



锂离子电池低温石墨负极及电解液优化研究进展

李健, 左朋建*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150000

*通讯作者, E-mail: zuopj@hit.edu.cn

收稿日期: 2022-06-20; 接受日期: 2022-08-11; 网络版发表日期: 2022-10-09

黑龙江省重点研发计划(编号: GA21A102)资助项目

摘要 在化石能源持续消耗的背景下, 锂离子电池已成为储能电池的主流. 随着锂离子电池向航天、深海潜航等领域的扩展, 要求其能够在低于 -20°C 的低温甚至极寒状态下发挥出应有的能量密度和功率密度, 但其在极端情况下的性能改善亟待解决. 锂离子电池的低温性能受电极材料、电解液等多方面影响, 本文将近几年针对锂离子电池电解液体系各组成部分及石墨负极在低温情况下的改善进行了总结, 最后对低温锂离子电池发展前景进行了展望.

关键词 锂离子电池, 石墨负极, 电解液, 低温

1 引言

锂离子电池具有能量密度高、无记忆效应以及环境友好等优点, 在近几十年的发展过程中已经完全渗透进人们的工作和生活. 但是在低温环境中, 锂离子电池性能发挥并不理想, 尤其是当温度低于 -20°C 或者更低时, 采用常见商用电解质的锂电池的能量密度和功率密度会急剧降低. 锂离子电池的低温性能受到多种因素的阻碍, 包括电解质离子电导率的下降、固体电解质界面(SEI)膜阻抗值的增加和正负极材料内部锂离子扩散速率的下降^[1].

图1展示了在低温情况下限制锂离子电池性能的几种可能因素: (1) 环境温度低于 -20°C 时液态电解质凝固, 其黏度急剧增加导致其离子电导率下降; (2) 正负极材料内部锂离子扩散缓慢; (3) 锂离子难以脱溶剂化, 在 SEI膜中传输缓慢, 电荷转移阻抗增加; (4) 锂枝

晶问题在低温环境下尤其突出^[1].

根据限制锂离子电池低温性能的可能因素, 研究者提出的解决办法总结如下: 设计满足低温环境的新型电解液体系; 改善正负极结构加快锂离子传输速度和缩短传输距离; 调控正负极固态电解质界面降低阻抗. 考虑到石墨负极广泛的商业应用, 本文针对石墨负极以及低温电解液体系的低温性能改进进行了总结, 旨在为低温锂离子电池的研究提供参考.

2 低温电解液改进

2.1 电解液添加剂

电解液添加剂可以起到稳定正负极的作用, 虽然添加剂只微量存在于主体电解液中, 但它主导了正负极界面处的电化学性能. 一般而言, 使用功能添加剂是改善电池低温性能和帮助形成理想的SEI膜最有效

引用格式: Li J, Zuo P. Research progress on low-temperature graphite anode and electrolyte optimization for lithium-ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1824–1833, doi: 10.1360/SSC-2022-0136

和最经济的方法之一. 目前, 添加剂的种类主要有异氰酸酯基添加剂、硫基添加剂、离子液体型添加剂和无机锂盐添加剂等.

商用碳酸乙烯酯(EC)基电解质的高熔点使其难以在低温环境使用, 在此基础上, 研究人员采取了一些优化措施. 碳酸丙烯酯(PC)具有与EC相似的结构, 但熔点要低得多(-48°C), PC和石墨负极不兼容的问题可以通过添加硫基添加剂如硫酸乙酯(DTD)得到缓解. Guo等^[2]提出了一种具有独特分子结构的亚硫酸二甲酯(DMS)硫基添加剂(图2), 其具备适当的还原活性, 而且由于其还原产物与锂离子的结合比DTD更弱, 缓解了采用有机类添加剂会增加界面阻抗的情况, 构建了更稳定和离子导电性更好的负极界面膜. 以DMS为代表的亚硫酸酯类具有较高的介电常数, 工作温度范围广. 然而, 将其应用在Si/C负极时会在低温循环中出现较大的不可逆容量损失. Liu等^[3]开发了EC-DMS-DES(亚硫酸二乙酯)+FEC(10 vol%, FEC为氟代碳酸乙烯酯)的电解质体系应用于Si/C负极的低温循环当中, 在初始循环中获得了较高的库仑效率(87%). 其在 -20°C

下, 第200个循环后的容量(260 mA h g^{-1})是第5个循环的66.7% (图3). 实验发现, 通过FEC和DES的配合可以使SEI快速形成并稳定堆叠, 通过调整固态电解质膜结构, 可以在Si/C负极表面快速形成富 ROSO_2Li 和富 LiF 的高韧性SEI膜, 以适应低温循环过程中锂化硅的体积膨胀. 值得注意的是, 只有当电解质中同时含有DES和FEC时, 才能充分发挥亚硫酸酯类溶剂的高介电常数和离子电导率的优势. 异氰酸酯基添加剂中异氰酸根基团通过电化学聚合而成的聚酰胺类, 有利于形成致密稳定的SEI膜, 其与硫基添加剂一样可用于PC基电解液中, 避免PC共插层和石墨的剥离. Shi等^[4]通过计算得出, 氟磺酰异氰酸酯(FI)的未占分子轨道(LUMO)能量值低于EC和碳酸二甲酯(DMC) (图4), 表明这种添加剂可以优先与电解质还原成膜并抑制电解质的还原分解. 他们还提出, 由此添加剂参与成膜使SEI膜具备多层结构, 内层主要为 LiF 、 Li_2SO_4 、 ROSO_2Li 、 Li_2S 、 Li_2SO_3 和少量的 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ 无机组分, 外层为较薄的有机层.

阻抗是影响低温条件下锂离子电池性能的一个重要因素, 随着温度的降低, 锂离子在电解质和电极材料内部的迁移电阻逐渐增加, 导致锂离子电池的电化学和浓度极化增加. 因此, 低电阻成膜电解质添加剂在提高低温锂电性能方面具有一定的实用性和应用价值. 本课题组^[5]探究了FEC添加剂对锂离子电池低温性能的改善, 通过电化学阻抗谱(EIS)测试发现, 含FEC添加剂的 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池的界面阻抗远小于不含FEC添加剂的电池. Lin等^[6]选择甲磺酸苯酯(PhMS)作为石墨/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 电池的成膜添加剂, 该电池在 -10°C 下循环100次后相较于常温有73.8%容量保留. 电化学阻抗谱(EIS)结果表明, PhMS的存在可以降低低温下电池的阻抗; 扫描电子显微镜结果表明, 在加入PhMS添加剂的电解液中, 石墨负极表面锂离子的沉积和锂枝晶的形成减少.

除传统的有机分子功能添加剂外, 离子液体也被认为是一种环保的电解质和电解质添加剂. 这主要是由于其独特的性质: 高热稳定性、优异的溶解性和良好的导电性. 考虑到商业成本, 将其作为电解液添加剂更有经济效益. Wang等^[7]将1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMI-BF_4)离子液体作为功能添加剂引入到电解质中, EMI-BF_4 可以同时正负极表面形成稳定且低阻抗的SEI膜, 加入 EMI-BF_4 添加剂的石墨/ $\text{LiNi}_{0.5}$

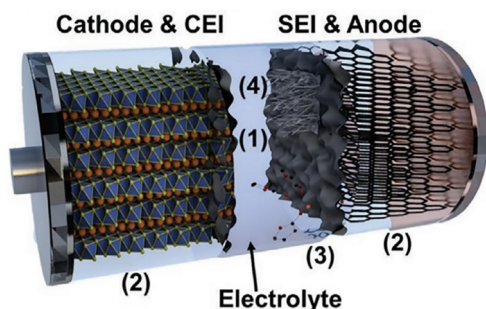


图1 低温下影响锂离子电池性能的因素^[1] (网络版彩图)
Figure 1 Factors that affect the performance of lithium ion batteries at low temperatures ^[1] (color online).

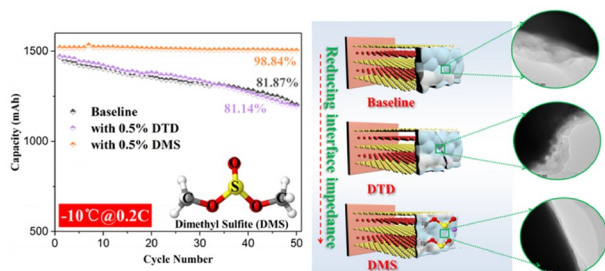


图2 DMS分子构型及其性能^[2] (网络版彩图)
Figure 2 Molecular configuration and properties of DMS ^[2] (color online).

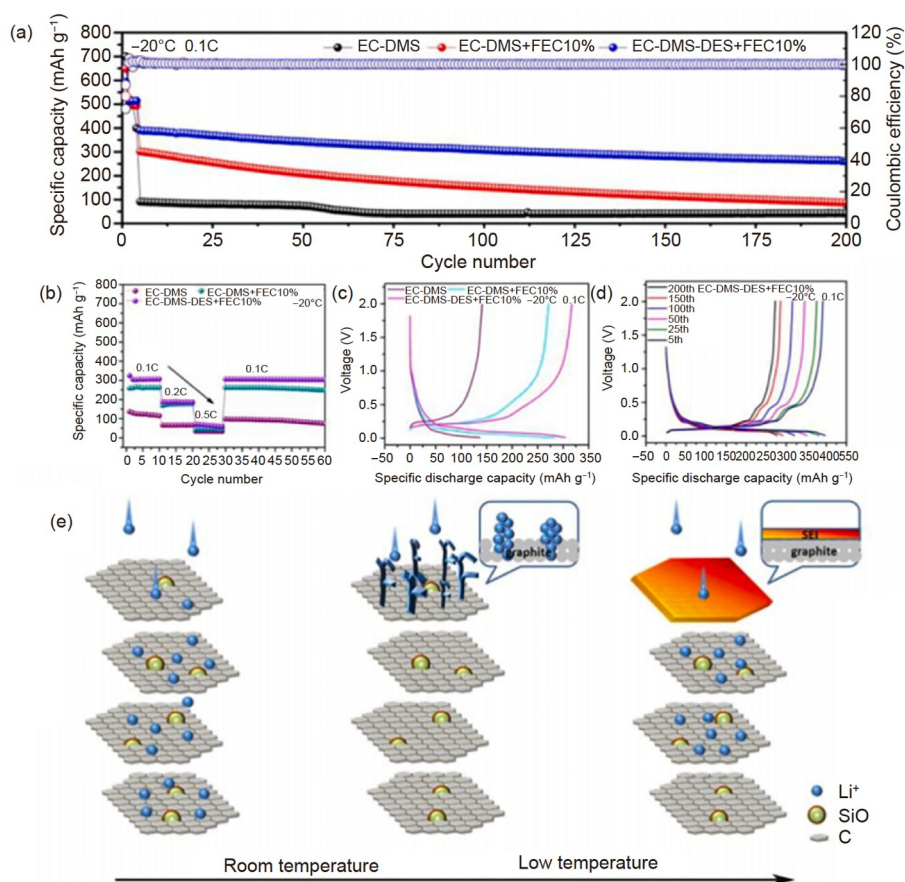


图3 (a) -20°C 下不同电解质的循环性能; (b) -20°C 下不同电解质的倍率性能; (c) -20°C 下0.1C电解质的充电放电曲线; (d) -20°C 时, E3中不同循环的充放电曲线; (e) 常温、低温条件下锂离子插层示意图^[3] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Cycle performance of different electrolytes at -20°C ; (b) rate performance of different electrolytes at -20°C ; (c) charging discharge curve of 0.1C electrolyte at -20°C ; (d) charge-discharge curve of different cycles in E3 at -20°C ; (e) Li-ion intercalation diagram at room temperature and low temperatures^[3] (color online).

$\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)电池与不加EMI- BF_4 的电池相比, 含1% EMI- BF_4 添加剂的石墨//NCM523电池在 -10°C 低温下进行150次循环后的容量保留率可以从82.3%提高到93.8%, EMI- BF_4 电池的容量保留率提高了10个百分点以上, 库仑效率始终接近100%。

大多数界面成膜电解质添加剂本质上是有机分子, 固态电解质膜由其优先氧化或还原生成的聚合物组成。一般而言, 当锂盐作为成膜添加剂时, 锂离子被纳入固态电解质膜中, 锂盐型添加剂产生的固态电解质膜比电解质(溶剂和 LiPF_6)形成的固态电解质膜更具离子导电性, 不同于采用有机添加剂后界面阻抗增加, Liao等^[8]采用双草酸二氟磷酸锂(LiDFBOP)成膜添加剂不仅能抑制电解质的分解而且提高了SEI膜的离子导电率, 采用这种盐类添加剂可以同时在石墨//

NCM523全电池的正负极形成致密的固态电解质膜。Song等^[9]进一步探究了该盐的分解机理(图5), 以负极侧为例, LiDFBOP会在主体电解质之前被还原, 形成的多层结构SEI如图6所示, 富含LiF的内层有利于负极石墨的稳定循环, 有机组分($\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_2$)含量更高的外层有利于锂离子的传输, 此外, 还通过密度泛函理论(DFT)详细阐述了LiDFBOP的分解机制。Pham等^[10]采用双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)添加剂辅助石墨//LiCoO₂高压全电池实现了 -20°C 下无锂枝晶的生成, 其中固体电解质膜含有LiFSI衍生而成的有机物和无机物, 可以保护阴极和阳极表面防止电解质进一步分解, 在低温环境下促进了锂离子传输, 阻止石墨负极产生锂枝晶。Jones等^[11]在探究添加剂对酯基低温电解质锂枝晶的影响时也得出类似的结论, LiFSI的加入似乎可以在

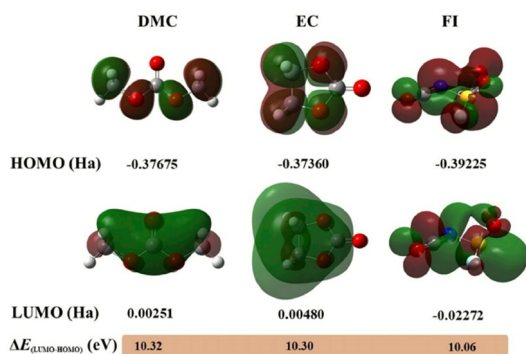


图 4 C、EC和FI分子的最高占有分子轨道(HOMO)和LUMO轨道^[4] (网络版彩图)

Figure 4 Highest occupied molecular orbital (HOMO) and LUMO orbitals of DMC, EC and FI molecules ^[4] (color online).

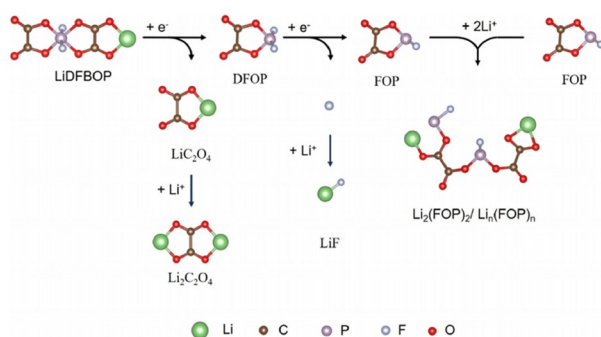


图 5 LiDFBOP的分解机制^[9] (网络版彩图)

Figure 5 Decomposition mechanism of LiDFBOP ^[9] (color online).

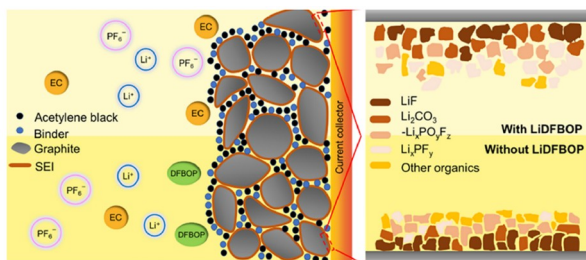


图 6 由LiDFBOP参与生成的多层结构SEI膜(网络版彩图)

Figure 6 Multilayer structure SEI film composed of LiDFBOP participation (color online).

较低的温度下使电池充电过程不产生锂枝晶。二氟草酸硼酸锂(LiODFB)是一种同时含有草酸基团(类似于LiBOB)和硼-氟键(类似于LiBF₄)的混合锂盐, 可以作为一种成膜添加剂, 由LiODFB形成的固态电解质膜阻止主体电解质持续还原。Zhou等^[12]采用含二氟(草

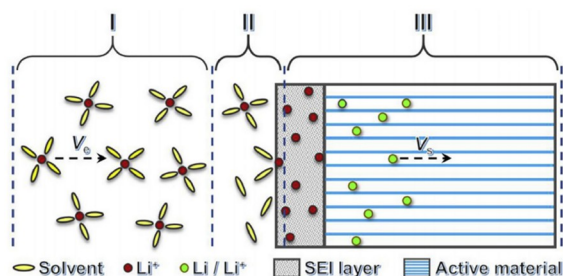
酸)硼酸盐(DFOB)官能团的甲乙基甲基吡咯啉(MEMP-DFOB)功能添加剂增强了石墨//SiO软包电池在-20℃下的放电性能和循环稳定性。

一般而言, 现有用于低温的电解液添加剂总体上可以分为有机和无机两大类, 其中有机添加剂种类繁多, 如硫基、异氰酸酯基等, 离子液体也是一种较为新颖的低温添加剂; 无机添加剂在锂离子电池中一般指锂盐, 如LiDFBOP、LiODFB、LiFSI等。按照添加剂的功能来看, 大部分属于成膜添加剂的范畴, 通过在主体电解质中加入少量的添加剂提前在正负极还原和氧化生成低阻抗固态电解质膜, 离子导电性的提高使电池的低温性能得到提升。在设计和选择电解液添加剂时应注重其反应机理, 结合X射线光电子能谱技术(XPS)等表面分析手段以及计算机相关辅助手段如密度泛函理论(DFT)可深入了解添加剂的工作机理, 从而能够给低温电解液添加剂的设计提供更多的思路。

2.2 溶剂

传统的锂离子电池电解液是将1 mol六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解到混合溶剂, 如EC、DMC、碳酸甲乙酯(EMC)或碳酸二乙酯(DEC)中, 其中溶剂的组成、熔点、介电常数、黏度和与锂盐的相容性会严重影响电池的工作温度。溶剂通常需要具有低熔点、高沸点、合适的介电常数、低黏度、高导电性、良好的稳定性和安全性能。目前, 商用的电解液在应用于-20℃及以下的低温环境时易凝固, 介电常数较低使锂盐难以解离, 黏度太大使电池内阻大电压平台低。针对目前低温电解液溶剂存在的问题, 提出了以下几种解决办法: (1) 优化现有溶剂配比, 使锂离子电池尽可能实现更好的低温性能; (2) 开发新型低温电解质溶剂。

本课题组^[13]采用EC:PC:EMC (1:3:8, v/v/v)的溶剂配比发现, 在有FEC添加剂时, 中间相碳微球负极的低温循环和倍率性能均有所提升。Zhang等^[14]通过优化电解质配方(EC:PC:EMC=1:2:7)使TiO₂(B)//石墨烯负极在-20℃, 0.1 A g⁻¹电流密度下具备~240 mA h g⁻¹的容量。一方面, 其采用的LiBF₄相比LiPF₆有更好的溶解能力和更大的离子迁移率, 具备更好的低温性能^[15]。另一方面, 据Xu等^[16]的报道, 锂离子电池在低温下的性能不佳主要是由于Li⁺在固体电解质界面的迁移缓慢所致, 这与Li⁺嵌入电极材料过程中Li⁺脱溶剂化缓慢有关。他们对Li⁺的嵌入过程构建了模型, 如图7所示,

图7 Li^+ 的嵌入过程^[16] (网络版彩图)Figure 7 Embedding process of Li^+ [16] (color online).

三个过程分别为: (I) 溶剂化 Li^+ 从电解液迁移到活性物质表面(液相扩散); (II) 去除 Li^+ 溶剂化结构并通过液固界面(脱溶剂化); (III) 脱溶剂化 Li^+ 通过SEI迁移并进入活性物质(固态扩散)。针对降低脱溶剂化能这一关键点, 他们选择了 Li^+ 与溶剂分子之间结合能较低的物质, 如1,3-二氧戊环(DIOX), 并使用纳米级钛酸锂作为电极材料组装电池测试, 以补偿电极材料在超低温下降低的扩散系数, 最终该电池在 -80°C 下还能提供60%的室温容量(0.1C倍率)。Zhang等^[14]也考虑到Li和EMC之间的弱相互作用会导致锂离子脱溶剂化能下降。

一些氟化溶剂也被用作低黏度/低熔点的电解质溶剂, 并表现出较好的性能。Zhao等^[17]考虑到FEC具备很好的抗氧化能力, 将FEC作为主体电解质溶剂, 以抑制锂离子电池长循环中由于FEC消耗造成的容量迅速衰减, 其采用的FEC/DMC (5:5, wt%)电解液使Si/C// $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 全电池在 -40°C 下仍具有 92.3 mA h g^{-1} 的容量。但是FEC在路易斯酸(LiPF_6)的存在下有脱氟倾向, 大量使用时, 会产生气体和其他副反应, 同时会导致电解液的黏度和使用成本增加。此外, Fan等^[18]通过将全氟化电解液溶解到高氟化非极性溶剂中, 形成了一种新型电解液体系。该体系由两种模板氟化电解液(4.2 M的LiFSI-FEC/FEMC和2.33 M的LiBETI-FEC/DEC)以及1-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷(D2)、甲氧基全氟丁烷(M3)两种非极性溶剂制备, 采用这种新型电解液的Li// $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 电池即使在 -85°C 的超低温下, 仍能提供 96 mA h g^{-1} 的容量。这种电解质降低了溶剂与锂离子之间的亲和力, 如图8a所示。由于非极性溶剂与锂离子的相互作用远弱于锂离子与氟化碳酸酯的相互作用力, 全氟化电解液中的锂离子可以保持溶剂化结构(图8b)。这不仅保持了全氟化电解液的电化学性质, 而且非极性溶

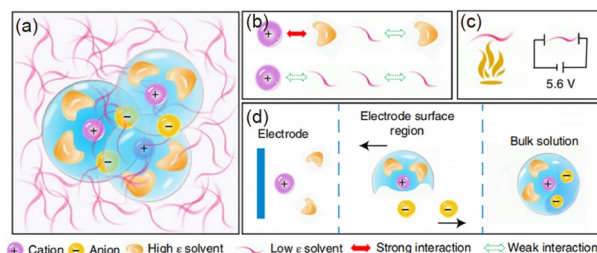
图8 电解质的设计策略及其性能^[18] (网络版彩图)

Figure 8 Design strategy and performance of electrolyte [18] (color online).

剂打破了高极性分子之间的强相互作用, 扩大了液相范围, 增加了离子转移数, 显著提高了其物理性质。此外, 高氟化的非极性溶剂本身也具有较高的电化学和化学稳定性(图8c), 进一步提高了安全性和电化学电位窗口, 这种新型电解质中溶剂化结构的改变也降低了锂离子的传质电阻和电荷转移电阻(图8d)。

Smart等^[19]发现, 加入羧酸酯作为共溶剂可以提高电解液的电导率和低温循环性能, 之后羧酸酯在低温电解液领域引起了广泛关注。Logan等^[20]研究表明, 醋酸甲酯(MA)在羧酸酯中黏度最低, 其黏度远低于EMC或DMC, 这表明MA应该是改善碳酸盐基电解质物理性能的最有前途的助溶剂。此外, 研究人员对丁酸甲酯(MB)和丙酸甲酯(MP)也均做过研究。例如, Zhou等^[21]表示LiFOP/MB电解质具有良好的工作温度窗口, 在室温和低温(-10°C)下都具有与商用电解液 LiPF_6 相当的循环性能, 其中MB具有低熔点(-84°C)和较低黏度(0.539 cP), 是提高低温性能的优良助溶剂。但是通过表面分析手段发现, 使用LiFOP/MB电解质循环的电池的负极表面膜较厚, 导致使用该电解质的电池在 -30°C 下的循环性能较差。Cho等^[22]则提到, MP是有前景的低温电解质溶剂, 因为它具有极低的凝固点(-88°C)、相对较高的沸点(80°C)以及低黏度(0.481 cP), 其黏度低于传统碳酸酯中具有最低黏度的DMC(0.589 cP)。MP的这些物理性质使其在低温下具有较高的离子电导率。使用1 M LiPF_6 -MP:FEC (90:10, v/v)酯基电解质制备的石墨// $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111)软包全电池在 -40°C 下能够稳定循环, 在 -20°C 下的电化学循环性能显著提高, 远远优于行业标准的碳酸酯类电解质。虽然羧酸酯类溶剂通常具有较好的低温电解液的物理性质, 如低熔点、低黏度等, 但是其沸点较低, 导致其不适用于高温环境。其与电极

材料的兼容性较差, 这阻碍了其进一步商业化. 例如, 乙酸乙酯(EA)的正极稳定性被限制在1.5 V (vs. Li/Li⁺), 表明这种电解质不能利用石墨作为负极. 常用于电池的碳酸酯类和羧酸酯类溶剂物理性质见表1^[1].

在研发新型低温电解液时, 如何解决其与电极材料不兼容的问题显得尤为重要. 异噁唑(IZ)是一种五元芳香族杂环化合物, 具有氮和氧两个电负性杂原子(图9a), 其沸点较高(95°C), 熔点较低(-6°C). 此外, IZ的高偶极矩和低黏度保证了采用其作为溶剂时即使在低温下也易于锂离子传输的性能. Tan等^[23]研究发现, IZ基电解液的离子电导率几乎是商用电解质的3倍(图9b).

表1 常用于电池的碳酸酯类和羧酸酯类溶剂物理性质^[1]

Table 1 Physical properties of carbonate and carboxylate solvents commonly used in batteries [1]

溶剂名称	熔点(°C)	沸点(°C)	黏度(mPa s ⁻¹)	介电常数
EC	36.4	248	1.93	89.78
PC	-48.8	242	2.52	64.92
DMC	4.6	91	0.589	3.107
EMC	-53	110	0.648	2.958
DEC	-74.3	126	0.753	2.805
MF	-100	32	0.325	8.69
MA	-98	57	0.364	6.864
MP	-88	80	0.481	6.07
EA	-84	77.1	0.423	6.05
EP	-73	99.2	0.492	5.717
MB	-84	102.8	0.539	5.432
EB	-98	121.5	0.639	5.0046
PB	-95.2	143	0.832	4.3
BB	-91.5	166	0.977	4.39

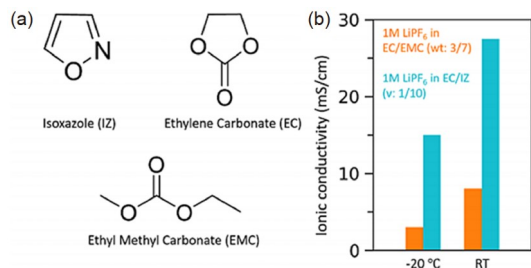


图9 (a) IZ、EC和EMC的分子结构; (b) 在室温及-20°C下1 M LiPF₆-EC/EMC (3:7, w/w)和1 M LiPF₆-EC/IZ (1:10, v/v)的离子电导率^[23] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Molecular structures of IZ, EC and EMC; (b) ionic conductivity of 1 M LiPF₆-EC/EMC (3:7, w/w) and 1 M LiPF₆-EC/IZ (1:10, v/v) at room temperature and -20 °C [23] (color online).

然而, IZ在负极侧还原分解产物不能单独形成稳定的固态电解质膜来保护石墨免受溶剂共嵌入. 通过加入二氟锂(草酸)硼酸盐(LiODFB)和FEC添加剂, IZ基电解质(1 M LiDFOB-FEC/IZ, 1:10, v/v)获得了最佳的长循环性能, 其在-20°C条件下具有187.5 mA h g⁻¹的容量.

一般而言, 锂离子电池低温溶剂需要具备低熔点、高沸点、高介电常数、低黏度、高离子导电性、良好的稳定性和安全性能. 目前, 常用于低温的溶剂种类主要有碳酸酯类、羧酸酯类、亚硫酸酯类以及唑类等, 其中, 在2.1小节介绍过的亚硫酸酯类同样可以作为溶剂使用. 例如, 亚硫酸酯中的DMS具有低熔点、高沸点以及较高的介电常数, 是一种良好的助溶剂. 最近有研究表明, 采用亚硫酸酯体系能够降低锂离子的脱溶剂化能^[3]. 碳酸酯类整体熔点偏高, 其中EMC由于其熔点较低, 黏度较低以及与锂离子结合较弱的特点在低温溶剂中较为常见. 羧酸酯体系中, 低链的羧酸酯一般具有提高低温容量的作用, 能有效提高电解液的离子电导率, 但是会对循环造成不利影响. 例如, 与较低链的甲酸甲酯(MF)相比, 乙酸甲酯(MA)和长链的羧酸酯循环稳定性更好, 成膜能力更强, 但对电解液离子电导率的提升则不明显. 值得注意的是, 通过之前的锂离子脱溶剂化过程分析, 在选择溶剂时除了要考虑溶剂的熔点、黏度等性质外, 还应格外注意脱溶剂化能的大小.

2.3 锂盐

锂盐是锂离子电池中影响电池性能的重要组成部分. 目前商用的LiPF₆离子导电性高, 对环境中的水分要求较高, 热稳定性较差, 遇水反应产生HF等不良气体而造成安全隐患. 根据Egashira等^[24]的研究, LiBF₄热稳定性良好和对水的敏感程度低于LiPF₆, 可作为低温锂离子电池电解液的主盐. 但是, 其所形成的固态电解质膜不够稳定, 从而限制了LiBF₄的商业应用. 近年来研究发现, 二氟草酸硼酸锂(LiODFB)同时具有二草酸硼酸锂(LiBOB)和LiBF₄的优点, 即生成的固态电解质膜足够稳定, 具有优异的过电耐受性和良好的低温性能. 由于LiODFB的分子结构由LiBOB和LiBF₄的半分子组成, 所以LiODFB比LiBOB更易溶于线性碳酸盐, 具有更好的低温性能和更高的倍率性能; 而与LiBF₄不同的是, LiODFB具有稳定固态电解质膜的能

力,使其具有良好的高温性能^[25]。总的来说,目前商用电解液中的主盐仍然为 LiPF_6 ,这归因于其优异的综合性能。所以低温电解液中锂盐的选择至关重要,而且首先要考虑离子导电率的大小。锂盐不仅作为锂离子电池中 Li^+ 的主要来源,而且其阴离子部分可以影响电解液的离子电导率,其分子结构中的阴离子部分会参与正负极的成膜过程,这就促使人们在追求高离子电导率的同时要求兼顾成膜性能,具有优异成膜能力的锂盐也能够帮助稳定电极材料的表面,形成稳定且低阻抗的固态电解质膜进而改善锂离子电池的低温性能。

3 低温石墨负极结构调控

为了改善锂离子电池的低温性能,研究人员设计了新型低温电解液体系来增加锂离子电导率,加快锂离子在主体电解液的传输,降低锂离子在电极材料表面的脱溶剂化能,在负极侧通过结构调控来降低锂离子传输过程中的电荷转移电阻,已有的报道包括设计纳米材料和复合导电材料^[26~33]来降低界面电荷转移电阻。一方面,纳米材料减少了锂离子扩散距离并增加了电解质与活性材料接触面积^[34];另一方面,纳米结构也会造成较低的接触密度,导致较低的体积容量,并且增加接触面积的同时也增加了粒子之间的接触电

阻。在各种导电碳材料中,石墨烯的应用较为广泛,其独特的物理和化学性质源于其单原子层状碳网络^[35~37],石墨烯基复合材料具有良好的电化学性能和低电荷转移电阻。Jeong等^[38]指出,锂离子很难在石墨烯的二维结构中穿梭,在低温或快充情况下电化学性能有限。他们合成了具有不同数量密度的平面内缺陷的孔石墨烯,并用于合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)/多孔石墨烯(HG)复合材料。在工作温度为 -25 、 0 和 25°C 条件下,随着多孔石墨烯平面内缺陷密度的增加,充放电平台之间的电压间隙和电荷转移电阻减小,极化率减小,表观锂离子扩散系数增大,从而提高了低温电化学性能(图10)。在 -25°C ,电流密度为 1C 、 5C 和 10C 时,LTO/HG仍然具有 128.6 、 104.7 和 85.6 mA h g^{-1} 的比容量。

关于调控石墨负极结构,Lu等^[39]采用化学气相沉积(CVD)方法,得到了高度支化的氮掺杂石墨(BNG)管状泡沫负极(图11)。优化后的C-N键作为活性原子域,激发 Li^+ 扩散,将相对惰性的初始碳材料转化为活性材料,实现低温循环下锂离子在材料中的可逆脱嵌,引入的氮原子扩大了石墨材料的层间距,改善了 Li^+ 在低温下的扩散动力学,在 -10°C 下,获得了良好的可逆容量和循环稳定性。同样为了缩短 Li^+ 扩散路径,Xu等^[40]开发了由具有通孔的薄石墨片和碳纳米管组成的电极

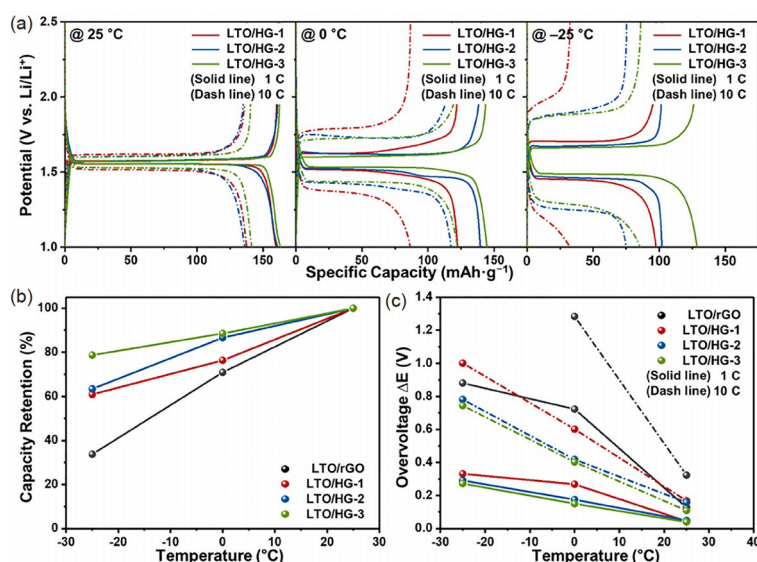


图10 (a) 在 1C 和 10C 的电流密度以及工作温度为 25 、 0 和 -25°C 下测量LTO/HG复合材料的放电曲线; (b) 容量保持率与温度的关系; (c) 过电压与温度之间的关系图^[38] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Discharge curves of LTO/HG composites measured at current densities of 1C and 10C and operating temperatures of 25 , 0 and -25°C ; (b) capacity retention versus temperature; (c) overvoltage versus temperature relationship diagram ^[38] (color online).

(图12). 该通孔使锂离子可以在层与层之间传输, 有效地缩短了锂离子扩散路径; 碳纳米管可以有效防止石墨片的重叠, 结合低去溶剂化能电解质, 促进锂离子在电极/电解液界面的传输. 制备的电池具有优异的低温性能.

目前, 关于通过化学氧化、金属层包覆以及金属纳米粒子混合等方法来改善石墨负极的低温性能方面, 已有大量的研究报道. 但由于扩散控制的电荷存储机制在低温下显著减缓, 插层型负极如石墨在提高低温性能方面存在理论局限性, 锂离子在石墨负极中的缓慢扩散使锂离子电池的能量和功率密度显著降低. Lee等^[41]研究表明, 通过层状石墨向三维褶皱石墨烯(CG)的过渡可以有效利用表面控制电荷存储机制, 显著提高锂离子在低温条件下的电荷存储动力学和结构稳定性. 通过纳米材料工程, 大块层状材料的电荷存储机制可以从扩散控制的插层机制转变为表面控制的电

容电荷存储机制. 具体来说, 当大块层状石墨剥离成二维石墨烯时, 扩散控制的插层机制失效, 而表面控制的电容电荷存储机制出现. CG的结构和电荷存储性能的系统相关性表明, 具有最小氧官能团和高表面缺陷的CG可以有效地利用表面控制的电容电荷存储机制, 在室温下提供良好的锂离子存储性能. 在 -40°C 的低温下, CG阳极在 0.01 A g^{-1} 条件下仍表现出 $\sim 154\text{ mA h g}^{-1}$ 的高容量, 表明其具有良好的倍率能力和循环稳定性.

低温石墨负极结构调控的主要目的是提高锂离子在石墨材料内部的扩散速率, 所采用的手段主要分为两种: 一种是石墨材料本身的结构调控, 如增大石墨层间距、多孔石墨等, 第二种是与高导电高导锂离子材料, 如包覆金属材料等进行复合. 通过上述手段可以降低锂离子在电极材料内部的扩散电阻以及电极材料表面的电荷转移电阻, 进而提高锂离子电池的低温性能.

4 总结与展望

随着当前锂离子电池应用范围的进一步扩大, 对锂离子电池的要求也逐渐变高. 例如, 在航天、深海潜航领域, 要求其能够在低于 -20°C 的环境中发挥出应有的能量密度和功率密度. 锂离子电池低温性能会受到电极材料、电解液等多方面的影响. 电解液方面存在的问题有: 目前商用电解液采用的溶剂熔点过高, 在低于 -20°C 时易凝固. 锂离子电导率随温度下降迅速降低, 可以从三个方向进行改进: 溶剂、添加剂和锂盐. 低熔点溶剂的选择至关重要, 目前的方法多是将整体熔点较高的碳酸酯类溶剂更换为熔点更低的羧酸酯类、亚硫酸酯类等. 此外, 许多低脱溶剂化能的溶剂也是提高锂离子电池低温性能很好的选择. 添加剂主要从成膜的角度对低温性能进行改善, 使生成的固态电解质膜锂离子电导率提高, 锂离子脱溶剂化能降低, 主要代表有硫基、异氰酸酯基、锂盐添加剂等. 本课题组提出FEC能够改善正负极的低温性能, 同时通过一定的溶剂配比优化改善锂离子电池的低温性能, 为锂离子电池的低温应用提供了一些参考. 综合电化学性能和实际生产, LiPF_6 仍然是低温锂盐不错的选择. 石墨负极存在低温下离子扩散速率缓慢的问题, 目前改善手段主要包括扩大层间距、多孔石墨以及包覆导电材料等. 通过这些方法能够有效地降低锂离子在

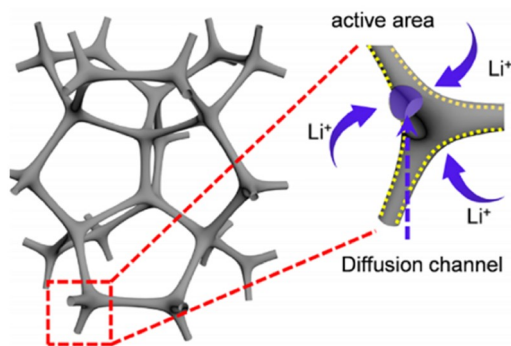


图 11 高度支化的氮掺杂石墨(BNG)管状泡沫负极^[39] (网络版彩图)

Figure 11 Highly branched nitrogen-doped graphite (BNG) tubular foam anode ^[39] (color online).

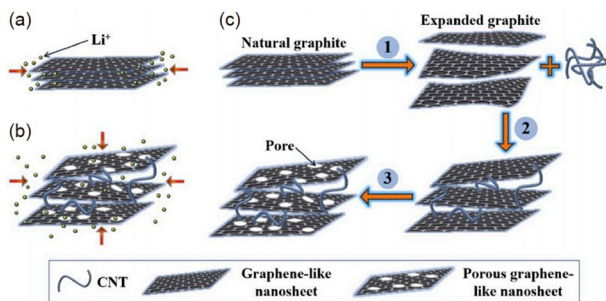


图 12 电极制备流程示意图^[40] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic diagram of electrode preparation process ^[40] (color online).

材料内部的扩散电阻以及电荷转移阻抗, 从而提升电池的低温性能。Li⁺溶剂化微观结构似乎是提高低温性能的关键, 在选择低温电解液体系时应该着重考虑锂离子的脱溶剂化能。考虑到锂离子电池的低温性能受

多种因素的影响, 从电极材料、电解液等多个角度进行综合改善更能推动锂离子在低温领域的发展。锂离子电池拥有良好的应用前景, 其技术需要在进一步的研究中发展和完善。

参考文献

- 1 Zhang N, Deng T, Zhang S, Wang C, Chen L, Wang C, Fan X. *Adv Mater*, 2022, 34: 2107899
- 2 Guo R, Che Y, Lan G, Lan J, Li J, Xing L, Xu K, Fan W, Yu L, Li W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 38285–38293
- 3 Liu X, Sun X, Shi X, Song D, Zhang H, Li C, Wang KY, Xiao C, Liu X, Zhang L. *Chem Eng J*, 2021, 421: 127782
- 4 Shi J, Ehteshami N, Ma J, Zhang H, Liu H, Zhang X, Li J, Paillard E. *J Power Sources*, 2019, 429: 67–74
- 5 Liao L, Cheng X, Ma Y, Zuo P, Fang W, Yin G, Gao Y. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 466–472
- 6 Lin Y, Yue X, Zhang H, Yu L, Fan W, Xie T. *Electrochim Acta*, 2019, 300: 202–207
- 7 Wang W, Yang T, Li S, Fan W, Zhao X, Fan C, Yu L, Zhou S, Zuo X, Zeng R, Nan J. *Electrochim Acta*, 2019, 317: 146–154
- 8 Liao B, Li H, Xu M, Xing L, Liao Y, Ren X, Fan W, Yu L, Xu K, Li W. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800802
- 9 Song G, Yi Z, Su F, Xie L, Chen C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 40042–40052
- 10 Pham HQ, Chung GJ, Han J, Hwang EH, Kwon YG, Song SW. *J Chem Phys*, 2020, 152: 094709
- 11 Jones JP, Smart MC, Krause FC, Bugge RV. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 020536
- 12 Zhou M, Jin C, Zheng W, Liang Y, Shi Q, Yuan Y, Zheng H. *J Electroanal Chem*, 2021, 898: 115639
- 13 Liao L, Zuo P, Ma Y, An Y, Yin G, Gao Y. *Electrochim Acta*, 2012, 74: 260–266
- 14 Zhang Z, Hu T, Sun Q, Chen Y, Yang Q, Li Y. *J Power Sources*, 2020, 453: 227908
- 15 Lv W, Zhu C, Chen J, Ou C, Zhang Q, Zhong S. *Chem Eng J*, 2021, 418: 129400
- 16 Xu J, Wang X, Yuan N, Ding J, Qin S, Razal JM, Wang X, Ge S, Gogotsi Y. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 383–389
- 17 Zhao E, Gu Y, Fang S, Yang L, Hirano S. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 2419–2429
- 18 Fan X, Ji X, Chen L, Chen J, Deng T, Han F, Yue J, Piao N, Wang R, Zhou X, Xiao X, Chen L, Wang C. *Nat Energy*, 2019, 4: 882–890
- 19 Smart MC, Ratnakumar BV, Surampudi S. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A361
- 20 Logan ER, Tonita EM, Gering KL, Li J, Ma X, Beaulieu LY, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A21–A30
- 21 Zhou L, Xu M, Lucht BL. *J Appl Electrochem*, 2013, 43: 497–505
- 22 Cho YG, Li M, Holoubek J, Li W, Yin Y, Meng YS, Chen Z. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 2016–2023
- 23 Tan S, Rodrigo UND, Shadike Z, Lucht B, Xu K, Wang C, Yang XQ, Hu E. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 24995–25001
- 24 Egashira M, Sawada N, Ueda K, Yoshimoto N, Morita M. *J Power Sources*, 2010, 195: 1761–1764
- 25 Zhang SS. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1423–1428
- 26 Zhang Y, Liu N. *Chem Mater*, 2017, 29: 9589–9604
- 27 Zhang Y, Tang Y, Li W, Chen X. *ChemNanoMat*, 2016, 2: 764–775
- 28 Li F, Zhou Z. *Small*, 2018, 14: 1702961
- 29 Haridas AK, Sharma CS, Rao TN. *Small*, 2015, 11: 290–294
- 30 Wu XL, Jiang LY, Cao FF, Guo YG, Wan LJ. *Adv Mater*, 2009, 21: 2710–2714
- 31 Shen X, Tian Z, Fan R, Shao L, Zhang D, Cao G, Kou L, Bai Y. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1067–1090
- 32 Song W, Liu J, You L, Wang S, Zhou Q, Gao Y, Yin R, Xu W, Guo Z. *J Power Sources*, 2019, 419: 192–202
- 33 Wang B, Liu T, Liu A, Liu G, Wang L, Gao T, Wang D, Zhao XS. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600426
- 34 Ye J, Baumgaertel AC, Wang YM, Biener J, Biener MM. *ACS Nano*, 2015, 9: 2194–2202
- 35 Wang B, Ruan T, Chen Y, Jin F, Peng L, Zhou Y, Wang D, Dou S. *Energy Storage Mater*, 2020, 24: 22–51
- 36 Olabi AG, Abdelkareem MA, Wilberforce T, Sayed ET. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 135: 110026
- 37 Xiang W, Wu ZG, Wang EH, Chen MZ, Song Y, Zhang JB, Zhong YJ, Chou SL, Luo JH, Guo XD. *J Power Sources*, 2016, 329: 94–103
- 38 Jeong JH, O MJ, Roh KC. *J Alloys Compd*, 2021, 856: 158233

- 39 Lu F, Liu J, Xia J, Yang Y, Wang X. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 5858–5864
- 40 Xu J, Wang X, Yuan N, Hu B, Ding J, Ge S. *J Power Sources*, 2019, 430: 74–79
- 41 Lee MJ, Lee K, Lim J, Li M, Noda S, Kwon SJ, DeMattia B, Lee B, Lee SW. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2009397

Research progress on low-temperature graphite anode and electrolyte optimization for lithium-ion batteries

Jian Li, Pengjian Zuo^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China

**Corresponding author (email: zuopj@hit.edu.cn)*

Abstract: Under the background of continuous consumption of fossil energy, lithium-ion battery has become the mainstream energy storage battery. With the expansion of lithium-ion battery application fields, such as aerospace, deep-sea diving and polar exploration, its performance at low temperatures below $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ or even at extreme cold states should be improved, which is affected by electrode materials, electrolyte and other aspects. In this review, the progress in improvement of various components of electrolyte system and graphite anode in lithium ion battery at low temperature is summarized. Finally, the development prospect of low temperature lithium ion battery is discussed.

Keywords: Li-ion battery, graphite anode, electrolyte, low temperature

doi: [10.1360/SSC-2022-0136](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0136)