, HUANG Z, et al. Engineered crystalline heterostructure interphase enabling dendrite-free sodium metal anodes with long-term stability[J]. Advanced Materials, 2026, 38 (4): e12214. DOI: 10.1002/adma.202512214.

[21] DU W, XIA X, YANG S, et al. Advanced solid electrolyte interphase engineering for stable sodium metal anodes[J].

Advanced Energy Materials, 2025, 15(37): e01498. DOI: 10.1002/aenm.202501498.

[22] LIU P, MIAO L, SUN Z, et al. Inorganic-organic hybrid multifunctional solid electrolyte interphase layers for dendrite-free sodium metal anodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(47): e202312413. DOI: 10.1002/anie. 2023 12413.

[23] Moorthy M, Thangavel R, Ganesan B K, et al. Ultra-high areal capacity, ultra-long life, dendrite-free sodium metal anode enabled by antimony-based Na-ion conducting artificial SEI layers [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 498: 155234. DOI: 10.1016/j.cej.2024.155234.

[24] HUANG H, WANG Y, LI M, et al. Optimizing the fermi Level of a 3D current collector with Ni_3S_2/Ni_3P heterostructure for dendrite-free sodium-metal batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(17): 2210826. DOI: 10.1002/adma.202210826.

[25] QIU S, ZHU H, WU Q, et al. Failure mechanisms and current collector design for sodium metal anodes: From thermodynamic-kinetic coupling to structural-functional optimization[J]. Energy Storage Materials, 2026, 85: 104898. DOI: 10.1016/j. ensm. 2026.104898.

[26] YUAN M, WANG H, XU T, et al. Unlocking the ultrafast deposition kinetics within Bi-tailored core-shell structured carbon nanofibers for highly efficient and ultrastable sodium metal batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(6): e202417930. DOI: 10.1002/anie.202417930.

[27] GAO W, LU Y, TAN X, et al. Sodiophilic design for sodium-metal batteries: progress and prospects[J]. Energy & Environmental Science, 2025, 18(4): 1630-1657. DOI: 10.1039/d4ee05871b.

[28] WANG Q, LU T, LIU Y, et al. Li^+ migration and transformation at the interface: A review for stable Li metal anode[J]. Energy Storage Materials, 2023, 55: 782-807. DOI: 10.1016/j. ensm. 2022.12.043.

[29] ZHENG H, HUANG P, HAN W. Carbonaceous nanosheets for sodium metal anodes: Engineering interphases and deposition frameworks[J]. Acs Nano, 2025, 19(27): 24536-24563. DOI: 10.1021/acsnano.5c06079.

[30] YANG P. Dendrite growth on metal anodes: A unified framework bridging diffusion and interfacial kinetics[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10(10): 5040-5046. DOI: 10.1021/acsenergylett.5c02663.

[31] HE P, XAVIER N, GOLOMB M, et al. Toward zero-excess alkali metal batteries: Bridging experimental and computational insights [J]. Advanced Materials, 2025, 37(46): 2502052. DOI: 10.1002/adma.202502052.

[32] HUANG J, WU K, XU G, et al. Recent progress and strategic perspectives of inorganic solid electrolytes: Fundamentals, modifications, and applications in sodium metal batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(15): 4933-4995. DOI: 10.1039/d2cs01029a.

[33] HUANG Z, XIAO Z, JIN R, et al. A comprehensive review on liquid electrolyte design for low-temperature lithium/sodium metal batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(15): 5365-5386. DOI: 10.1039/d4ee02060j.

[34] LI Y, LI M, SUN Z, NI Q, et al. Recent advance on NASICON electrolyte in solid-state sodium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 582-599. DOI: 10.1016/j. ensm. 2023.01.047.

[35] KU Y, KU H, HUANG A, et al. Investigating the self-discharge mechanism in electrical double-layer capacitors with low-concentration carbonate additives[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 115: 115863. DOI: 10.1016/j.est.2025.115863.

[36] 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, 2022, 8(1): 179-188. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c02003.

[37] HOFMANN A, WANG Z, BAUTISTA S P, et al. Comprehensive characterization of propylene carbonate based liquid electrolyte mixtures for sodium-ion cells[J]. Electrochimica Acta, 2022, 403: 139670. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139670.

[38] LI C, XU H, NI L, et al. Nonaqueous liquid electrolytes for sodium-ion batteries: Fundamentals, progress and perspectives[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(40): 2301758. DOI: 10. 1002/aenm.202301758.

[39] TIAN Z, ZOU Y, LIU G, et al. Electrolyte solvation structure design for sodium ion batteries[J]. Advanced Science, 2022, 9 (22): 2201207. DOI: 10.1002/advs.202201207.

[40] LIN Y, PENG Q, CHEN L, et al. Organic liquid electrolytes in sodium-based batteries: Actualities and perspectives[J]. Energy Storage Materials, 2024, 67: 103211. DOI: 10.1016/j. ensm. 2024. 103211.

[41] WANG M, LIN H, KIM K, et al. Research progress on electrolyte key salts for sodium-ion batteries[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, 34(2): 263-273. DOI: 10.1016/j. pnsc.2024.03.003.

[42] MA M, CHEN B, YANG X, et al. Solvent reorganization and additives synergistically enable high-performance Na-ion batteries [J]. ACS Energy Letters, 2022, 8(1): 477-485. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c02353.

[43] ROY K, BHUNIA M K, KARTHIK P E, et al. Key anodic interfacial phenomena and their control in next - generation lithium and sodium metal batteries[J]. Small, 2025, 21(8): 2410167. DOI: 10.1002/smll.202410167.

[44] Li S, Zhu H, Gu C, et al. Customized electrolyte and host structures enabling high-energy-density anode-free potassium-metal batteries[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(8): 3467-3475. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c01067.

[45] ZHOU X, ZHANG Q, ZHU Z, et al. Anion-reinforced solvation for a gradient inorganic-rich interphase enables high-rate and stable sodium batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(30): e202205045. DOI: 10.1002/ange.202205045.

[46] CHENG Z, ZHANG Z, QIU F, et al. Regulating solvation shell to fortify anion-cation coordination for enhanced sodium metal battery stability[J]. ACS Energy Letters, 2024, 10(1): 177-184. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c02751.

[47] ZHOU P, ZHANG X, XIANG Y, et al. Strategies to enhance Li^+ transference number in liquid electrolytes for better lithium batteries[J]. Nano Research, 2023, 16(6): 8055-8071. DOI: 10.1007/s12274-022-4833-1.

[48] GIFFIN G A. The role of concentration in electrolyte solutions for non-aqueous lithium-based batteries[J]. Nature communications, 2022, 13(1): 5250. DOI: 10.1038/s41467-022-32794-z.

[49] LI Y, WU F, LI Y, et al. Ether-based electrolytes for sodium ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4484-4536. DOI: 10.1039/d1cs00948f.

[50] YAN Y, YANG T, LU M, et al. A versatile sulfolane-based weakly solvated electrolyte designed for high-safety and high-voltage sodium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 514: 163230. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163230.

[51] SONG P, CHEN S, GUO J, et al. Electrostatic regulation of Na^+ coordination chemistry for high-performance all-solid-state sodium batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2026, 18(1): 72. DOI: 10.1007/s40820-025-01910-1.

[52] ZHANG J, LIU R, ZHU K, et al. Silica-centered crosslinking solid polymer electrolyte for sodium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 521: 166186. DOI: 10.1016/j.cej.2025.166186.

[53] CHEN J, PENG Y, YIN Y, et al. High energy density Na-metal batteries enabled by a tailored carbonate-based electrolyte[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(8): 3360-3368. DOI: 10.1039/d2ee01257j.

[54] JIN C B, YAO N, XIAO Y, et al. Taming solvent-solute interaction accelerates interfacial kinetics in low-temperature lithium-metal batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(3): 2208340. DOI: 10.1002/adma.202208340.

[55] FANG H, HUANG Y, HU W, et al. Regulating ion-dipole interactions in weakly solvating electrolyte towards ultra-low temperature sodium-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 136(15): e202400539. DOI: 10.1002/anie.202400539.

[56] LU Z, YANG H, GUO Y, et al. Consummating ion desolvation in hard carbon anodes for reversible sodium storage[J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 3497. DOI: 10.1038/s41467-024-47522-y.

[57] LI E, LIAO L, HUANG J, et al. Hierarchical doping electrolyte solvation engineering to achieve high-performance sodium-ion batteries in wide temperature[J]. Energy Storage Materials, 2024, 73: 103805. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103805.

[58] CHEN Y, HE Q, ZHAO Y, et al. Breaking solvation dominance of ethylene carbonate via molecular charge engineering enables lower temperature battery[J]. Nature Communications, 2023, 14 (1): 8326. DOI: 10.1038/s41467-023-43163-9.

[59] LUO Y, XUN D, LI P X, et al. Tailoring interfacial stability and ion kinetics via weakly-solvated fluorinated solvents for high-performance lithium metal batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, 702: 138893. DOI: 10.1016/j. jcis. 2025.138893.

[60] BARIK S K, DAS ADHIKARI S, KUMAR H. Tailoring electrochemical properties of ether-based solvents through fluorination-driven solvation control[J]. ACS Applied Energy Materials, 2025, 8(11): 7673-7683. DOI: 10.1021/acsaem. 5c00893.

[61] LIAO Y, ZHOU M, YUAN L, et al. Eco-friendly tetrahydropyran enables weakly solvating "4S" electrolytes for lithium-metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(32): 2301477. DOI: 10.1002/aenm.202301477.

[62] WU J, GAO Z, TIAN Y, et al. Unique tridentate coordination tailored solvation sheath toward highly stable lithium metal batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(38): 2303347. DOI: 10.1002/adma.202303347.

[63] ZHOU J, WANG Y, WANG J, et al. Low-temperature and high-rate sodium metal batteries enabled by electrolyte chemistry[J]. Energy Storage Materials, 2022, 50: 47-54. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.05.005.

[64] GUO D, WANG J, LAI T, et al. Electrolytes with solvating inner sheath engineering for practical Na-S batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(24): 2300841. DOI: 10.1002/adma.202300841.

[65] WANG Y, LI Z, HOU Y, et al. Emerging electrolytes with fluorinated solvents for rechargeable lithium-based batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(8): 2713-2763. DOI: 10.1039/d2cs00873d.

[66] ZHAO Y, ZHOU T, MENSI M, et al. Electrolyte engineering via ether solvent fluorination for developing stable non-aqueous lithium metal batteries[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 299. DOI: 10.1038/s41467-023-35934-1.

[67] WANG X, YANG C, YAO L, 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.

[68] 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. DOI: 10.1021/acsnano.2c08480.

[69] WANG L, REN N, YAO Y, et al. Designing solid electrolyte interfaces towards homogeneous na deposition: theoretical guidelines for electrolyte additives and superior high-rate cycling stability[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135 (6): e202214372. DOI: 10.1002/ange.202214372.

[70] HU W, HUANG Y, WEI X, et al. Phosphite-induced anion-rich solvates in flame-retardant electrolytes for fast-charging and safe sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 110: 884-891. DOI: 10.1016/j.jechem.2025.07.045.

[71] HU Y S, PAN H. Solvation structures in electrolyte and the interfacial chemistry for Na-ion batteries[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(12): 4501-4503. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c02529.

[72] JO C H, MYUNG S T. Role of ether-based electrolytes in enhancing potential of potassium-ion batteries[J]. Advanced

Energy Materials, 2024, 14(21): 2400217. DOI: 10.1002/aenm.202400217.

[73] KAZHIYEV S, ALAM M T, SANZ A V, et al. Solvation structure-property relationships in high-concentration sodium electrolytes: Insights from molecular simulations[J]. Journal of Power Sources, 2025, 657: 238235. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.238235.

[74] XU J, YANG J, QIU Y, et al. Achieving high-performance sodium metal anodes: From structural design to reaction kinetic improvement[J]. Nano Research, 2024, 17(3): 1288-1312. DOI: 10.1007/s12274-023-5889-2.

[75] SUN Y, LI J C, ZHOU H, et al. Wide-temperature-range sodium-metal batteries: from fundamentals and obstacles to optimization [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(11): 4759-4811. DOI: 10.1039/d3ee02082g.

[76] CHEN C, YAO W, TANG Y. Emerging solutions to enable the efficient use of sodium metal anodes: progress and perspectives [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(11): 2310833. DOI: 10.1002/adfm.202310833.

[77] MENG Y, WANG Y, LIU Q, et al. Strengthening coordination for electrolyte diluent via dipole polarization enables rapid Na^+ solvation/desolvation kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 525: 169981. DOI: 10.1016/j.cej.2025.169981.

[78] YOU J Y, XU Z, ZHANG Y, et al. 1, 3, 6-Hexanetricarbonitrile as electrolyte additive to inhibit sodium dendrites in sodium-metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 492: 152198. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152198.

[79] GAO Y, YAO Y, SHI P, et al. Advanced interphases layers for dendrite-free sodium metal anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(12): 17881-17894. DOI: 10.1021/acsami.4c21435.

[80] CHEN K, HUANG H, XU S, et al. Durable sodium iodide interphase stabilizing sodium metal anodes[J]. Carbon Neutrality, 2024,7: 3. DOI: 10.1007/s43979-024-00082-y。

[81] GUO J, LI Y, XU K, et al. Manipulating interfacial renovation via in situ formed metal fluoride heterogeneous protective layer toward exceptional durable sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(52): 2411760. DOI: 10.1002/adfm.202411760.

[82] XIE J, LI Z, ZHENG X, et al. Built-in electric field of in situ formed artificial interface layer induces fast and uniform sodium-ions transmission to achieve a long-term stable sodium metal battery under harsh conditions[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(23): 2315309. DOI: 10.1002/adfm.202315309.

[83] CHEN Y, YE C, ZHANG N, et al. Prospects for practical anode-free sodium batteries[J]. Materials Today, 2024, 73: 260-274. DOI: 10.1016/j.mattod.2024.01.002.

[84] COOPER E R, LI M, GENTLE I, et al. A deeper understanding of metal nucleation and growth in rechargeable metal batteries through theory and experiment[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135(51): e202309247. DOI: 10.1002/anie.202309247.

[85] SUN J, SHI X, YANG E, et al. Anode-free sodium metal batteries: Current developments, strategies, and perspectives[J]. Energy Storage Materials, 2025, 80: 104439. DOI: 10.1016/j. ensm.2025.104439.

[86] HUO S, WANG L, SU B, et al. Anode-free Li metal batteries: Feasibility analysis and practical strategy[J]. Advanced Materials, 2024, 36(47): 2411757. DOI: 10.1002/adma.202411757.

[87] SHINDE S S, WAGH N K, KIM S H, et al. Li, Na, K, Mg, Zn, Al, and Ca anode interface chemistries developed by solid-state electrolytes[J]. Advanced Science, 2023, 10(32): 2304235. DOI: 10.1002/advs.202304235.

[88] HAN Y, HE P, XU Y. Energetic and dynamic principles of potassium electrodeposition in potassium metal batteries[J]. Joule, 2025, 9(8): 102053. DOI: 10.1016/j.joule.2025.102053.

[89] LIAN X, JU Z, LI L, et al. Dendrite-free and high-rate potassium metal batteries sustained by an inorganic-rich SEI[J]. Advanced Materials, 2024, 36(9): 2306992. DOI: 10.1002/adma.202306992.

[90] HUANG F, HU C, LUO Z, et al. Sodiophilic host with 85% depth-of-discharge reversibility towards robust anode-free Na metal batteries[J]. Nano Energy, 2025, 137: 110780. DOI: 10.1016/j.nanoen.2025.110780.

[91] JAGGER B, PASTA M. Solid electrolyte interphases in lithium metal batteries[J]. Joule, 2023, 7(10): 2228-2244. DOI: 10.1016/j.joule.2023.08.007.

[92] XIA X, DU C F, ZHONG S, et al. Homogeneous Na deposition enabling high-energy Na-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(10): 2110280. DOI: 10.1002/adfm.202110280.

[93] LU X, ZHAO H, QIN Y, et al. Building fast ion-conducting pathways on 3D metallic scaffolds for high-performance sodium metal anodes[J]. ACS nano, 2023, 17(11): 10665-10676. DOI: 10.1021/acsnano.3c01759.

[94] ZHOU G, KONG D, SHEN N, et al. 3D printed MgF_2/reduced graphene oxide monolith: A multifunctional platform for stable and dendrite-free sodium metal anodes[J]. Nano Research, 2025, 18: 94907519. DOI: 10.26599/nr.2025.94907519.

[95] LI S, ZHU H, LIU Y, et al. Space-confined guest synthesis to fabricate Sn-monodispersed N-doped mesoporous host toward anode-free Na batteries[J]. Advanced Materials, 2023, 35(32): 2301967. DOI: 10.1002/adma.202301967.

[96] LIU P, MIAO L, SUN Z, et al. Sodiophilic substrate induces NaF-rich solid electrolyte interface for dendrite-free sodium metal anode[J]. Advanced Materials, 2024, 36(39): 2406058. DOI: 10.1002/adma.202406058.

[97] 唐芳, 刘聪聪, 黄弘扬, 等. 钠金属电池负极集流体改性的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2306-2321. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20230168.
TANG F, LIU C C, HUANG H Y, et al. Research progress on modification of anodic current collectors for sodium metal batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(9): 2306-2321. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.20230168.

[98] ZHU L, LI Y, ZHAO J, et al. Recent advanced development of stabilizing sodium metal anodes[J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(5): 1279-1307. DOI: 10.1016/j.gee.2022.06.010.

[99] XIAO J, XIAO N, LI K, et al. Sodium metal anodes with self-correction function based on fluorine-superdoped CNTs/cellulose nanofibrils composite paper[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(21): 2111133. DOI: 10.1002/adfm.202111133.

[100] LI Y, LI S, CUI J, et al. TiO_2 nanotubular arrays decorated with ultrafine Ag nanoseeds enabling a stable and dendrite-free lithium metal anode[J]. Nanoscale Advances, 2022, 4(21): 4639-4647. DOI: 10.1039/d2na00526c.

[101] LI Y, ZHANG X, WANG T, et al. Tuning charge transfer and ion diffusion in 3D nanotubular arrays by engineering vacancy and implanting sodiophilic seeds for dendrite-free sodium metal anodes[J]. Journal of Power Sources, 2024, 602: 234349. DOI: 10.1002/adfm.202405460 10.1016/j.jpowsour.2024.234349.

[102] LIU Y, WANG H, PAN D, et al. 3D printed sodiophilic Nb_2CTx/reduced graphene oxide monoliths enable long cycle stability of sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34 (46): 2405460. DOI: 10.1002/adfm.202405460.

[103] HUANG J, HUANG Z, ZHENG X, et al. 3D sodiophilic mixed-ion-electron-conducting framework of hierarchical nanowire arrays for ultra-stable sodium-metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 70: 103420. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103420.

[104] LI L, CHEN Y, MOU P, et al. Mystical alkali metal flame: Sodiophilic insights into rapid preparation of the Na metal battery anode[J]. Energy Storage Materials, 2024, 71: 103631. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103631.

[105] ZHAO L, HU Z, HUANG Z, et al. In situ plating of Mg sodiophilic seeds and evolving sodium fluoride protective layers for superior sodium metal anodes[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(32): 2200990. DOI: 10.1002/aenm.202200990.

[106] LI C, ZHENG X, SUN M, et al. Regulate the chemical property of the carbon nanospheres layer modified on the surface of sodium metal anode to achieve high-load battery[J]. Nano Research, 2024, 17(11): 9728-9736. DOI: 10.1007/s12274-024-6935-4.

[107] LIN K, CHEN J, LIN C, et al. Ag nanoparticles embedded in sodiophilic carbon host achieving high-power Na metal batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 138904. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138904.

[108] ZHANG K, KANG Q, HUA J, et al. Dual-sulfite electrolytes for stable sodium metal batteries with a Low N/P Ratio[J]. Advanced Materials, 2026, 38(6): e11616. DOI: 10.1002/adma.202511616.

[109] QIAN C, WANG Z, FU D, et al. Stable room-temperature sodium-sulfur battery enabled by pre-sodium activated carbon cloth anode and nonflammable localized high-concentration electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2024, 611: 234759. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234759.

[110] SUN G, WANG X, YU W, et al. Homogeneous and mechanically stable SEI enables sodium-metal batteries for extreme working conditions[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(23): e18451. DOI: 10.1002/adfm.202518451.

[111] YANG H, LV H, ZHOU E, et al. Na_3P interphase reduces Na nucleation energy enabling stable anode-less sodium metal batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 96: 448-455. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.05.004.

[112] CHAI R, WU Q, LIU Y, et al. A 3D dual layer host with enhanced sodiophilicity as stable anode for high-energy sodium metal batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2025, 36(6): 110007. DOI: 10.1016/j.cclet.2024.110007.

[113] FENG X, LUO F, LAI W, et al. Flash synthesis of uniform tin-modified carbon skeleton as stable anode for sodium metal batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 109: 115206. DOI: 10.1016/j.est.2024.115206.

[114] LI S, ZHU H, LIU Y, et al. Codoped porous carbon nanofibres as a potassium metal host for nonaqueous K-ion batteries[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4911. DOI: 10.1038/s41467-022-32660-y.

[115] ZHONG S, YU Y, YANG Y, et al. Molecular engineering on solvation structure of carbonate electrolyte toward durable sodium metal battery at −40℃ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135(18): e202301169. DOI: 10.1002/anie.202301169.

[116] WANG Y, ZHENG X, WANG W, et al. In situ constructed Co/NaCl mixed ion/electron-conducting interphase enabling dendrite-free sodium metal anodes[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(47): 2508384. DOI: 10.1002/adfm.202508384.

[117] HU Z, LIU L, WANG X, et al. In situ integration of rapid ion-diffusion interlayers on Cu current collectors toward ultrafast anode-free sodium metal batteries[J]. ACS nano, 2025, 19(25): 23193-23208. DOI: 10.1021/acsnano.5c05043.

[118] HOU J, XU T, WANG B, et al. Self-confinement of Na metal deposition in hollow carbon tube arrays for ultrastable and high-power sodium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(21): 2312750. DOI: 10.1002/adfm.202470120.