

低温锂离子电容器研究进展

徐 艺^{1,2,3,4)}, 李 晨^{1,2,3,4,5)✉}, 任 祥¹⁾, 张 熊^{1,2,3,4,5)}, 王 凯^{2,3,4,5)}, 孙现众^{1,2,3,4,5)},
马衍伟^{2,3,4,5)✉}

1) 济南大学化学化工学院, 济南 250022 2) 中国科学院电工研究所, 北京 100190 3) 齐鲁中科电工先进电磁驱动技术研究院, 济南 250013
4) 山东产业技术研究院, 济南 250102 5) 中国科学院大学, 北京 100049

✉通信作者, 李晨, E-mail: lichen@mail.iee.ac.cn; 马衍伟, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

摘 要 锂离子电容器 (LIC) 采用了双电层电容器 (EDLC) 正极和锂离子电池 (LIB) 负极, 因而兼具高能量密度、高功率密度和长循环寿命的优势. LIC 在储能过程中正极表面发生电荷的可逆吸脱附, 负极体相中存在 Li^+ 的反复嵌入/脱嵌, 在低温环境下由于电解液的黏度、电导率等物化性质发生很大改变, 严重影响了 LIC 中离子的正常运输和电荷转移, 导致无法在低温工况下正常运转, 限制了其全天候、宽温域的应用. 因此改善 LIC 的低温性能成为现阶段亟待解决的问题, 受到了业界的广泛关注. 众多研究表明电极材料和电解液之间的相互作用直接决定 LIC 低温电荷存储的过程, 是解决低温环境下 LIC 能量密度和功率密度低的关键环节. 本文从电极材料和电解液两个方面综述了国内外 LIC 低温性能的研究进展, 概述了现阶段低温碳基材料的化学改性、表面修饰、离子嵌入以及新型电极材料的研发, 并从电解液的锂盐、溶剂、添加剂三部分出发, 介绍了低温工况下电解液各组成部分对 LIC 性能的影响, 对不同改进工艺进行了分类与总结, 重点讨论了新型低温添加剂在 LIC 中的应用, 最后总结了新一代低温电解液的研究进展并对具有宽温度工况的下一代 LIC 提供了初步展望.

关键词 储能器件; 锂离子电容器; 电极材料; 电解液; 低温性能

分类号 TM538

Research progress in low-temperature lithium-ion capacitors

XU Yi^{1,2,3,4)}, LI Chen^{1,2,3,4,5)✉}, REN Xiang¹⁾, ZHANG Xiong^{1,2,3,4,5)}, WANG Kai^{2,3,4,5)}, SUN Xianzhong^{1,2,3,4,5)}, MA Yanwei^{2,3,4,5)✉}

1) School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

2) Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3) Institute of Electrical Engineering and Advanced Electromagnetic Drive Technology, Qilu Zhongke, Jinan 250013, China

4) Shandong Institute of Industrial Technology, Jinan 250102, China

5) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

✉Corresponding author, LI Chen, E-mail: lichen@mail.iee.ac.cn; MA Yanwei, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

ABSTRACT Recently, lithium-ion capacitors (LICs) have developed rapidly and have been applied in many fields, such as power storage and new energy transportation. LICs utilize the cathode materials of electrical double-layer capacitors (EDLCs) and the anode materials of lithium-ion batteries (LIBs). This produces a unique energy storage mechanism different from those of LIBs and EDLCs, i.e., charge transfer and Li^+ insertion and desorption. Consequently, LICs combine the advantages of LIBs and EDLCs with high energy density, high power density, and long cycle life. However, because of this unique energy storage protocol, LICs inherit the poor low-temperature performance of LIBs, severely limiting their widespread application. Sometimes, the electrolyte becomes more viscous or even solidifies, affecting normal ion transportation and charge transfer. An increase in impedance prevents the normal operation of LICs, severely limiting their all-weather applications. Improving the low-temperature performance of LICs has become an urgent issue and has

收稿日期: 2023-09-20

received widespread attention from researchers. Electrodes and electrolytes are the main components of LICs, and numerous studies have shown that their relationship directly determines the energy storage process of LICs at low temperatures. Therefore, this article reviews the recent research progress on the design and fabrication of low-temperature LICs in terms of electrodes and electrolytes. First, the research on key electrode materials for high-performance low-temperature LICs is discussed, including chemical modification, surface modification, ion insertion, and the development of new electrode materials for rapid intercalation of traditional carbon-based materials. Second, the electrolyte system that matches the electrode material is critically reviewed. The fundamental reasons for the poor performance of LICs in low-temperature environments are comprehensively explained from the chemical properties, physical states, and reaction mechanisms, providing a sufficient theoretical basis for searching electrolyte systems with better low-temperature performance. Third, starting from the main components of the electrolyte—lithium salts, solvents, and additives, this article summarizes the past year's progress on low-temperature electrolytes in LICs. Emphasis is placed on additives for LIC electrolytes, which, as the essence of the entire electrolyte system, are the most controllable factor throughout the electrolyte system and currently the most available factor for selection. They can reduce the viscosity of the electrolyte with minimal content and improve the low-temperature charging and discharging ability of LICs. Commonly used low-temperature additives such as fluoroethylene carbonate (FEC), vinylene carbonate (VC), propylene sulfite (PS) and lithium difluorooxalate borate (LiODFB) demonstrate excellent low-temperature performance. Finally, the article summarizes the research progress of the new generation of low-temperature electrolytes and provides a tentative outlook toward next-generation LICs with a wide temperature range.

KEY WORDS energy storage devices; lithium-ion capacitors; electrode material; electrolyte; low-temperature performance

随着全球气候变暖 and 环境污染问题的日益加重, 绿色、低碳、环保理念的日益普及, 电化学储能设备在新能源领域的应用受到了各界的广泛关注^[1]. 目前, 锂离子电池 (LIB) 和超级电容器 (SC) 是两种主要的电化学储能器件. LIB 具有高能量密度和低自放电能力, 在电子产品、电动汽车、航空航天等领域都得到了极大的应用, 但是存在功率密度低、循环寿命短的弊端^[2]. 高功率密度的双电层电容器 (EDLC) 弥补了 LIB 的缺点, 并且具有快速充放电和长循环寿命的优势, 但其能量密度有限^[3-4]. 因此, 现有储能场景迫切需要兼具高能量和高功率的电化学储能器件. 在这一背景下, 由 LIB 负极和 EDLC 正极组成的锂离子电容器 (LIC) 应运而生, 其独特的结构使 LIC 兼具了 LIB 高能量密度和 EDLC 高功率密度的优势^[5-6]. LIC 的正负极在充放电过程中分别进行不同机制的储能反应, 活性碳 (AC) 正极表面发生离子的可逆吸脱附, 而负极体相内发生 Li^+ 的嵌入和脱嵌, 充放电过程可概括为下文表述的几个阶段^[7]. 充电过程: ①最低电压充电至开路电压 (2 ~ 3 V), 此时 PF_6^- 向正极迁移, Li^+ 脱附后迁移并嵌入负极材料; ②开路电压充电至最高电压 (3 ~ 4 V), 此时 PF_6^- 向正极迁移并吸附在正极表面. 放电过程: ③电压由高电压放电至开路电压 (4 ~ 3 V), PF_6^- 和 Li^+ 同时由正负极脱附进入电解液; ④开路电压放电至最低电压 (3 ~ 2 V), Li^+ 从负极脱嵌并吸附在正极材料表面^[8]. 这种反应机制使 LIC 具有了更高的电压和比能量.

由 LIC 的储能机制可以得出 LIC 的反应历程可以简单概括为离子在正负极之间的嵌入与脱嵌, 即 LIC 的充放电过程. 低温工况下, LIC 的反应历程会受到影响, 致使 LIC 内阻增大. 例如低温条件下, 电解液的黏度增大导致 Li^+ 在电解液中的扩散速率减慢, 从而增大 LIC 的内阻, 影响 LIC 的放电能力; 电化学反应速率减慢, 低温导致电化学反应活化能增大, 降低反应速率, 影响 LIC 的充放电性能; Li^+ 嵌入与脱嵌速度变慢, 低温下 Li^+ 在正负极材料中嵌入与脱嵌速度减慢, 导致 LIC 在低温下的充放电能力降低. 因此改进 LIC 在低温下的性能, 可以通过优化电解液体系提高其导电性、降低黏度, 也可以通过改进电极材料的制备工艺, 提高 Li^+ 的嵌入与脱嵌能力.

现阶段 LIC 在新能源领域的应用主要集中在电力储能 (微电网储能、电网调频、风电变桨系统等) 和新能源交通 (城市轨道交通、新能源汽车等) 两大方面^[9]. 随着 LIC 的应用领域不断向宽温域拓展, 其在各种工况条件下的性能, 特别是在低温环境下的性能变得愈加重要, 更多的应用场景也需要 LIC 在低温环境下能够正常运作, 例如, 电力供应不稳定或温度变化较大的地区、空间和北极/南极探索以及许多军事应用往往需要设备在极低的温度下持续提供大功率输出, LIC 大电流输出的特性能够满足这些场景. 此外, 在医疗和生物科技领域, 一些需要低温环境的医疗设备, 如冷冻设备, 同样要求 LIC 在低温下能够正常工作. 因此, 提升

LIC 的低温性能不仅能增强其在上述应用中的表现, 还能拓展其在其他尚未开发领域中的潜力。

由于 LIC 整合了 EDLC 的正极和 LIB 的负极, 在充/放电过程中电极上进行不同的储能机制, 因此在探讨 LIC 低温性能前, 应当关注与低温储能相关的关键科学问题:

① EDLC. 通过电极与电解液界面形成的双电层储存能量, 储能过程不涉及化学反应, 只涉及电荷的物理吸附^[10-11]. 但低温环境下, 电解液黏度上升和离子移动速率减慢会导致电导率下降, 进而增加内阻, 影响了 EDLC 的性能. 然而, 由于其不需要依赖化学反应的嵌入/脱嵌动力学, 与 LIB 和 LIC 相比 EDLC 在低温下的性能衰减要小的多^[12], 选择适应性强、耐低温的电解液和电极材料可以明显优化其低温储能水平^[13].

② LIB. 其能量储存机制是通过 Li^+ 在电极材料体相中的可逆嵌入/脱嵌反应进行的. 该过程往往伴随着化学相变, 因此能提供高的能量密度, 但低温下 Li^+ 在电极材料中的定向扩散受限会导致 LIC 的低温性能降低, 此外电解液电导率下降、反应动力学受阻等也都会降低 LIB 的低温性能.

③ LIC. 作为一种混合型储能器件, 结合了 EDLC 的高功率和 LIB 高能量的特性, 正极通过形成电荷双层储存能量, 而负极能量储存机制类似于 LIB, 通过 Li^+ 在电极材料之间的嵌入与脱嵌进行储能. 在低温工况下, 大多数电解液黏度增大, 负极的嵌脱锂过程速度会变慢, 正极界面处双电层结构也会发生改变, LIC 的性能会受到较大的影响^[14].

综上所述, LIC 的低温性能受限与其储能机制——电荷物理吸附或 Li^+ 的嵌入/脱嵌动力学密切相关, 在低温下, 电荷的物理吸附可能会受到限制, 造成电荷存储能力下降, Li^+ 的嵌入/脱嵌速率降低, 影响充放电效率. 与此同时, LIC 的低温性能还受到多种关键因素的影响. 例如低温下电解液黏度会增大、电极材料的离子扩散性会降低、负极与隔膜会因为低温而产生物理或化学不匹配、负极析锂严重等都将直接影响 LIC 的充放电性能, 此外 LIC 电极、隔膜的厚度以及电极粒径大小在低温环境下也会发生改变, 影响电子和离子在 LIC 内部的传输过程^[15].

针对目前存在的问题, 目前的研究热点主要集中于通过改善正负极与隔膜的材料结构、改进制作工艺、优化电解液组分等方面寻找解决方案^[16]. 方聪聪等^[17]开发了一种用于低温型 LIC 电解液制备的独特搅拌装置, 包括一个内部安装了

若干环形搅拌杆的搅拌罐用于电解液搅拌混合, 以及一个配备在搅拌罐侧面的注料装置用于严格控制电解液盐、有机溶剂和电解液添加剂的添加比例. 由于采用了熔点低、黏度小的电解液, 有效改善了低温环境下 LIC 电极极化大、析锂严重、负极表面膜阻抗大的劣势. 例如, 以六氟磷酸锂 (LiPF_6) 为溶质盐, 碳酸二乙酯 (DEC) 与碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3 : 7 的比例作为溶剂, 加入 1% 的 (溴化 N-甲基, 乙基吡咯烷) 作为添加剂. 基于该电解液体系的 LIC 表现了优异的低温倍率特性, 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的工况下, 以 0.1C 放电时, 放电比容量为常温的 80%, 并且即使在更低的 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 0.1C 放电容量仍可以达到常温的 72%.

基于本领域最新进展, 本文从电极材料和电解液两个方面论述了改善 LIC 低温性能的策略, 总结了代表性成果, 并对未来低温 LIC 的研发进行了展望, 旨在帮助科研工作者快速概览低温 LIC 的研究进展及设计理念.

1 低温电极材料

LIC 由电极、隔膜和电解液组成, 其中电极材料的选取和研究将直接影响 LIC 的诸多性能, 如能量密度、功率密度、循环性能以及安全性等, 因此电极材料在 LIC 低温性能研究中占据着重要地位. 低温环境会对电极材料本身造成一系列的影响, 低温环境下, Li^+ 在负极 (如石墨类材料) 中的嵌入和脱嵌速率会减慢, 以及 Li^+ 传输效率降低会造成锂的不均匀沉积, 增加锂枝晶的风险, 从而影响 LIC 的循环稳定性和安全性. 正极材料的电化学反应动力学也会在低温下受到抑制, 导致 Li^+ 的脱嵌效率降低. 改善这些问题可以从电极材料的选择优化, 电极表面改性包覆等方面入手. 目前低温 LIC 的正极材料通常为 AC, 其具有丰富的多孔结构、高比表面积和良好的可加工性等优点^[18], 大的比表面积提供了更多的 Li^+ 存储位点, 使得 LIC 在低温条件下仍然具有良好的储能性能. 同时, 其优秀的电化学稳定性确保电极在充放电中保持稳定, 防止性能退化. 负极材料一般选用石墨、硬碳 (HC)、软碳 (SC) 等. 其中 HC 作为 LIC 低温负极材料占据较大的优势, HC 特殊的结构 (微晶石墨结构和无定形碳结构的混合特性) 使其在低温条件下依然可以有效嵌入和脱嵌 Li^+ ^[19-20]. Cappelto 等^[21]组装了石墨和 HC 负极 LIC, 在相同的电解液体系下, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 时石墨基 LIC 的容量保留率仅为 59%, 且存在较严重的析锂现象. 相比较而言, HC

基 LIC 的容量保留率可达到 77%(图 1(a)~(b)), 在低温下的充放电曲线也展现了较好的线性趋势, 且无明显析锂现象出现(图 1(c)~(e)). 但 HC 负极材料本身具有较低的比容量与首周库伦效率、较严重的电压极化等劣势, 限制了其进一步发展^[22-23].

众多研究表明, HC 预锂化对 LIC 的低温电化学性能起着重要的作用, 它可以降低负极电位, 减少不可逆容量损失, 提高电解液中 Li^+ 的浓度, 还可以提高 LIC 器件的工作电压、能量密度和循环稳定性^[24]. 为了研究 HC 负极嵌锂平台对不同工作电压 LIC 电化学性能的影响, 研究人员构建了以 AC 为正极, 嵌锂 HC 为负极的 LIC, 并对其常温下电化学性能进行了测试. 研究结果表明 HC 嵌锂后的性能对于改善正极和整个 LIC 器件的电化学性能起到了关键作用, HC 嵌锂后, 不仅可以提供更大的电接触面积, 使正极有效表面积得到有效利用, 从而增强 LIC 的电化学性能, 还可以进一步提升 LIC 的能量密度, 使电能存储和释放过程中, 能够提供更高的效率^[25-26].

Zhang 等^[27] 进一步研究了嵌锂 HC 负极 LIC 的低温性能, 对嵌锂后 LIC 的能量密度、功率密度和循环性能进行了电化学测试. 嵌锂后的 HC 负极 LIC 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境下能量密度为

$76.6\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 功率密度为 $5.8\text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 循环 5000 次后容量保持率约为 80.1%. 基于此, 姚建华等^[28] 继续研究了不同预嵌锂量对 LIC 电化学性能的影响. 如图 1(f) 所示, 当负极预嵌锂量截止比容量为 $300\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 5000 次循环后的容量保持率为 95.9%, 50C 与 1C 的放电容量比达到了 91.6%, 且即使比功率为 $4298\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 比能量仍然可以保持在 $76.1\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. 以上研究结果充分验证了 HC 嵌锂负极作为低温 LIC 负极材料的可靠性. 近年来随着对电极材料研究的不断深入, 多孔碳负载 ZnO ^[29]、P 掺杂 TiO_2/C 纳米管^[30]、高 N 掺杂 CNT 海绵网络^[31] 等性能优良的新型电极材料逐渐问世, 但由于这些材料制备的复杂性及其较高的成本等问题, 还无法在短时间内取代传统的碳基材料, 因此传统碳基材料微观结构的优化、改性以及高性能新型材料的研发仍然是下一步 LIC 低温电极材料的研究重点.

2 电解液

电解液作为 LIC 的“血液”, 在电化学储能过程中担负着在正负极之间传导电荷的作用, 是 LIC 高功率、大容量、长寿命等优异性能的重要保证, 由此可见, 改善 LIC 低温性能同样需要对电解液

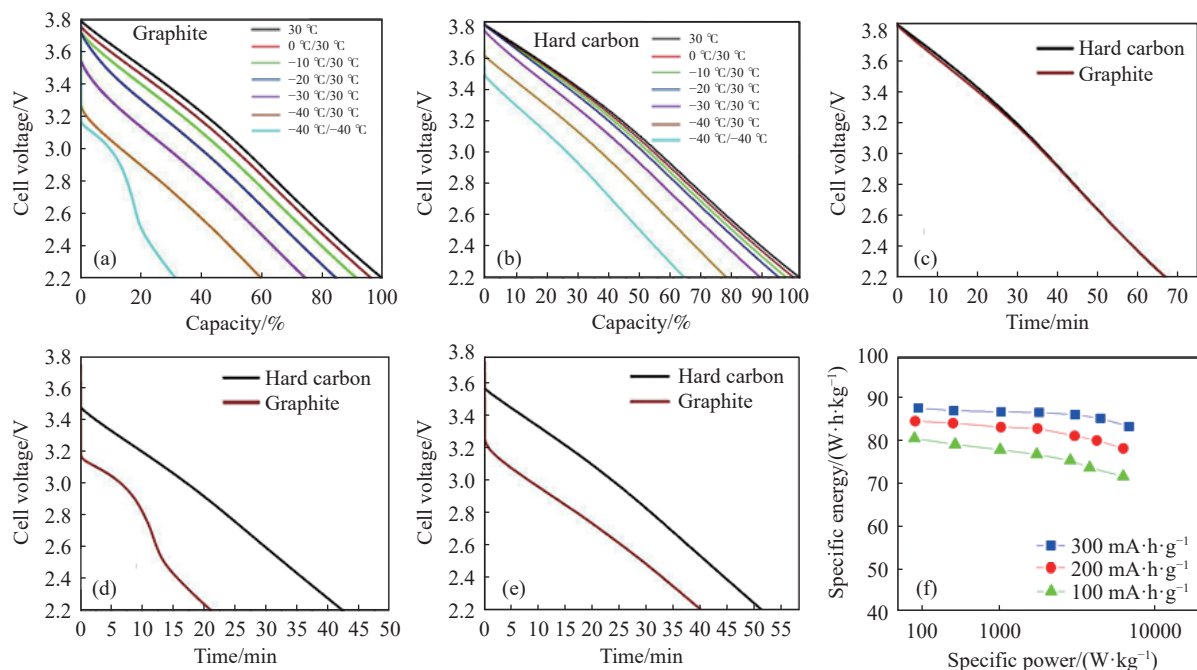


图 1 (a) 石墨和 (b) 硬碳基 LIC 在室温充电、各种低温放电及 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充放电时的放电曲线; 石墨和硬碳基 LIC 在 (c) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 (d) $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的充放电曲线; (e) 石墨和硬碳基 LIC 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 充电, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 放电时的放电曲线^[21]; (f) 不同预嵌锂量的 Ragone 曲线^[28]

Fig.1 Discharge graphs at room temperature charge and various low-temperature discharge and $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ charge and discharge for (a) graphite and (b) hard carbon; discharge curves for graphite and hard carbon-based cells for (c) charge and discharge at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) charge and discharge at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (e) charge at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and discharge at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[21]; (f) Ragone plots with different pre-embedded lithium amounts^[28]

进行着重研究. LIC 电解液在低温条件下主要面临以下挑战: 电导率降低, 由于低温条件下, 电解液中离子的迁移速度减慢, 电导率会明显降低; 黏度增加, 低温还会导致电解液的黏度增加, 这进一步降低了离子在电解液中的移动速度; 活化能增大, 低温条件下, 电解液中化学反应的活化能会增大, 导致反应进行难度增加; 脱溶剂困难, Li^+ 脱去溶剂包围层的过程在低温下会变得困难, 致使离子的迁移速度变慢. 现阶段低温 LIC 电解液的主要成分与 LIB 电解液基本一致, 主要由锂盐、有机溶剂和功能添加剂组成. 以电解液主要成分作为出发点, 开发新型锂盐, 制备高性能有机溶剂以及寻找良好的低温添加剂是未来长期的研究目标. 下文从电解液的工作机理及其主要组成等四个方面对 LIC 低温性能的研究进行了概述, 并对未来 LIC 低温电解液进行了展望.

2.1 低温电解液储能机制

LIC 储能机制主要涉及四个步骤: 嵌入、扩散、解脱和迁移, 而这些步骤均在电解液与电极之间的界面处进行, 低温工况下, 上述步骤的化学动力学速率明显降低. 因此提高 LIC 低温性能的前提是阐明电解液与电极材料在低温下的相互作用机制. 首先 LIC 在充放电过程中正负极会与电解液发生化学副反应, 在负极侧形成固体电解液界面 (SEI) 膜, 在正极侧形成正极电解液界面 (CEI) 膜. SEI 和 CEI 膜的形貌、构造及化学性质在 LIC 中担任了重要角色, 很大程度上决定了 LIC 在低温环境下的循环稳定性、库伦效率、充放电效率. 负极表面 SEI 膜可以有效改善溶剂被 Li^+ 的还原程度, 正极表面 CEI 膜可以有效分隔正极活性表面和电解液, 提高正极材料耐氧化性并降低自放电效应^[32], 由此表明选择能够与电极材料形成高质量界面膜的电解液体系十分关键. 其次, LIC 做为储能器件, 电解液不只是移动 Li^+ 的介质, 也是发生电化学反应的平台. 因此, 深入探索低温条件下 LIC 电解液与正负极之间的具体作用机制对提高 LIC 低温性能同样具有重要意义^[33].

在电解液与负极的相互作用方面: 负极主要发生 Li^+ 的嵌入与脱嵌反应, 这些反应在负极表面形成难溶的 SEI 膜^[34]. 高质量 SEI 膜的稳定性取决于负极材料与电解液的成分, 在低温下, Li^+ 在电解液与电极材料之间的移动和吸附会减慢, 增加了传输阻力, 降低了 LIC 的充放电速度. 此外, Li^+ 通过电化学双层到 AC 正极的扩散阻抗也会随着电解液黏度的增加而增加, 这会对低温下 SEI 膜的

形成产生不利影响^[35].

在电解液与正极的相互作用方面: LIC 的正极通常采用高比表面积的材料, 在电极界面处形成双电层吸附和释放 Li^+ . 低温会改变正极界面处电解液离子的溶剂化结构, 诱发正极处电解液在高电势下产生不均匀的 CEI 膜, 阻碍电解液离子自由迁移进入电极孔道内部, 显著降低吸附和释放 Li^+ 的速率, 从而影响 LIC 的性能^[36].

Yuan 等^[37] 进一步研究了低温对 LIC 正负极电压的影响. 研究发现 Li^+ 扩散系数降低与低温电极极化增加是 LIC 在低温环境下功率密度降低的主要原因, 其中 HC 负极的极化要比 AC 正极更加严重, 且根据不同温度下 LIC 的电化学阻抗谱 (EIS) 可以发现, 低温 Li^+ 在电解液中的迁移界面阻抗 (R_{SEI}) 和电荷转移电阻 (R_{CT}) 会明显增加, 这些实验数据都充分说明了 HC 负极阻抗很大程度上决定了 LIC 的低温性能. 其中负极阻抗除了与电极材料本征特性有关的固体扩散阻抗外, 其他可能导致低温极化增大的阻抗均与电解液有关.

现阶段传统的电解液体系一般是在有机碳酸酯溶剂的混合物中溶解锂盐, 如 LiPF_6 /碳酸乙烯酯 (EC)+EMC 电解液体系, 该体系 LIC 具有优异的循环性能和容量保持率, 已经在众多应用中得到了很好的证明. 而对于低温环境下的 LIC 电解液, 首先应保证电解液具有良好的流动性, 使离子迁移与电荷转移能够正常进行, 其次要致力于改善电解液在低温环境下的电化学性能. 因此低温电解液体系与传统电解液体系相比, 高熔点、高黏度溶剂 (如 EC) 的含量应尽量减少^[38], 以防止电解液在低温下凝固. 此外具有高介电常数、宽液体范围、低熔点的碳酸脂类溶剂; 电化学稳定范围宽, 熔点很低的羧酸脂类溶剂; 高电负性的氟代添加剂等溶剂与添加剂也是降低电解液凝固点, 提高 LIC 低温性能的良好选择^[39-40].

2.2 低温电解液的溶质

LIC 电解液溶质主要有硼酸盐类, 含氟甲基类和亚胺类锂盐, 常见类型如表 1 所示. LiPF_6 是目前应用最为广泛的锂盐, 它是一种强电解质, 可以提供较高的离子电导率和良好的化学稳定性, 但其应用于大倍率放电时存在热稳定性差, 导电性差的劣势, 并且在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以下就会发生分解, 使得其在低温环境下的性能也相对较差, 但搭配合适的低温溶剂, 该锂盐也可以在低温环境下发挥其优势. 例如陈安国等^[41] 以 LiPF_6 为锂盐, PC+EC 为溶剂, 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (EMIMPF₆)

离子液体和碳酸二甲酯(DMC)为溶质作为电解液体系. 研究发现, 当 LiPF_6 与 EMIMPF_6 质量比为 8 : 1、DMC 添加量为 5.66% 时, 在 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温环境下 LIC 仍具有较快的电荷转移速度, 且充放电循环 4000 次后容量保持率可以达到 84.03%. 除了常见锂盐 LiPF_6 外, 双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 也被选为具有良好低温性能的 LIC 电解液锂盐^[42], 例如有研究表明 LiFePO_4 正极 LIC 在电解液 $\text{LiFSI}/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 5 : 2 : 3)中可充电至 4.3 V, 库伦效率接近 100%. $\text{LiFSI}/\text{EC}+\text{PC}+\text{DEC}+\text{VC}$ (质量分数 1%)电解液体系可以使 LIC 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下工作并且具有较高容量保持率^[43]. 因此具有较低的黏度、良好的稳定性和较高导电性的 LiFSI 已经受到了很高关注, 有望取代 LiPF_6 成为下一代新型锂盐.

2.3 低温电解液溶剂体系

溶剂的黏度、介电常数、熔点、沸点、闪点等都会显著影响低温电解液的电导率和循环性能. 例如, 介电常数的大小直接影响电荷的移动速度; 黏度的大小直接影响离子的迁移速率; 熔点、沸点则可以直接决定电解液的物理状态. 目前低温 LIC 电解液最常用的溶剂为有机溶剂, 以碳酸酯类为主, 羧酸酯类和亚硫酸酯类的应用也较为广

泛^[44-45], 常见的溶剂体系如表 2. 王鹏磊等^[43]探究了两种碳酸乙烯酯基电解液的低温性能, 分别采用了 EDD 体系 [$\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}+\text{质量分数 } 1\% \text{ 碳酸亚乙烯酯 (VC)}$] 和 EPD 体系 ($\text{LiFSI}/\text{EC}+\text{PC}+\text{DEC}$) 实验结果表明 EPD 基 LIC 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、0.5C 和 1C 倍率下的容量保持率分别可达 87.2% 和 79.6%, 且 EPD 基 LIC 具有更好的倍率性能与抗阻抗性, 图 2(a), (b) 为 LIC 在两种电解液体系中的充放电直流内阻曲线, EPD 体系 LIC 充放电直流内阻明显小于 EDD 体系 LIC, 以第六次放电为例, EPD 体系 LIC 内阻仅为 $1.2\text{ }\Omega$, 比 EDD 体系 LIC 小了将近 30%. EPD 基 LIC 的优异低温性能与体系中的低熔点共溶剂 PC 和新型电解液锂盐 LiFSI 密不可分. 加入低熔点、高介电常数的 PC 有效地抑制了 EC 在低温下的结晶析出, 可以显著提高 LIC 的低温性能^[46]. LiFSI 则使电解液具有了更高的电导率与 Li^+ 迁移数, 其阴离子 (FSI^-) 结构中存在的 S—F 键可以还原断裂生成 LiF , LiF 进一步参与反应形成机械强度较大的 SEI 膜^[47]. Yin 等^[48] 利用溶剂热法制备了新型负极材料 $\text{TNO}@\text{EG}$ (TiNb_2O_7 均匀分布于膨胀石墨 EG). 基于此电极材料, 选择 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ 作为电解液体系, 其中 EMC 相比于其他溶剂黏度相似, 但液体温度范围更广, 蒸气压更

表 1 常见锂盐及其性质

Table 1 Common lithium salts and their properties

Name	Molecular weight	Melting point/ $^\circ\text{C}$	Conductivity/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Heat stability	Water solubility
Lithium Hexafluorophosphate (LiPF_6)	151.91	200	10.00	Poor	Good
Lithium Tetrafluoroborate (LiBF_4)	93.74	293	4.50	Excellent	Good
Lithium Bis(oxalate) Borate (LiBOB)	193.79	234	7.50 (25 $^\circ\text{C}$)	Excellent	Poor
Lithium difluorooxalate borate (LiODFB)	143.77	265	—	Excellent	Average
Lithium difluorosulfonamide (LiFSI)	187.07	124	10.40 (25 $^\circ\text{C}$)	Good	Poor
Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide (LiTFSI)	287.08	190.5	6.18	Good	Poor

表 2 常见溶剂体系及其性质

Table 2 Common solvent systems and their nature

Electrode material		Electrolyte system	Operating temperature/ $^\circ\text{C}$	Capacity retention rate/%	References
Cathode	Anode				
AC	HC	$\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$	-30	59.8	[49]
AC	SC	$\text{LiFSI}/\text{EC}+\text{PC}+\text{DEC}$	-40	34.2	[28]
AC	HC	$\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$	-20	80.1	[17]
AC	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMIMPF}_6$	-60	84.03	[24]
AC	$\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{EG}$	$\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$	-60	42	[32]
AC	HC	$\text{LiFP}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{MB}+\text{LiDFOB}$	-40	77	[15]

低, 作为共溶剂可以使 LIC 具有更宽的温度范围. 如图 2(c), 不同体积含量 EC 电解质的离子电导率 (δ) 随温度 (T) 的变化趋势表明, 当 EC 体积比为 20% 时, 电解液在低温下的电导率下降趋势明显小于其他电解液体系, 且在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时以 5C 循环 340 次后容量保持率可达 86.7%. 此外, 在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的超低温环境下, 该电解液体系也可以保持较好的流动性, 为该体系 LIC 在更低的温度下工作提供了可能.

2.4 电解液添加剂

添加剂在电解液中起着举足轻重的作用, 它能够以极小的含量提高 LIC 的充放电容量、循环性能、高低温性能以及电极界面的成膜性能, 而且基本不会增加电解液的成本, 是提高 LIC 低温性能的研究重点^[50]. LIC 添加剂的类型主要包括负极成膜添加剂、高电压添加剂和铵盐添加剂^[51]. 常用 LIC 低温添加剂及其物理性质如表 3 所示, 其中负极成膜添加剂占据主导地位, 如 FEC、亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、VC 等, 这些成膜添加

剂会与溶剂一起参与电极表面反应形成稳定的 SEI 膜^[52]. 其中 FEC 是目前常用的商用电解液添加剂, 在低温环境下对 SEI 膜的形成具有明显的促进作用, 并且有利于提升 LIC 的循环稳定性^[53]. Yuan 等^[37] 研究了 VC、FEC 和 1,3,2-二硫代烷 (DTD) 三种电解液添加剂在 $25\sim-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内对 HC 负极速率性能的影响, 在 E1 电解液体系 ($1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{MB}$ (体积比为 $1:1:3$)) 的基础上, 分别加入了体积分数为 2% 的 VC、FEC、DTD 添加剂得到 E2, E3, E4 三种电解液体系. 在不同温度下对使用以上电解液体系的 LIC 进行倍率性能测试, 实验结果验证了 FEC 添加剂具有良好的低温性能. 含 FEC 电解液体系即使在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下也具有一定的放电能力如图 3(a), 为了寻找最佳的 FEC 配比, 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温环境下对添加不同含量 FEC 的电解液体系 LIC 进行了电化学测试, 结果如图 3(b), (c) 所示. 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时含 5% FEC 电解液的 LIC 倍率性能最佳, $0.02\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电比容量可以达到 $130\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而

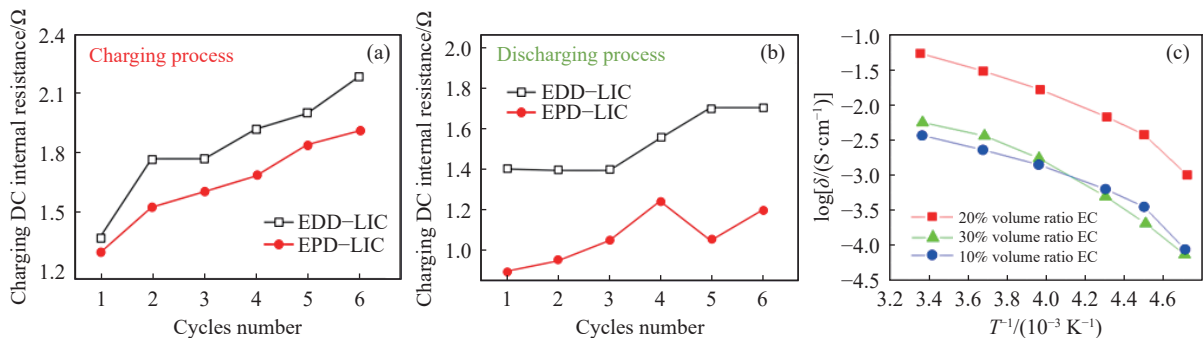


图 2 (a) 充电与 (b) 放电过程直流内阻变化曲线^[43]; (c) 在 $-60\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内 EC 电解液的电导率变化图^[48]

Fig.2 (a) DC internal resistance curves during (a) charging and (b) discharging processes^[43]; (c) changes in ion conductivity of electrolytes with different EC contents at temperatures of $-60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[48]

表 3 常见低温添加剂及其物理性质

Table 3 Common low-temperature additives and their physical properties

Name	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Boiling point/ $^{\circ}\text{C}$	Molecular weight	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Flash point/ $^{\circ}\text{C}$
Fluoroethylene carbonate (FEC)	18	249	106.05	1.45	120
Vinylene carbonate (VC)	19	165	83	1.36	73
Ethylene sulfite (ES)	—	171	108.12	1.43	79
Propylene sulfite (PS)	14	187	122.1	1.47	67
Ethylene sulfate (DTD)	95	231	124.12	1.60	—
Lithium difluorooxalate borate (LiODFB)	271	—	143.77	—	—
Lithium oxalate borate (LiBOB)	300	—	193.79	—	—
Trimethylsilane borate (TMSB)	—	184	278.36	0.83	41
Tetramethylene sulfone (TMS)	28	285	120.17	1.26	110
Trimethylsilane phosphate (TMSP)	—	81	314.54	0.94	24.4

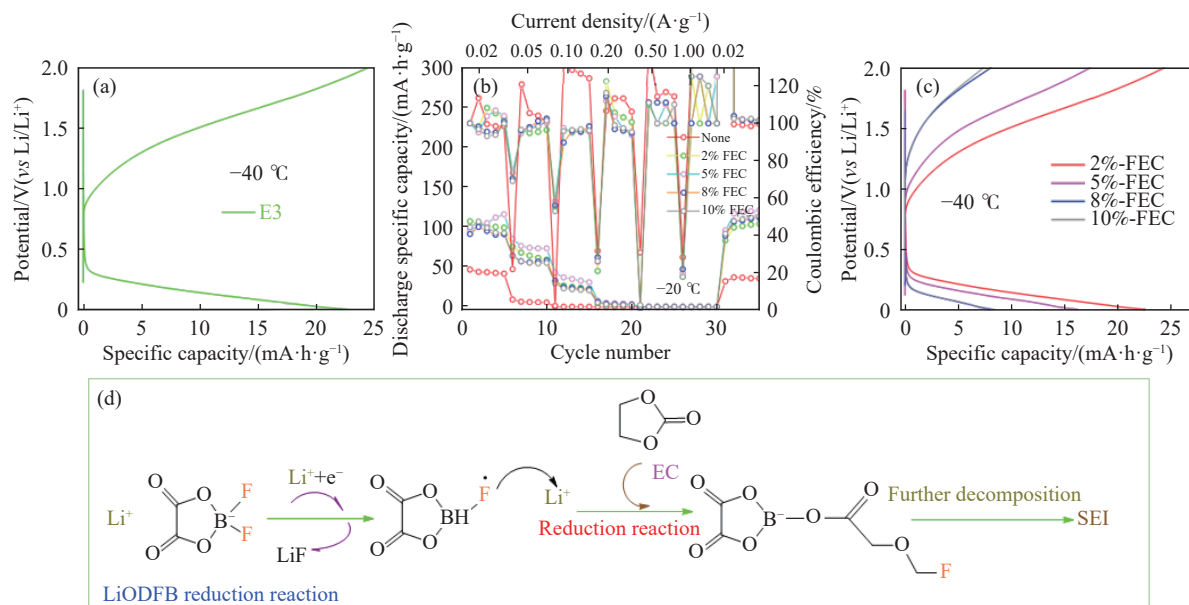


图3 (a) 电解液体系 E3 在-40 °C 温度下 HC 阳极速率性能曲线; (b) -20 °C 不同体积比 FEC 电解液 HC 阳极在不同电流密度下的放电容量及其库伦效率性能图; (c) -40 °C 温度下不同体积比 FEC 电解液 HC 阳极速率性能曲线^[37]; (d) LiODFB 在 EC 基电解液中的成膜机制^[54]

Fig.3 (a) Rate performance curves of hard carbon anodes in electrolyte systems E3 at -40 °C; (b) performance chart of discharge capacity and Coulombic efficiency of HC anodes with different volume ratios of FEC electrolyte at -20 °C and different current densities; (c) rate performance curves of HC anodes with different volume ratios of FEC electrolytes at -40 °C^[37]; (d) film-forming mechanism of LiODFB in EC-based electrolytes^[54]

在-40 °C 下 FEC 体积比为 2% 时具有最佳的放电能力, 放电比容量约为 23 mA·h·g⁻¹。

除上述较为传统的添加剂外, 一些新的低温添加剂逐渐被开发利用, 例如二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 不仅可以作为 LIC 电解液的锂盐, 也是一种性能较好的负极成膜低温添加剂^[21]。其反应机理如图 3(d) 所示, 它一般用于 EC 基电解液中, 在负极生成的 LiF 是 SEI 膜的重要组成部分之一, 生成的 d-LiODFB 可以与 EC 反应, 反应物进一步分解参与形成稳定的 SEI 膜^[54]。为了验证 LiODFB 作为低温负极成膜添加剂的可靠性, Cappelto 等^[21] 在 1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+EMC+MB (体积比为 1 : 1 : 3) 的电解液体系中加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 LiODFB 作为添加剂, 该电解液可使 AC//HC 体系 LIC 在-40 °C 的低温环境下容量保持率达到 77%。

高电压添加剂可以有效抑制电解液的氧化速率, 不仅防止低温下电极与电解液发生不可逆副反应, 也能促进正极电解液界面膜 (CEI) 的形成^[55]。高电压添加剂主要包括二草酸硼酸锂环丁砜 (TMS)、三苯基亚磷酸酯 (TPP)^[56]、三 (三甲基硅烷基) 磷酸酯 (TMSP) 等。Liao 等^[57] 和 Rong 等^[58] 将 TMSP 用于 1.0 mol·L⁻¹ LiPF₆/EC+DMC+EMC (体积比为 1 : 1 : 1) 电解液体系中, 通过观察发现 TMSP 主要通过正极表面发生络合作用来改善 CEI 膜、保护正极材料。目前铵盐类添加剂主要是对亚

胺类锂盐的研究, 如 LiFSI 和三氟甲基磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 等, 该类铵盐作为锂盐电解液体系的 LIC 电化学性能已经得到了初步认证, 有望在低温电解液体系中发挥更大的作用^[51]。

3 下一代低温电解液

虽然目前 LIC 低温电解液仍然将 LIB 低温电解液作为基础, 但 LIC 正极表面发生离子可逆脱附反应, 储能机制与 LIB 完全不同, 因此必须开发新型电解液以满足 LIC 大功率, 高能量的需求。LIC 常规电解液体系很大程度上需要依赖溶剂 EC 的存在 (良好的钝化性能和高介电常数), 但是 EC 存在易结晶、Li⁺ 传输缓慢、高电阻的缺陷。基于此陆续出现了一些不含 EC 的有机电解液, 如乙酸甲酯 (MA)、丁酸甲酯 (MB)、乙酸乙酯 (EA)、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丁酯 (BA), γ-戊内酯 (GVL) 等不饱和脂肪族作溶剂。它们具有黏度低、凝固点低、抗氧化能力强等优良的物理性质, 其中 MA 是具有最短脂肪链的有机化合物, 它具有低冰点、高电化学稳定性、高溶解性、高安全性以及良好的生物降解性等优势, 已成为许多低温溶剂的理想选择^[59-60]。但是 MA 具有热力学不稳定性, 可能会在高温或高压的环境下发生分解或反应^[61]。为了使 MA 能够实际应用于电解液并发挥良好的低温性能, Lei 等^[62] 通过实验验证了电解

液还原稳定性与溶剂化结构的密切相关性,并进一步设计了以 LiFSI 为锂盐、MA 和氟苯 (FB) 为溶剂的电解液. FB 可以通过偶极-偶极间的相互作用促进阴离子进入溶剂化壳层,改善电解液的溶剂化结构,提高 MA 的最低未占据分子轨道能量 (LUMO),达到改善电解液还原稳定性的目的.当电解液中 LiFSI/MA+FB 的体积比为 1 : 4 : 5 时 (LMF145),常温下展现了优于常规碳酸盐电解液 (RCE 体系, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/EC+DMC (体积比为 1 : 1)) 体系的电化学性能,通过进一步比较两种电解液体系的物理与电化学性能可以发现 LMF145 具有更优异的低温性能,如图 4(a) LMF145 在 -70°C 时仍具有良好的流动性.图 4(b), (c) 在 -20°C 的低温环境下对 LMF145 及 RCE 两种电解液体系 LCO-石墨电池进行了倍率性能和循环性能测试, LMF145 体系电池倍率性能始终优于 RCE 体系,且 MF145 在 1C 下循环 1000 次后,电池容量仍保持 90% 的初始容量,这比在 RCE 0.5C 循环 500 次后的容量保留好的多.图 4(d), (e) 展示了 LMF145 体系在极低温度下优良电化学性能, LMF145/LCO-石墨电池在 -40°C 下循环 100 次后也可以达到 93% 的初始容量保持率,在 -60°C 下以 0.05C 倍率放电,可以提供 $131 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,容量保持率达 93%.付呈琳等^[63]研究了 EC+EMC+DMC+EA 的溶

剂体系的低温性能,验证了 EA 作为低温溶剂的可靠性.除此之外,研究表明 MP^[64]、EP^[65] 和 BA^[66] 作为碳酸酯类混合溶剂,也能起到改善电解液低温性能的作用.

Holoubek 等^[67] 也通过比较了 LiFSI/(DOL-DME) 和 LiFSI / DEE(乙醚)两种体系 LIC 的低温性能验证了溶液的溶剂化结构对电解液低温性能的重要性. DEE 的存在减少了溶液中的配位 Li⁺数,使该体系具有更低的 R_{CT} ,在 -60°C 时库伦效率可达 98.4%.目前使用最广泛的调控溶剂化结构的添加剂为氟代有机化合物,其中 FB 最为常见,近期文献也报道了其他不同类型的氟代物^[68].例如, Rustomji 等^[69] 改变常规电解液体系,采用氟甲烷和二氟甲烷液化气 (LEG) 做溶剂,探究该体系电解液的低温性能. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI/氟甲烷电解液体系在 -22°C 时导电率可达 $1.2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, -60°C 的超低温环境下可达 $1.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.上述氟代体系电解液的氟取代率都相对较低,低氟溶剂会与 Li⁺形成强大的结合力,阻碍其去溶剂化转移的过程,众多研究表明在低氟溶剂体系中加入非极性的高氟取代共溶剂是改善该问题的有效策略^[70].高氟化合物抵消了高极性分子之间的强相互作用,扩大了电解液的液相范围,提高了 Li⁺转移数,可以有力促进电极材料体相中 Li⁺的嵌入过程.例如, Tan 等^[71] 研

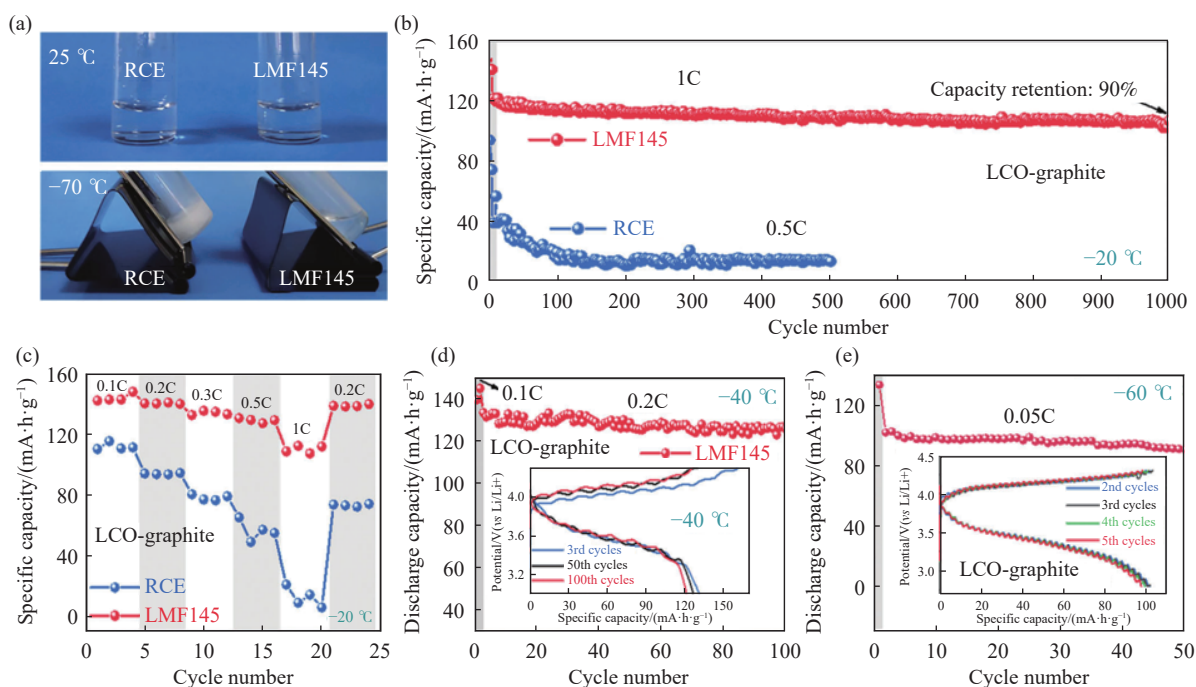


图 4 (a)RCE 与 LMF145 电解液在 25°C 和 -70°C 下的光学照片; RCE 和 LMF145 在 -20°C 下的 (b) 循环性能与 (c) 速率性能; LMF145 在 (d) -40°C 和 (e) -60°C 下的循环性能^[62]

Fig.4 (a) Optical photographs of RCE and LMF145 at 25°C and -70°C ; (b) cycling performance and (c) rate performance of LCO-graphite cells in RCE and LMF145 at -20°C ; cycling stabilities of LCO-graphite cells in LMF145 at (d) -40°C and (e) -60°C ^[62]

究了三氟乙酸乙酯(ETFA)作为共溶剂的电化学性能. 用 ETFA 代替 EA 溶剂, Li^+ 与 ETFA 的结合能 ($10.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 远小于 Li^+ 与 EA ($28.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、DMC ($19.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、EC ($21.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的结合能, 因此 ETFA 分子的去溶剂化比典型的碳酸盐电解液更容易, 电化学性能测试结果也表明该氟化电解液溶剂可以显著提升 LIC 的低温性能. 氟原子作为卤素原子中电负性最强的原子在 LIB 电解液体系中展现了良好的低温性能, 为未来 LIC 低温电解液的研究方向提供了新的思路^[72].

4 总结与展望

LIC 作为性能优良的新型储能设备, 随着应用范围的不断扩大其在低温环境下是否能展现出较好的电化性能至关重要. LIC 的低温性能主要取决于其独特的正极电荷物理吸附, 负极 Li^+ 嵌入与脱嵌的储能机制, 与电极材料、电解液的选取设计策略密切相关, 因此本文着重从电极材料和电解液两个方面综述了改善 LIC 低温性能的研究进展. 电极材料是支持大电流快速充放电和高功率密度的重要部件, 选择性能良好的电极材料对 LIC 的低温性能至关重要, 可以通过对现有电极材料进行化学改性、表面修饰、离子嵌入以及研发快速插层类新型电极材料来实现正极材料高导电性、高比表面积、高体积密度和负极材料高比容量, 低电压平台, 长循环寿命的优异性能. 电解液是连接正负极的重要桥梁, 目前多种电解液体系展现了良好的低温性能, 如 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{FEC}$ 可在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温环境下工作, $\text{LiFSI}/\text{EC}+\text{PC}+\text{DEC}$ 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下容量保持率可达 87.2%. 除上述体系外, 目前文献报道的 LIC 低温电解液还相对较少, 因此寻找可以在低温环境下保持高电导率和离子扩散能力的电解液体系仍是现阶段及未来的研究方向. 添加剂作为整个电解液体系的精髓, 虽然含量极少, 但重要性不可小视. 低温添加剂可以降低电解液的黏度, 降低电化学阻抗, 提高 LIC 的低温充放电能力, FEC、VC、PS、LiODFB 等常用低温添加剂与合适的溶剂体系与锂盐搭配, 均可使 LIC 表现出优异的低温性能. 未来研究应在优化传统体系电解液和电极材料的基础上, 充分考虑两者之间的协同作用, 打破常规界限, 尝试合成新型添加剂.

参 考 文 献

- [1] Chen H S, Li H, Xu Y J, et al. Research progress on energy storage technologies of China in 2022. *Energy Storage Sci Technol*, 2023,

12(5): 1516

(陈海生, 李泓, 徐玉杰, 等. 2022 年中国储能技术研究进展. 储能科学与技术, 2023, 12(5): 1516)

- [2] Chen G X, Sun X Z, Zhang X, et al. Progress of high-power lithium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 612
(陈港欣, 孙现众, 张熊, 等. 高功率锂离子电池研究进展. 工程科学学报, 2022, 44(4): 612)
- [3] Molahalli V, Chaithrathree K, Singh M K, et al. Past decade of supercapacitor research—lessons learned for future innovations. *J Energy Storage*, 2023, 70: 108062
- [4] Samantaray S, Mohanty D, Hung I M, et al. Unleashing recent electrolyte materials for next-generation supercapacitor applications: A comprehensive review. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108352
- [5] Jin L M, Guo X, Shen C, et al. A universal matching approach for high power-density and high cycling-stability lithium ion capacitor. *J Power Sources*, 2019, 441: 227211
- [6] Tian Y, Huang Z J, Long T, et al. Performance analysis and modeling of three energy storage devices for electric vehicle applications over a wide temperature range. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135317
- [7] Mahdi S, Hamidreza B S. A comprehensive review of lithium ion capacitor: Development, modelling, thermal management and applications. *J Energy Storage*, 2021, 34: 102019
- [8] Shellikeri A, Hung I, Gan Z, et al. *In situ* NMR tracks real-time Li ion movement in hybrid supercapacitor–battery device. *J Phys Chem C*, 2016, 120(12): 6314
- [9] Zhang X H, Sun X Z, Zhang X, et al. Prospect of lithium-ion capacitor application in new energy field. *Adv Technol Electr Eng Energy*, 2020, 39(11): 48
(张晓虎, 孙现众, 张熊, 等. 锂离子电容器在新能源领域应用展望. 电工电能新技术, 2020, 39(11): 48)
- [10] Yin L, Li S, Liu X H, et al. Ionic liquid electrolytes in electric double layer capacitors. *Sci China Mater*, 2019, 62(11): 1537
- [11] Wu J Z. Understanding the electric double-layer structure, capacitance, and charging dynamics. *Chem Rev*, 2022, 122(12): 10821
- [12] Zhang M C, Fan H Q, Gao Y, et al. Preaddition of cations to electrolytes for aqueous 2.2 V high voltage hybrid supercapacitor with superlong cycling life and its energy storage mechanism. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(15): 17659
- [13] Cheng Q, Chen W. Analysis of the electrolyte characteristics on the performance of electric double layer capacitor. *J Power Sources*, 2020, 469(12): 228404
- [14] Zhang S S. Dual-carbon lithium-ion capacitors: Principle, materials, and technologies. *Batter Supercaps*, 2020, 3(11): 1137
- [15] Yoo D J, Liu Q, Cohen O, et al. Understanding the role of SEI layer in low-temperature performance of lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(9): 11910
- [16] Guo R, Han W. The effects of electrolytes, electrolyte/electrode interphase, and binders on lithium-ion batteries at low temperature.

- Mater Today Sustain*, 2022, 19: 100187
- [17] Fang C C, Yin Y F, Ding J J, et al. *A Low-Temperature Lithium-Ion Capacitor Electrolyte Preparation Process and Device*: China Patent, 202110565466. 2021-08-24
(方聪聪, 尹叶芳, 丁佳佳, 等. 一种低温型锂离子电容器电解液制备工艺及装置: 中国专利, 202110565466. 2021-08-24)
- [18] Abdelaal M M, Hsu H H, Liao W L, et al. Hierarchical porous activated carbon anode for dual carbon lithium-ion capacitors: Energy storage mechanisms and electrochemical performances. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2024, 154: 104912
- [19] Zhu H T, Li J X, Wu D C, et al. A novel pre-lithiation strategy achieved by the capacitive adsorption in the cathode for lithium-ion capacitors. *Renew Energy*, 2023, 217: 119163
- [20] Yuan S, Lai Q, Duan X, et al. Carbon-based materials as anode materials for lithium-ion batteries and lithium-ion capacitors: a review. *J Energy Storage*, 2023, 61: 106716
- [21] Cappelto A, Cao W J, Luo J F, et al. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-ion capacitor pouch cells. *J Power Sources*, 2017, 359: 205
- [22] Zhao L F, Hu Z, Lai W H, et al. Hard carbon anodes: Fundamental understanding and commercial perspectives for Na-ion batteries beyond Li-ion and K-ion counterparts. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(1): 2002704
- [23] Arnaiz M, Canal-Rodríguez M, Carriazo D, et al. Enabling versatile, custom-made lithium-ion capacitor prototypes: Benefits and drawbacks of using hard carbon instead of graphite. *Electrochim Acta*, 2023, 437: 141456
- [24] Zou K, Deng W, Cai P, et al. Prelithiation/presodiation techniques for advanced electrochemical energy storage systems: concepts, applications, and perspectives. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(5): 2005581
- [25] Lee W S V, Huang X L, Tan T L, et al. Low Li^+ insertion barrier carbon for high energy efficient lithium-ion capacitor. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(2): 1690
- [26] Li Z, Sun X Z, Liu W J, et al. A comparative study of pre-lithiated hard carbon and soft carbon as anodes for lithium-ion capacitors. *J Electrochem*, 2019, 25(1): 122
- [27] Zhang J, Wang J, Shi Z, et al. Electrochemical behavior of lithium ion capacitor under low temperature. *J Electroanal Chem*, 2018, 817: 195
- [28] Yao J H, Han P X, Han X Q, et al. Study of hard carbon for lithium ion capacitor and its low temperature performance. *Chin J Power Sources*, 2018, 42(1): 87
(姚建华, 韩鹏献, 韩晓琪, 等. 硬炭用于锂离子电池的研究及其低温性能. 电源技术, 2018, 42(1): 87)
- [29] Zhou X, Wang J, Yang J, et al. Rational match of a bamboo-derived porous foam carbon cathode and carbon framework-supported nano-ZnO anode for high-performance lithium-ion capacitors. *ACS Appl Mater Inter*, 2022, 5(1): 832
- [30] Zhang G Q, Huo J H, Wang X, et al. P-doped TiO_2/C nanotubes as anodes for high-performance Li-ion capacitors. *Acta Chim Sin*, 2023, 81(1): 6
(张国强, 霍京浩, 王鑫, 等. 基于 P 掺杂 TiO_2/C 纳米管负极的高性能锂离子电池. 化学学报, 2023, 81(1): 6)
- [31] Zhao W Q, Yang J W, Yang B Y, et al. N-doped carbon knotting carbon nanotube sponge networks for lithium-ion capacitor anodes. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6(11): 9306
- [32] Sun X Z, An Y B, Geng L B, et al. Leakage current and self-discharge in lithium-ion capacitor. *J Electroanal Chem*, 2019, 850: 113386
- [33] Liu X, Sun Y J, Tong Y, et al. Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review. *Nano Energy*, 2021, 86: 106070
- [34] An S J, Li J L, Daniel C, et al. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 2016, 105: 52
- [35] Orsini F, Dollé M, Tarascon J M. Impedance study of the Li/electrolyte interface upon cycling. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1): 213
- [36] Sun X, Zhang X, Liu W, et al. Electrochemical performances and capacity fading behaviors of activated carbon/hard carbon lithium ion capacitor. *Electrochim Acta*, 2017, 235: 158
- [37] Yuan J, Qin N, Lu Y, et al. The effect of electrolyte additives on the rate performance of hard carbon anode at low temperature for lithium-ion capacitor. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(8): 3889
- [38] Kulova T L, Skundin A M. A critical review of electrode materials and electrolytes for low-temperature lithium-ion batteries. *Int J Electrochem Sci*, 2020, 15(9): 8638
- [39] Li Q Y, Lu D P, Zheng J M, et al. Li^+ -desolvation dictating lithium-ion battery's low-temperature performances. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(49): 42761
- [40] Han J H, Yang X H, Liu Z P. Effect of fluorinated carboxylic acid ester on lithium solvation as an additive in electrolyte and low-temperature insight on battery performance. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(19): 7682
- [41] Chen A G, Zhou X, Fu Z W, et al. Modification of LiPF_6 based electrolyte for Li-ion capacitor. *Battery Bimon*, 2023, 53(2): 146
(陈安国, 周雄, 付紫微, 等. 锂离子电池用 LiPF_6 基电解液的改性. 电池, 2023, 53(2): 146)
- [42] Wang M Q, Huai L Y, Hu G H, et al. Effect of LiFSI concentrations to form thickness- and modulus-controlled SEI layers on lithium metal anodes. *J Phys Chem C*, 2018, 122(18): 9825
- [43] Wang P L, An Y B, Geng L B, et al. The ethylene carbonate-based electrolyte of lithium-ion capacitors. *J South China Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 52(6): 22
(王鹏磊, 安亚斌, 耿琳彬, 等. 锂离子电池碳酸乙烯酯基电解液的研究. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(6): 22)
- [44] He H, Wang Y, Qiu J Y, et al. Research progress in low-temperature electrolytes for Li-ion battery. *Battery Bimon*, 2023, 53(2): 208
(何茜, 王跃, 邱景义, 等. 锂离子电池用低温电解液的研究进展.

- 电池, 2023, 53(2): 208)
- [45] Wu T. Electrochemical study on mixture of 1M LiPF₆ and carbonate solvents as an electrolyte in graphite/ lithium and graphene/ lithium-ion batteries. *Int J Electrochem Sci*, 2022, 17(11): 221171
- [46] Wang P L, Sun X Z, An Y B, et al. Additives to propylene carbonate-based electrolytes for lithium-ion capacitors. *Rare Met*, 2022, 41(4): 1304
- [47] Eshetu G G, Diemant T, Grugeon S, et al. In-depth interfacial chemistry and reactivity focused investigation of lithium-imide- and lithium-imidazole-based electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(25): 16087
- [48] Yin Y, Fang Z, Chen J W, et al. Hybrid Li-ion capacitor operated within an all-climate temperature range from -60 to +55 °C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(38): 45630
- [49] Yu S R, Liu G, Zheng J Q, et al. Excellent thermostable and mechanically reinforced lithium-ion capacitor based on inverse opal structural PVDF-HFP/MWCNT electrolyte. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(3): 3876
- [50] Ming J, Cao Z, Wu Y Q, et al. New insight on the role of electrolyte additives in rechargeable lithium ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(11): 2613
- [51] Khodr Z, Mallet C, Daigle J C, et al. Electrochemical study of functional additives for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(12): 120535
- [52] Schroeder M, Winter M, Passerini S, et al. On the use of soft carbon and propylene carbonate-based electrolytes in lithium-ion capacitors. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(8): A1240
- [53] Mao S B, Du J, Luo X, et al. Application of fluoroethylene carbonate in development of liquid electrolyte for low-temperature lithium-ion batteries. *Zhejiang Chem Ind*, 2023, 55(3): 11 (毛树标, 杜静, 罗霞, 等. 氟代碳酸乙烯酯在低温锂离子电池液体电解液开发中的应用. 浙江化工, 2023, 55(3): 11)
- [54] Cha J, Han J G, Hwang J, et al. Mechanisms for electrochemical performance enhancement by the salt-type electrolyte additive, lithium difluoro (oxalato) borate, in high-voltage lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2017, 357: 97
- [55] Huang G Y, Dong X, Du J W, et al. High-voltage electrolyte for lithium-ion batteries. *Prog Chem*, 2021, 33(5): 855 (黄国勇, 董曦, 杜建委, 等. 锂离子电池高压电解液. 化学进展, 2021, 33(5): 855)
- [56] Yang X, Cheng F, Ka O, et al. High-voltage lithium-ion capacitors enabled by a multifunctional phosphite electrolyte additive. *Energy Storage Mater*, 2022, 46: 431
- [57] Liao X, Zheng X, Chen J, et al. Tris (trimethylsilyl) phosphate as electrolyte additive for self-discharge suppression of layered nickel cobalt manganese oxide. *Electrochim Acta*, 2016, 212: 352
- [58] Rong H B, Xu M Q, Xie B Y, et al. Performance improvement of graphite/LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ battery at high voltage with added Tris (trimethylsilyl) phosphate. *J Power Sources*, 2015, 274: 1155
- [59] Zhang L, Fan H, Wang H Y. Methyl acetate-based solutions for dual-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2020, 342: 135992
- [60] Yao Y X, Yao N, Zhou X R, et al. Ethylene-carbonate-free electrolytes for rechargeable Li-ion pouch cells at sub-freezing temperatures. *Adv Mater*, 2022, 34(45): e2206448
- [61] Smart M C, Ratnakumar B V, Chin K B, et al. Lithium-ion electrolytes containing ester cosolvents for improved low temperature performance. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(12): A1361
- [62] Lei S, Zeng Z Q, Yan H, et al. Nonpolar cosolvent driving LUMO energy evolution of methyl acetate electrolyte to afford lithium-ion batteries operating at -60 °C. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(34): 2301028
- [63] Fu C L, Liao H Y, Yang G, et al. Research on the application of ethyl acetate in the electrolyte of lithium-ion batteries. *Chem Reagents*, 2012, 34(Suppl 1): 67 (付呈琳, 廖红英, 杨光, 等. 乙酸乙酯在锂离子电池电解液中的应用研究. 化学试剂, 2012, 34(增刊 1): 67)
- [64] Ohta A, Koshina H, Okuno H, et al. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1995, 54(1): 6
- [65] Li X P, Hao L S, Li W S, et al. Effect of ethyl propionate on low-temperature performance of LiFePO₄-based Li-ion battery. *J Electrochem*, 2013, 19(3): 237 (李小平, 郝连升, 李伟善, 等. 丙酸乙酯对 LiFePO₄ 锂离子电池低温性能的影响. 电化学, 2013, 19(3): 237)
- [66] Zhu C, Lv W, Chen J, et al. Butyl acrylate (BA) and ethylene carbonate (EC) electrolyte additives for low-temperature performance of lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2020, 476: 228697
- [67] Holoubek J, Liu H, Wu Z, et al. Tailoring electrolyte solvation for Li metal batteries cycled at ultra-low temperature. *Nat Energy*, 2021, 6(3): 303
- [68] Yoo D J, Liu Q, Cohen O, et al. Rational design of fluorinated electrolytes for low temperature lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(20): 2204182
- [69] Rustomji C S, Yang Y, Kim T K, et al. Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Science*, 2017, 356(6345): eaal4263
- [70] Fan X L, Ji X, Chen L, et al. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents. *Nat Energy*, 2019, 4: 882
- [71] Tan S, Rodrigo U N D, Shadik Z, et al. Novel low-temperature electrolyte using isoxazole as the main solvent for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 24995
- [72] Lei S, Zeng Z Q, Liu M C, et al. Balanced solvation/de-solvation of electrolyte facilitates Li-ion intercalation for fast charging and low-temperature Li-ion batteries. *Nano Energy*, 2022, 98: 107265