



宽温域锂电池电解液研究进展

戚世翰¹, 王中升², 郭康隆², 李秀^{1*}, 马建民^{1*}

1. 电子科技大学材料与能源学院, 成都 611731;

2. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082

* 联系人, E-mail: x.li@uestc.edu.cn; nanoelechem@uestc.edu.cn

2022-06-12 收稿, 2022-08-01 修回, 2022-08-02 接受, 2022-08-03 网络版发表

国家自然科学基金区域创新重点项目(U21A20311)资助

摘要 锂电池因具有高能量密度、长循环寿命、无记忆效应等优点, 在储能设备市场领域取得了巨大的成功. 应用场景的拓展是锂离子电池发展的方向之一, 航天、军事装备、极地探索等新型应用场景的不断增加, 要求锂离子电池应具有更宽的工作温度区间, 因此, 开发宽温域锂电池技术迫在眉睫. 然而过低的工作温度会带来电解液黏度增大、电池内阻增大、电池可逆容量下降、电化学反应路径改变等问题; 过高的工作温度则会对电解液/电极界面、电极材料稳定性带来挑战, 带来副反应增多的问题. 开发适用于宽温域锂电池的电解液体系是解决上述问题的关键. 基于此, 本文将从极端温度对于电池运行机理的影响、高温以及低温电解液等方面, 探讨近年来宽温域锂电池电解液的研究进展, 并针对领域内需要解决的问题和未来发展方向进行展望.

关键词 锂电池, 电解液, 低温电解液, 高温电解液, 界面调控

锂电池的发展过程充满曲折. 自20世纪70年代Goodenough课题组^[1]、Whittingham课题组^[2]发现层状氧化物、硫化物的储锂性能后, 以金属氧化物、硫化物为正极, 金属锂为负极的金属锂电池受到了研究者的广泛关注. 然而锂负极的界面不稳定、低熔点等问题, 引发了研究者对于锂电池的安全担忧. 直到20世纪90年代, 日本索尼公司率先以石墨负极替代金属锂制备的锂离子电池解决了锂负极的安全性问题, 加之锂离子电池高能量密度、无记忆效应等优点, 迅速占领了便携式电子设备、电动汽车等市场. 然而石墨负极低的储锂容量(372 mAh g⁻¹)限制了其能量密度, 因此近些年来高容量的锂负极重新获得关注^[3,4].

多应用场景既体现了锂电池的优势, 也是其发展的驱动力. 如图1(a)所示^[5], 在电动汽车、便携式电子

设备等应用场景, 锂电池只需要满足15~35℃的工作温度. 然而在一些特殊应用场景需要锂电池突破该温度范围, 如石油工业需要锂电池适应约80℃的工作环境, 而用于极端环境工作机器人的锂电池甚至需要在~150℃的环境中稳定运行^[6,7]; 在低温方面, 极地探索、航天工业等应用场景则需要锂电池在-40℃甚至-80℃的环境中运行^[8,9]. 如此极端的工作温度为锂电池的运行带来了挑战. 如图1(b)所示^[10], 过低的工作温度会使锂电池内电化学反应的动力学过程变慢. 由于电解液黏度增大、电解质盐溶解度降低、Li⁺去溶剂化能垒升高等原因, 在低温下, 电荷转移的每一个阶段, 从电解质和电极材料内的离子扩散到电极-电解液界面上的电荷转移的速率明显降低, 这会引起电池极化增大、容量下降, 乃至难以工作^[11]. 此外, 过低的工作温

引用格式: 戚世翰, 王中升, 郭康隆, 等. 宽温域锂电池电解液研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2937–2949

Qi S H, Wang Z S, Guo K L, et al. Progress on wide-ranging temperature electrolytes for lithium batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2937–2949, doi: [10.1360/TB-2022-0659](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0659)

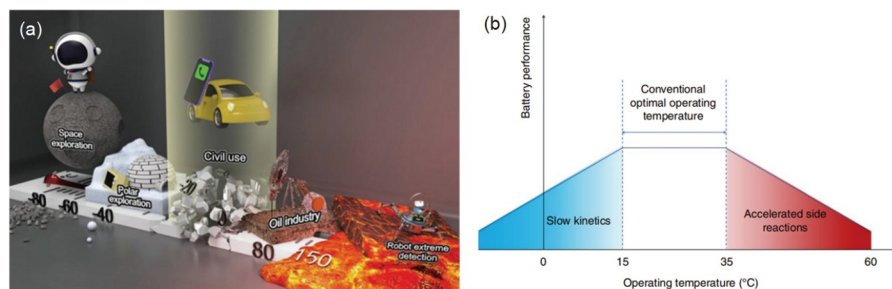


图1 (a) 锂电池面临的不同温度的应用场景示意图^[5]. Copyright © 2021, John Wiley & Sons; (b) 极端工作温度对于电池带来的影响^[10].

Copyright © 2019, Springer Nature

Figure 1 (a) Schematic diagram of faced application scenarios at different temperatures of lithium batteries^[5]. Copyright © 2021, John Wiley & Sons;

(b) The effect of extreme operating temperature on lithium battery^[10]. Copyright © 2019, Springer Nature

度还可能改变电化学反应路径,如在低温下,本应嵌入石墨负极层间的 Li^+ 可能在石墨负极表面被还原,形成枝晶,危害电池安全.而在高温工作环境中,由于电解液/电极界面稳定性下降,无法阻止电极和电解液副反应的发生,因此锂电池面临的主要挑战来自于过多的副反应^[12].此外,过高的工作温度对于电极材料的热稳定性也有一定挑战.

目前,已有相当数量的关于宽工作温度范围锂电池电极材料的研究被报道,如层状金属氧化物材料(钴酸锂、三元正极材料)、尖晶石镍锰酸锂等正极材料在较高温度下工作时,容易产生 O_2 、 CO_2 、 CO 等气态副反应产物^[13,14].不同于上述材料,由于 LiFePO_4 中的 PO_4 四面体结构和 FeO_6 八面体结构比层状金属氧化物正极中的 MO_6 八面体结构($\text{M}=\text{Ni}$, Co , Mn 等)更为稳定,因此 LiFePO_4 可以在高温环境、甚至 100°C 以上工作^[15].然而由于较差的电导率, LiFePO_4 低温下的性能有待提升.除了对于电极材料的研究,现阶段大多数关于宽温度工作范围电池的研究工作集中于电解液的优化.尽管固态电解质在高温下具有一定优势,但是使用固态电解质需要革新现有电池生产体系,会带来额外的成本,因此现阶段较为可行的方案是优化液态电解液组成,以此解决高、低温电池所面临的问题^[16].目前,宽温域电解液优化主要集中在提升电解液沸点、闪点,降低电解液凝固点、黏度,提升电解液/电极界面稳定性等.对相关工作进行综述、对比,找出其中规律,对于电解液工业生产和理论研究都具有重要的意义.虽然此前已有一些综述^[5,11]总结了高低温锂电池的研究进展,但是从电解液角度进行总结的工作缺较少.因此本文从极端温度对于电池运行机理的影响、高温电解液和低温电解液三个方面,综述了近年的宽温域

电解液的发展.

1 极端温度对于电池运行机理的影响

1.1 溶剂和电解质盐的选择

目前商业电解液使用的 LiPF_6 具有电导率高、与石墨负极兼容且热稳定性较好等优点,但是 LiPF_6 极易与水发生分解反应,其反应过程如下^[12]



高温下, LiPF_6 的分解反应更容易发生.即使在痕量水存在的情况下, LiPF_6 也会发生水解,生成 HF ,腐蚀电池内各种材料,因此高温电池需选用热稳定性更好的锂盐^[17].二草酸硼酸锂(LiBOB)有着高于 290°C 的热分解温度,并且不易与水发生分解反应.在高电压环境中, LiBOB 还可以在 Al 集流体表面形成一层钝化膜,阻止集流体被氧化腐蚀.但是, LiBOB 的应用也面临着一些问题:首先, LiBOB 的电导率不如 LiPF_6 ;其次, LiBOB 在碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)中的溶解度较低^[18].上述问题在高温工作环境中可以得到一定的缓解($60\sim 115^\circ\text{C}$).双氟草酸硼酸锂(LiDFBOB)是 LiBOB 的一种派生物锂盐,分解温度为 240°C .除了与 LiBOB 相同的优点外, LiDFBOB 还具有较高的电导率,并且在 EC 、 PC 溶剂中溶解度也较高.目前已有工作报道了 LiDFBOB 可以用于高温石墨/ LiFePO_4 电池体系^[19]. LiDFBOB 的缺点是在负极表面形成的固态电解质界面膜(SEI 膜)较厚,不利于 Li^+ 的扩散,并且价格较高^[20].双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)的热分解温度超过 $>200^\circ\text{C}$,双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)的热分解温度为 360°C .这

两种锂盐都有助于形成品质较好的SEI膜,但是这两种锂盐对于Al集流体无保护作用,在高电压情况下,铝箔集流体会被腐蚀,影响电池寿命^[21]。在配置LiFSI电解液和LiTFSI电解液时,可以加入少量LiPF₆盐作为添加剂,起到保护Al集流体的作用。

理想的电解液溶剂应具有高介电常数、低黏度、环境友好等特点。此外,有机溶剂的选择对锂电池电解液的高低温特性有极大影响。对于在极端温度下工作的锂电池,其电解液溶剂还需要满足低熔点、高沸点、高闪点的要求,以保证电解液的宽工作温度范围 and 安全性^[12]。目前已经被研究的溶剂包括碳酸酯类、醚类、砜类、腈类等,其中以碳酸酯类溶剂应用最为广泛。表S1^[22]列举了碳酸酯类溶剂的物理参数。其中,环状碳酸酯EC、PC具有高介电常数,可以保证锂盐的溶解和电解液的离子电导率,并且具有高闪点,可以保证电解液在高温下的安全性。但是这类溶剂黏度大,此外,EC的熔点为36.4℃,当电解液中含有大量EC时,随着温度降低,电解液中Li⁺电导率下降显著,限制了含有EC的电解液在低温条件下的使用。另外,PC分子与Li⁺之间的相互作用较强,在室温下会发生石墨层间的共嵌入现象,因此PC基电解液无法应用于含有石墨负极的锂离子电池^[23]。在低温条件下,PC与Li⁺之间的结合能进一步增强,更加剧了该问题的严重性。线性碳酸酯分子,如碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)等,虽然有较低的黏度,但是其介电常数较低,且无法有效形成SEI膜,难以作为单独溶剂使用。此外,这几种溶剂的闪点较低,在高温条件下的安全性较差。氟代碳酸酯是另一类新型的用于宽温域电解液的溶剂。相比于碳酸酯溶剂,氟代碳酸酯溶剂具有一定的热稳定性和高压稳定性。Hu等人^[24]采用氟代碳酸乙烯酯(FEC)、氟代碳酸甲乙酯(FEMC)、氟代乙基醚(FEPE)的混合液作为溶剂, LiPF₆作为电解质盐配置电解液,应用于石墨/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄电池体系。在55℃的工作环境和3.9~4.9 V的电化学窗口内,电池可以稳定运行。

醚类溶剂是近些年来被广泛研究应用于锂硫电池等体系的有机溶剂^[25]。虽然二乙二醇二甲醚(DEGDME)、三甘醇二甲醚(TEGDME)等醚类溶剂有低熔点、高沸点的优势,但是醚类电解液耐氧化性较差,在高电压环境下容易分解,限制了这类溶剂的实际应用。此外,也有氟代醚作为低温电池溶剂的报道^[26]。与之相比,砜类溶剂耐氧化性较强,有较大的介电常

数,可以应用于高压电池体系,且砜类溶剂沸点较高,也可用作高温电解液溶剂^[27]。

1.2 温度对电极/电解液界面的影响

极端温度可能会造成锂电池电化学行为恶化,给电池带来负面影响。首先,当温度过高时,电极与电解液的反应、电解液分解等副反应更容易发生。Waldmann等人^[28]通过能量色散X射线光谱(EDX)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP)技术,测试了不同温度下18650电池循环后负极的元素含量。如图2(a)所示,随着温度的升高,负极表面锰元素的含量上升,这是因为正极材料中的锰元素溶出,溶解于电解液中,并穿梭到了负极表面。此外,随着温度的升高,负极的厚度也会增加。如图2(b)所示,负极厚度增加的同时电池内阻也增大,这是因为高温下负极表面形成的SEI膜更厚。图2(c)所示的阿伦尼乌斯曲线图像(Arrhenius plot)也说明低于和高于25℃时,电池衰减(老化)机理不同: <25℃时,电池性能衰减主要是因为石墨负极表面锂析出;而>25℃时,电池性能衰减主要是由于正极材料结构被破坏、负极变厚。高温下正极结构稳定性的降低主要是因为电解液与正极、负极间的表面化学钝化机制的丧失。电解液在高温下的自身分解以及高温对界面膜的破坏都会导致电池高温性能变差。高温下,电解液各组分之间以及含有的微量水分都可能参与界面化学反应,高温也促使界面化学反应加剧,使得界面膜稳定性变差,这些因素均导致电池高温循环稳定性降低^[29-31]。

低温同样会对电极/电解液界面带来影响,主要原因是锂在低温环境中的生长机理与室温不同,不同的锂形貌、粒径带来不同的电极比表面积和表面特性,进而改变电极/电解液界面的特性。如图3所示^[10],在相同的沉积电流和容量下,当温度低于0℃时,沉积所形成的锂颗粒粒径较小,且相互聚集。随着工作温度的上升,所形成的锂颗粒粒径变大,分布得更更为分散,形状也不再为球形。图3(g)展示了不同温度下形成的锂颗粒的粒径分布。在特定温度下,锂颗粒的粒径分布近似于正态分布。随着温度的升高,锂的成核过电位($-\eta_n$)和沉积过电位($-\eta_p$)均逐渐减小(图3(h))。沉积形成的锂颗粒半径 r 与 $-\eta_n$ 的关系服从式(1)^[32,33]。

$$r = \frac{2\gamma V_m}{F|\eta_n|}, \quad (1)$$

式中, r 为形成的锂颗粒半径, γ 为金属锂负极与电解液界面的表面能, V_m 是Li的摩尔体积, F 为法拉第常数, η_n

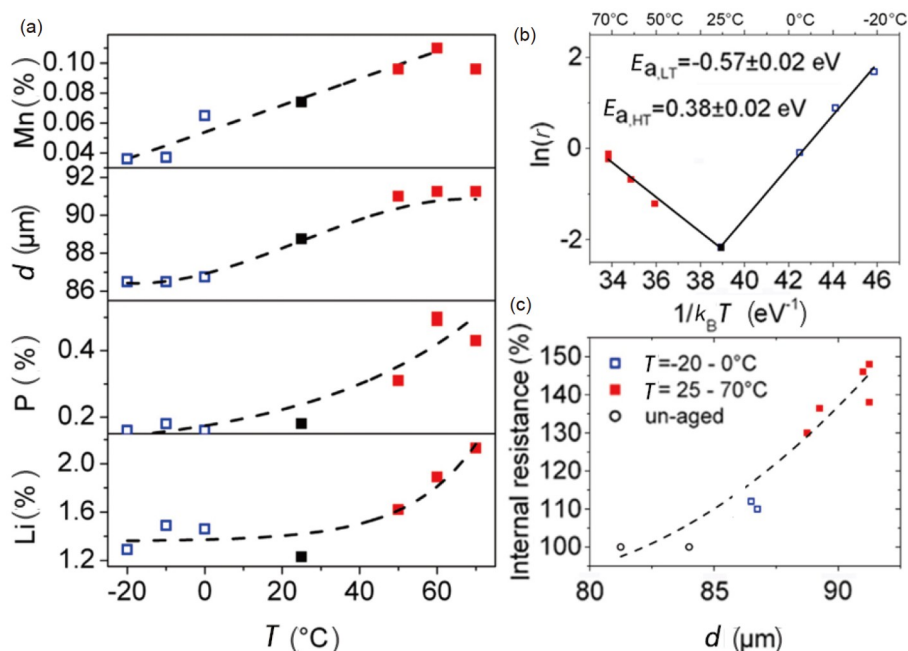


图2 不同温度下, 18650电池循环后负极元素含量和厚度分析(a), 老化行为的阿伦尼乌斯曲线(b), 电流密度为1 C. (c) 负极厚度与电池内阻的关系^[28]. Copyright © 2014, Elsevier. d 为极片厚度, E_a 为活化能垒, k_B 为玻尔兹曼常数, r 为老化速率

Figure 2 At different temperatures, (a) the analysis of anode element content and thickness of 18650 battery after cycling, (b) Arrhenius curve images of 18650 battery aging behavior. The current density is 1 C. (c) The relationship between negative electrode thickness and battery internal resistance^[28]. Copyright © 2014, Elsevier. d is the thickness of the electrode, E_a is the activation barrier, k_B is boltzmann constant, r is the aging rate

是锂沉积过程中的成核过电位. 在 γ , V_m , F 等参数均为恒定数值的条件下, r 和 η_n 应为线性关系分布(图3(i)). 从锂沉积的角度来说, 在更高的温度下形成的颗粒更大, 有助于减小金属锂暴露在电解液中的面积, 从界面化学的角度减少副反应的发生. 在低温下, 小的锂颗粒粒径带来的大比表面需要消耗更多电解液形成SEI膜, 致使锂金属电池的库伦效率低下.

作为商业化应用最为广泛的负极材料, 石墨负极的储锂行为同样受到温度的影响. 在常温下, Li^+ 优先嵌入石墨负极层间, 该反应电位 $> 0 \text{ V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$. 而只有当嵌入反应完成后, 锂析出(在石墨负极表面形成锂枝晶)的反应才会发生, 并且反应电位 $< 0 \text{ V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$. 而在低温条件下, 由于石墨晶格结构内 Li^+ 的迁移速率缓慢, 嵌入反应能垒升高, 与之竞争反应的 Li^+ 的还原反应则更容易发生, 因而锂析出变得更为容易, 甚至反应电位 $> 0 \text{ V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$ ^[34]. 同济大学戴海峰课题组^[35]采用容量为37 Ah的商业软包电池研究了该现象. 他们在 -10°C 的温度下对电池进行长循环, 循环后的石墨电极照片如图4(a)–(c)所示, 在电极的中心区域, 电极呈黑色(石墨), 而在边缘区域则出现了许多银白色物质, 即为析出的锂金属. 随着循环周次的不断增多, 析

出的锂金属也不断增加. 循环900周后, 锂金属完全覆盖了石墨电极表面(图4(c)). 如图4(d)所示, 锂离子电池中石墨负极的锂析出会带来很多问题: 首先, 锂枝晶的生长会刺破原本形成的SEI膜, 使得新鲜的锂金属暴露于电解液中, 会导致更多的电解液被消耗, 形成新的SEI膜, 不仅导致电池库伦效率低, 还会使SEI膜增厚, Li^+ 扩散距离变长, 电极的界面阻抗增大; 其次, 锂枝晶的不断生长还可能刺穿隔膜, 造成电池短路, 引发热失效, 带来安全隐患; 最后, 部分锂金属会破碎、游离于体系之外, 变成所谓的“死锂”, 使得参与电化学反应的锂元素减少, 造成电池的循环性能衰减.

不仅低温会造成石墨负极的锂析出, 电极的非均匀温度分布也会造成锂的析出^[36]. 半反应 $\text{A} + n\text{e}^- \rightarrow \text{B}$ 服从式(2):

$$a = \frac{\partial E_{\text{eq}}}{\partial T}, \quad (2)$$

其中, E_{eq} 是平衡电极电位, T 是反应温度, a 是温度系数. 斯坦福大学崔屹课题组^[36]测试了 Li^+ 嵌入石墨反应和 Li^+ 还原反应的 a . 根据计算结果可知, 在一个内部温度均一的电池中, 只有当温度超过 500°C 时, Li^+ 还原反应的电位才会高于 Li^+ 嵌入石墨反应的电位. 如图4(e)所

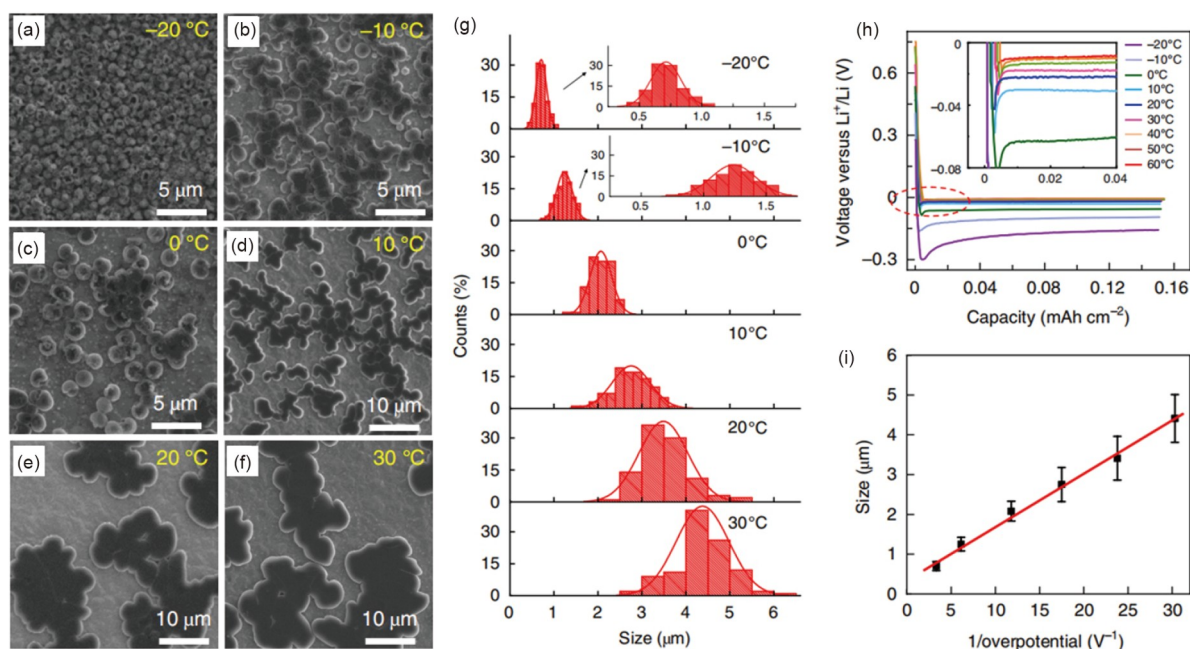


图3 不同温度下铜箔表面的锂沉积行为。(a~f) 扫描电子显微镜(SEM)照片;(g) 不同温度下电沉积的锂颗粒粒径分布;(h) 不同温度下的锂沉积电压曲线;(i) 电沉积的锂颗粒粒径与温度的关系。沉积所采用的电解液为 1 mol L^{-1} LiTFSI-1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)/LiNO₃ (添加剂), 沉积电流密度为 0.25 mA cm^{-2} , 沉积容量为 0.15 mAh cm^{-2} [10]。Copyright © 2019, Springer Nature

Figure 3 The deposition behavior of lithium metal on copper foil surface at different temperatures. (a~f) SEM photos; (g) particle size distribution of lithium electrodeposited at different temperatures; (h) voltage curve of lithium deposition at different temperatures; (i) the relationship between particle size of deposited lithium and temperature. The electrolyte used for deposition was 1 mol L^{-1} LiTFSI/1,3-dioxy-amy (DOL)/ethylene glycol dimethyl ether (DME)/LiNO₃ (additive), the deposition current density was 0.25 mA cm^{-2} , and the deposition capacity was 0.15 mAh cm^{-2} [10]。Copyright © 2019, Springer Nature

示, 电池内温度不均匀时, 数十K的温差就可以造成Li⁺还原反应的电位高于Li⁺嵌入石墨反应的电位, 即Li⁺还原反应更容易发生; 如果Li⁺嵌入反应的平衡电位为80 mV, 则温差超过71 K即发生锂析出现象; 如果Li⁺嵌入反应的平衡电位为10 mV, 则只需要7 K的温差便会发生锂析出现象。图4(f)进一步从反应电位的角度反映了该机理。

不同的工作温度对于负极表面形成的SEI膜的结构和成分也有着显著影响。图5展示了不同温度下电沉积形成的锂颗粒表面SEI膜的冷冻电子显微镜(Cryo-EM)图片。如前文所述, 在更高温度下形成的锂颗粒直径更大。在20°C下形成的SEI膜厚度为20 nm, 而在60°C条件下形成的SEI膜厚度为35 nm。在室温下形成的SEI膜结晶性更差, 为无定型结构; 在高温条件下形成的SEI膜则在外表面形成了一层高结晶度的Li₂O层, 这是高温下形成的SEI膜更厚的原因。Li₂O层有助于钝化负极界面, 阻止SEI膜中的有机组分溶解于电解液中, 并有助于钝化负极表面, 阻止副反应进一步发生[37,38]。

2 宽温域电解液研究进展

2.1 高温液态电解液研究进展

高温电池液态电解液体系应选用高温稳定的电解质盐和具有高沸点、高闪点的有机溶剂, 并需要解决高温下电极/电解液界面稳定性不足的问题。如前文所述, 各种锂盐和溶剂均有着自己的优缺点, 因此采用双盐体系和混合溶剂是一种可行的策略, 可以获得性能更优异的高温电解液体系。中国科学院宁波材料技术与工程研究所夏永高课题组[39]采用LiTFSI和LiODFB的双盐体系, 使用己二腈(ADN)和EC作为混合溶剂。其中, ADN具有高于100°C的闪点和280°C的沸点, 符合高温体系电解液溶剂的要求; 而EC有助于在负极表面形成稳定的SEI膜。如图6(a)所示, ADN/EC混合溶剂和所配置的高温电解液分别从140和158°C开始产生热分解。这说明所配置的高温电解液(0.8 mol L^{-1} LiTFSI + 0.2 mol L^{-1} LiODFB溶解于ADN/EC混合溶剂)拥有足够的热稳定性。该电解液应用于宽温度范围Li/Li₄Ti₅

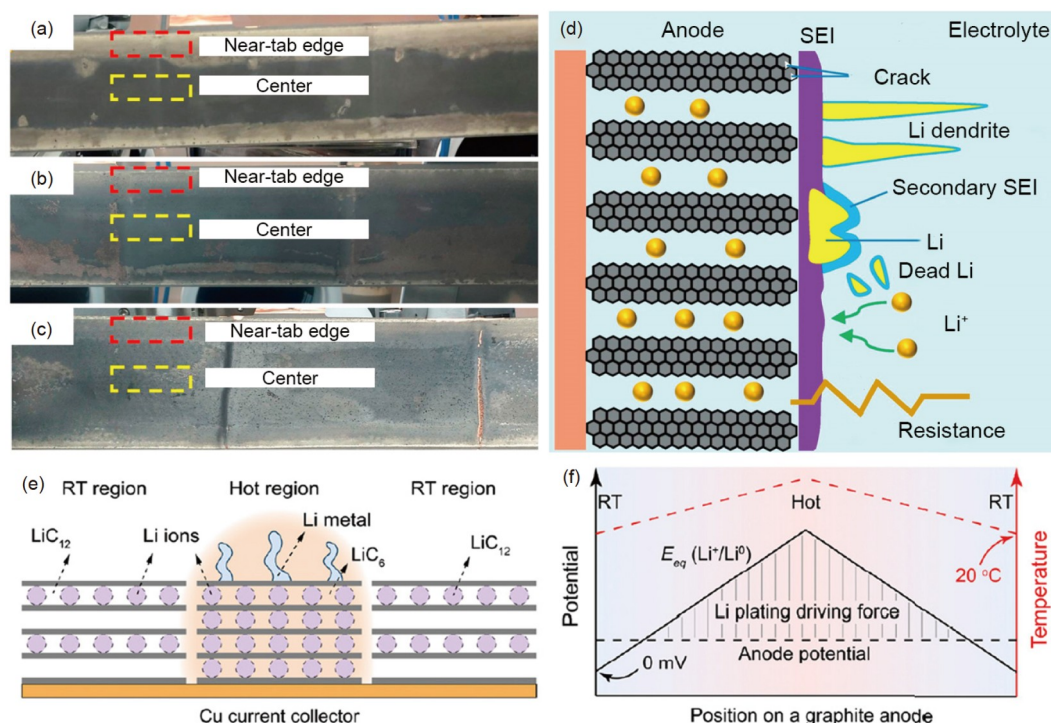


图4 不同循环周次后石墨负极照片^[35]: (a) 250周, (b) 500周, (c) 900周. (d) 低温下石墨负极锂析出示意图. (e) 不同温度区域石墨负极展现出不同的锂嵌入/锂沉积行为. (f) 锂沉积行为在石墨负极表面发生在0 V(vs. Li^+/Li)以上的原因示意图^[36]. Copyright © 2021, Elsevier. © 2020, National Academy of Sciences

Figure 4 Pictures of graphite anode after different cycles^[35]: (a) 250 cycles, (b) 500 cycles, (c) 900 cycles. (d) Schematic diagram of graphite anode lithium precipitation at low temperature. (e) The graphite anode exhibits different lithium embedding/lithium deposition behaviors at different temperature regions. (f) Schematic diagram of the reason why the lithium deposition behavior on the graphite anode surface occurs above 0 V (vs. Li^+/Li)^[36]. Copyright © 2021, Elsevier. © 2020, National Academy of Sciences

O_{12} (LTO)电池的性能如图6(b), (c)所示. 随着工作温度的升高, 电池的倍率性能也随之上升: 在相同电流密度下, 更高温度下工作的电池释放出的放电容量更高; 在更高的工作温度条件下, 大电流条件损失的容量更少. 此外, 在这种电解液中, LTO电极100°C和5 C的电流密度条件下, 循环1000周, 容量几乎无衰减. 上述结果均说明这种双盐体系电解液可以应用于高温电池体系. 在高温条件下, 正极表面的界面膜稳定性降低, 可以通过使用电解液添加剂改善该问题. 如以色列巴伊兰大学Aurbach课题组^[40]采用碳酸亚乙烯酯(VC)和Li-有机硼复合物(Merck's additive AD25)作为添加剂, 成功抑制了 LiCoO_2 正极材料表面Co元素的流失.

2.2 低温液态电解液研究进展

溶剂的低凝固点是满足锂电池在低温下工作的首要条件, 武汉大学曹余良课题组^[41]的研究表明, 使用基于低熔点的PC的电解液能够在-20°C下提供室温下容量的62%. 然而, 此电解液不能应用于更低的温度, 有研

究者使用羧酸酯作为溶剂组分, 大幅拓宽了电解液的工作温度下限, 达到-70°C(图7(a))^[42]. 为了获得低温下高的离子电导率, 所选择的溶剂应具有高介电常数, 以此充分分离锂盐, 但是高的介电常数会增加溶剂的黏度, 阻碍离子的传输^[43]. 因此, 基于高介电常数的EC、PC等电解液系统不适用于低温锂电池, 而羧酸酯基电解液在其可工作温度范围内能够提供满足锂电池运行要求的离子电导率^[42]. 然而, 有观点认为, 相比于电解液的离子电导率, 电解液的溶剂化结构对锂电池低温性能的影响更大^[44]. 电解液中的溶剂、阴离子、添加剂与 Li^+ 配位, 形成 Li^+ 的溶剂化结构, 它们与 Li^+ 的结合能的大小决定了 Li^+ 的去溶剂化势垒. Holoubek等人^[45]使用二乙醚(DEE)+1 mol L^{-1} LiFSI电解液组装的Li/SPAN全电池能够在-60°C下保持350 mAh g^{-1} 的容量, 而基于1,3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME)+1 mol L^{-1} LiFSI电解液的电池容量几乎为零. 尽管DOL/DME的离子电导率高于DEE, 但是在库伦效率、锂的沉积形态方面, DEE的表现更加优秀. 计算模拟结

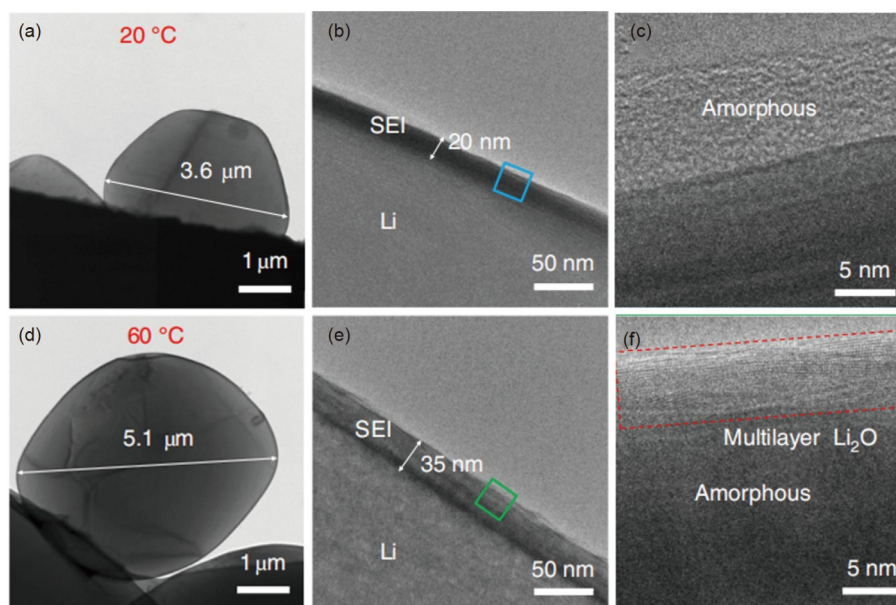


图 5 不同温度下电沉积的锂颗粒Cryo-EM图片. (a~c) 20°C, (d~f) 60°C^[10]

Figure 5 Cryo-EM images of deposited lithium particles at different temperatures. (a~c) 20°C, (d~f) 60°C^[10]

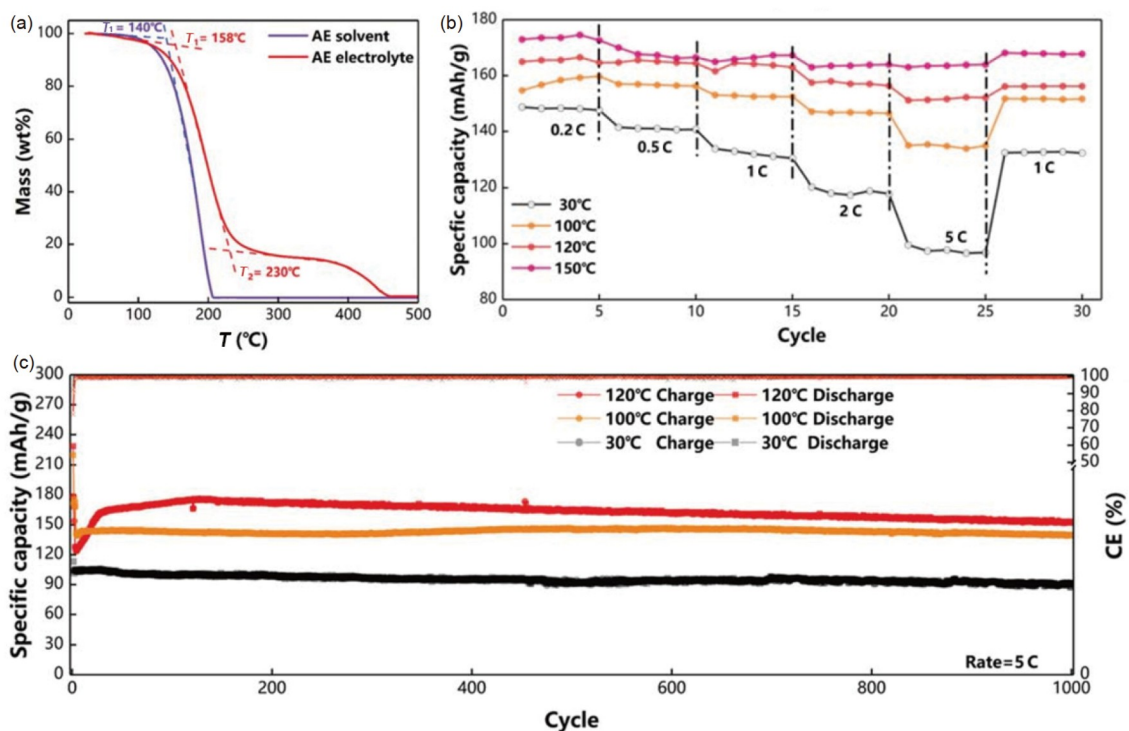


图 6 高温电解液($0.8 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI} + 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiODFB}$)溶解于ADN/EC混合溶剂(体积比为1:1)^[39]. Copyright © 2021, Royal Society of Chemistry. (a) ADN/EC混合溶剂和高温电解液的热重分析曲线(wt%, 重量百分比). 采用上述高温电解液装配的 $\text{Li/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池在不同温度下的电化学性能: (b) 倍率特性, (c) 5 C电流密度下的长循环稳定性

Figure 6 High temperature electrolyte ($0.8 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI} + 0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiODFB}$) dissolved in ADN/EC mixed solvent (volume ratio 1:1)^[39]. Copyright © 2021, Royal Society of Chemistry. (a) Thermogravimetric analysis curves of ADN/EC mixed solvents and high-temperature electrolytes. Electrochemical performance of $\text{Li/Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ battery assembled with above high temperature electrolyte: (b) rate performance under different temperature, (c) long cycling stability at current density of 5 C

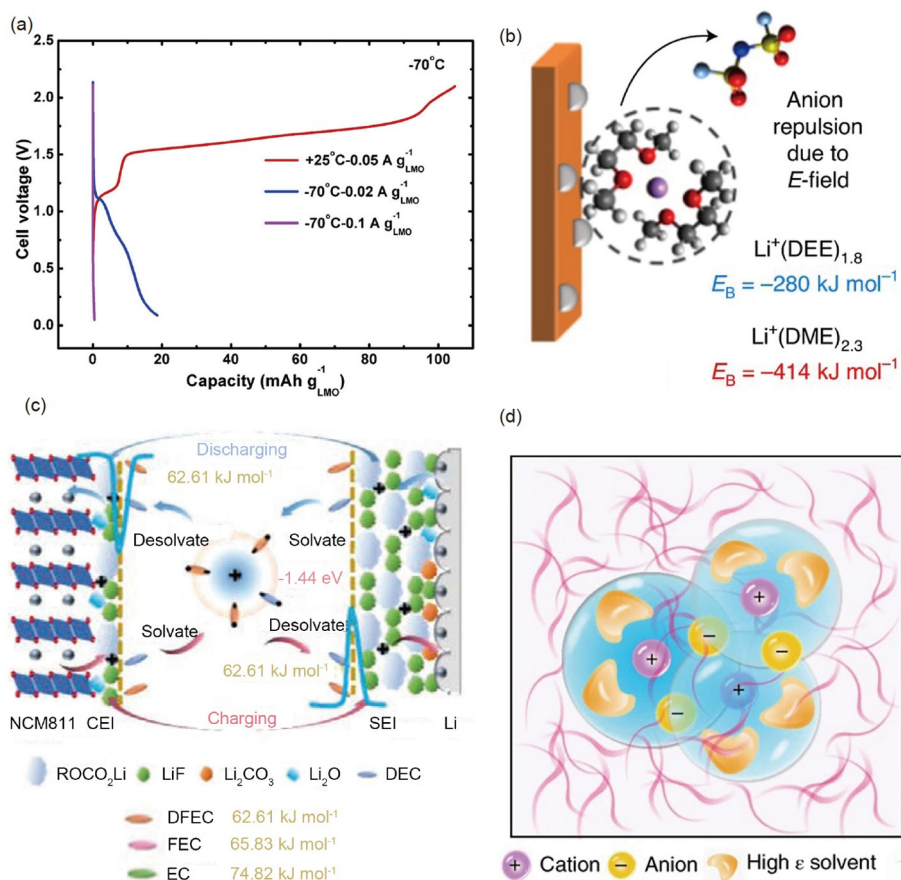


图 7 (a) 在-70°C下使用基于乙酸乙酯的电解液组装的全电池的充放电曲线^[42]. Copyright © 2018, Cell Press. (b) 使用量子化学模拟的Li(DEE)_{1,8}、Li(DME)_{2,3}去溶剂化的过程机制与结合能^[45]. Copyright © 2021, Springer Nature. (c) 锂溶剂化结构的动态演变与不同溶剂的去溶剂化势垒^[46]. Copyright © 2021, John Wiley & Sons. (d) 全氟电解液溶解在高度氟化的溶剂中的结构示意图. 紫色球体为Li⁺, 褐色球体为阴离子, 褐色新月状的分子为氟化碳酸酯溶剂, 粉色线状分子为高氟非极性溶剂, 蓝色区域为Li⁺溶剂化结构^[47]. Copyright © 2019, Springer Nature

Figure 7 (a) Charge-discharge curves of a full battery assembled with an ethyl acetate based electrolyte at -70°C^[42]. Copyright © 2018, Cell Press. (b) The mechanism and binding energy of Li(DEE)_{1,8} and Li(DME)_{2,3} de-solvation process simulated by quantum chemistry^[45]. Copyright © 2021, Springer Nature. (c) Dynamic evolution of the solvated structure of Li⁺ and the desolvation barrier in different solvents^[46]. Copyright © 2021, John Wiley & Sons. (d) Schematic diagram of the structure of a perfluorinated electrolyte dissolved in a highly fluorinated solvent. The purple sphere is Li⁺, the brown sphere is anion, the brown crescent-shaped molecule is fluorinated carbonate solvent, the pink linear molecule is non-polar solvent with high fluorine, and the blue region is Li⁺ solvation structure^[47]. Copyright © 2019, Springer Nature

果表明, 前者的溶剂化结构为接触离子对Li(DEE)_{1,8}^[44], 后者为溶剂分离离子对Li(DME)_{2,3}(图7(b)). 在去除负极表面受到排斥的阴离子后, 前者与溶剂较低的结合能使Li⁺在电极界面快速脱溶剂化嵌入电极, 展现出高容量. 另外, 分子结构的修饰能够降低极性, 从而减弱电解液中的离子-偶极相互作用, 降低电解液的黏度, 提升电解液的低温性能. 图7(c)展示了中国科学院金属研究所成会明课题组^[44]的工作, 他们使用FEC、双氟代碳酸乙烯酯(DFEC)取代电解液的EC组分, 通过F原子的吸电子效应减弱EC的偶极矩, 从而使基于DFEC电解液组装的Li/NCM811在-30°C获得了常温下容量的

45%. 分子动力学模拟结果表明, Li⁺在DFEC基电解液中的去溶剂化速度快了6倍, 这归因于溶剂分子与Li⁺相互作用的减弱^[46]. 尽管氟化电解液削弱了分子的极性, 但是它们与Li⁺之间的高亲和力使电解液无法在-30°C下工作. 如图7(d)所示, 马里兰大学王春生课题组^[47]将全氟电解液溶解在高度氟化的非极性溶剂中, 减弱溶剂与Li⁺之间的亲和力, 打破了高极性分子之间的相互作用, 扩大了电解液的工作范围. 他们组装的NCA/Li电池在-20°C下循环450周后仍保持150 mAh g⁻¹的容量, 在-80°C下NCM622/Li仍能给51个发光二极管供电. 电解质盐的选择对于低温电解液的性能也有影响,

例如在PC/EC/EMC三溶剂的体系中,采用 1 mol L^{-1} LiBF_4 的电解液的石墨/ LiNiO_2 电池能在 -30°C 释放室温下86%的容量,而采用 LiPF_6 的电解液只能释放72%的容量^[48]. LiBOB 的电导率也较高,但是由于它的黏度较大,并且在非质子性溶剂中的溶解度不高,导致其低温性能很差.这种电解质盐可以作为成膜添加剂与其他锂盐搭配使用^[49]. LiODFB 可以看作 LiBOB 分子和 LiBF_4 分子的结合,它继承了两者的优势,能够形成很好的低阻抗SEI保护负极,因此也能提升电池的低温性能^[16,50]. LiTFSI 和 LiFSI 都能促使形成富含 LiF 的固态电解质膜,相较于 LiPF_6 有更高的离子电导率,对低温性能有所提升^[51].但是它们存在不能钝化集流体的问题,需要通过加入添加剂来解决.改变锂盐的浓度主要影响电解液的电导率,如果锂盐的浓度太低,少量的 Li^+ 不能满足大电流下的电荷转移,锂盐的浓度太高会导致盐不能完全被解离,也会造成电导率下降,因此锂盐的浓度必须控制在一个合适的范围,通常在 1 mol L^{-1} 左右.

在电解液中加入少量的添加剂可以显著提升电池的性能,其作用原理是它能够调节SEI的结构和组成,并且有利于在锂金属上形成稳定的SEI,促进均匀的锂沉积,抑制锂枝晶的生长.改善锂电池低温性能的添加剂主要可以分为含氟添加剂、含硫添加剂和含硅添加剂. FEC是常见的电解液添加剂,它不仅能改善常温下锂电池的性能,在低温条件下,由于能够形成阻抗低的SEI膜,从而提高了 Li^+ 在SEI中的离子电导率,并且减小了电极的极化,因此锂电池的低温性能得以提高^[52].华南师范大学南俊民课题组^[53]开发了一种1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMI-BF_4)的离子液体添加剂,使用了1%该添加剂的石墨/NCM523电池在 -30°C 下放出的比容量几乎是没有添加剂的电解液的两倍.类似地,利用含氟成膜添加剂来调节SEI成分进而提升电池低温性能的还有二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)^[54].含硫的低温添加剂主要是亚硫酸酯类,硫酸亚乙酯(DTD)是一种商用的添加剂,它能够在一定程度上提高锂电池的低温性能.马里兰大学许康课题组^[55]发现采用DMS作为低温添加剂,其效果远高于DTD.表征和计算结果表明,不仅因为形成了对负极起保护作用的SEI,还归因于DMS分解产物与 Li^+ 的结合能要弱于DTD的分解产物(图8(a)).丁磺酸内酯(BS)也被证明是能提升低温性能的含硫添加剂,其在 1 mol L^{-1} LiPF_6 EC/PC/EMC(1:1:3, v:v:v)的体系中提升了 LiFePO_4 电池的低温性能^[56].含硅低温添加剂主要有聚二甲硅氧烷(PDMS)基的衍生物. Kim等

人^[57]报道了三种PDMS的接枝共聚物,含有5% PDMS-P或5% PDMS-EO的电解液能在 -20°C 下达到 $5\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 的电导率,而空白电解液只有 $2.5\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$,这是因为PDMS主链上的苯基和环氧乙烷基官能团可以有效阻止溶剂冻结.此外,PDMS接枝共聚物还常与其他含硅添加剂一起加入电解液中作为防冻添加剂,比如端羟基聚(二甲硅氧烷)(PDMS-HT)和两性离子硅磺基甜菜碱硅烷(Li-SiSB)一起作为低温添加剂,防止了电解液在 -20°C 下冻结^[58](图8(b), (c)).总之,添加剂能够形成稳定的界面,降低了界面上的电荷转移阻力,提升了倍率性能,或者能够防止电解液在低温下冻结,提升电导率.

3 总结与展望

随着锂电池应用场景的不断拓展,高、低温锂电池技术的开发迫在眉睫,而具有宽工作温度范围的液态电解液是其中的关键.过低的温度不仅会造成 Li^+ 去溶剂化能垒升高、电化学反应动力学下降的问题,还因为电化学反应机理的改变为SEI膜的形成带来挑战;而在高温下,电解液质盐、溶剂需要有良好的热稳定性,并且电极/电解质界面稳定性差和副反应频发的问题也需要得到妥善解决.到目前为止,已有许多研究人员尝试采用新型电解液体系、新型添加剂等策略解决上述问题,并取得了一定的成果.然而,该领域仍有一些需要解决和重视的问题:

(1) 目前研究人员虽然已经对极端温度下电化学反应机理有了一定的了解,但是尚缺乏更多有力的表征手段对极端温度下电化学反应机理进行系统、细致的研究,为锂电池宽温度范围电解液的研究和设计提供理论基础.如原位拉曼光谱、原位X射线衍射、原位透射电子显微镜等技术是研究电化学反应机理的有效表征手段,这些表征技术是否适合高低温工作环境、如何实现在极端温度下的正常测试是解决问题的关键.

(2) 近些年,一些研究人员致力于推动诸如 Li-O_2 电池、 Li-S_2 电池、 Li-I_2 电池等新型二次锂电池的商业化.这些电池大多都有着复杂的电化学反应路径和中间产物,如 Li-S_2 电池、 Li-I_2 电池都面临着中间产物和终产物溶解于电解液的问题,关于这些问题在极端温度下改变的研究还比较有限.此外,上述这些新型二次锂电池在极端温度下的安全性也需要被重视.

(3) 极端温度不仅为电池的运行带来挑战,也同样带来一些新的可能性.如前文所述,在高温下,锂电池的

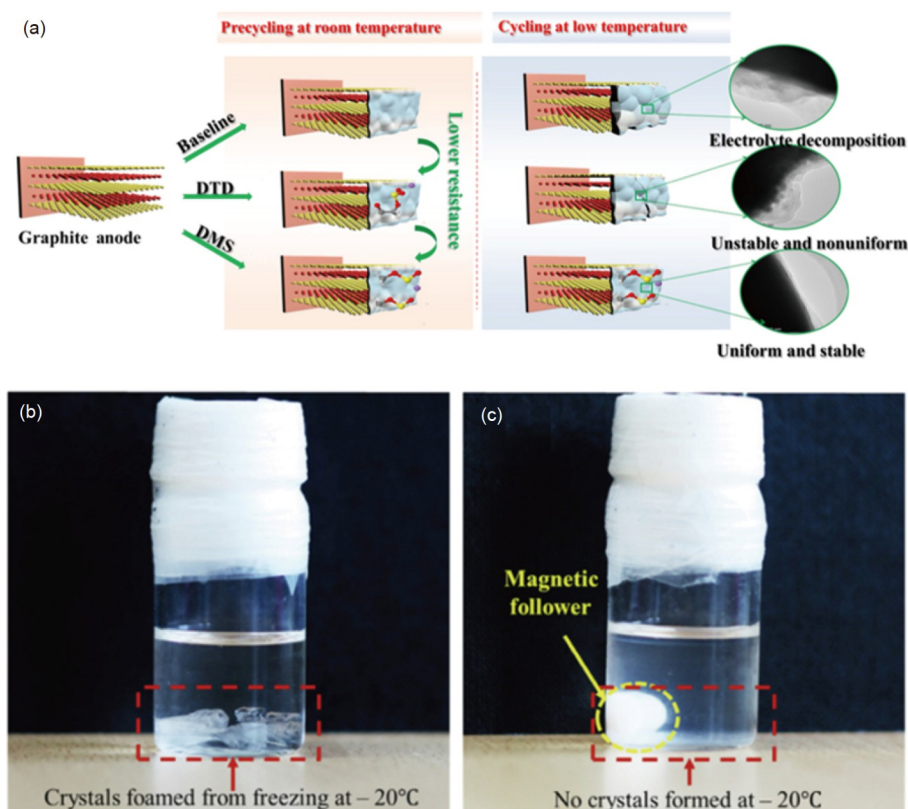


图8 (a) 分别含DTD和DMS添加剂的电解液的SEI形成机理示意图^[55]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (b, c) 含添加剂和不含添加剂的电解液在-20°C时的照片^[58]. Copyright © 2021, Elsevier

Figure 8 (a) Schematic diagram of SEI formation mechanism in electrolyte containing DTD and DMS additives respectively^[55]. Copyright © 2019, American Chemical Society. (b, c) Photographs of electrolyte with and without additives at -20°C^[58]. Copyright © 2021, Elsevier

倍率性能较室温下更为优异, 并且如LiBOB等低黏度锂盐也可以很好地被溶解; 低温环境有可能减缓副反应的发生, 在通过添加剂等策略解决锂枝晶生长的问题后, 有望在低温环境中形成一层较薄的SEI膜、CEI膜结构, 减少电解液的消耗. 妥善利用不同温度环境中电化学反应

的特性, 为锂电池优化提供了一类新的思路.

虽然不断有令人印象深刻的研究工作被报道, 但是锂电池在宽温度范围内的大规模生产和应用仍然充满了挑战. 作者希望通过本文对开发性能优异的宽温度工作范围锂电池液态电解液体系有所帮助.

参考文献

- Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- Whittingham M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, 192: 1126–1127
- Li Y J, Guo K, Zhao J T, et al. Anode interface modification of lithium metal batteries: Benefiting from functional additives and conformal coatings (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 2971–2990 [李亚婕, 郭凯, 赵景泰, 等. 功能添加剂和保形包覆改性锂金属负极界面. 科学通报, 2021, 66: 2971–2990]
- Sun F, Liu H J, Ni L, et al. Growth mechanisms of Li dendrite and the suppression strategies (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 1046–1056 [孙富, 刘海君, 倪玲, 等. 锂枝晶的生长理论模型及其抑制方法. 科学通报, 2021, 66: 1046–1056]
- Zhou Z, Li G, Zhang J, et al. Wide working temperature range rechargeable lithium–sulfur batteries: A critical review. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2107136
- Geng Z, Lu J, Li Q, et al. Lithium metal batteries capable of stable operation at elevated temperature. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 646–652
- Zhou Z, Zhao T, Lu X, et al. Functionalized polyimide separators enable high performance lithium sulfur batteries at elevated temperature. *J Power*

- Sources, 2018, 396: 542–550
- 8 Gupta A, Manthiram A. Designing advanced lithium-based batteries for low-temperature conditions. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2001972
 - 9 Li J, Li S, Zhang Y, et al. Multiphase, multiscale chemomechanics at extreme low temperatures: Battery electrodes for operation in a wide temperature range. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102122
 - 10 Wang J, Huang W, Pei A, et al. Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy. *Nat Energy*, 2019, 4: 664–670
 - 11 Ma S, Jiang M, Tao P, et al. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2018, 28: 653–666
 - 12 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*, 2004, 104: 4303–4418
 - 13 Jung R, Metzger M, Maglia F, et al. Chemical versus electrochemical electrolyte oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and conductive carbon. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 4820–4825
 - 14 Jung R, Metzger M, Maglia F, et al. Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1361–A1377
 - 15 Zhang J, Yue L, Kong Q. Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery. *Sci Rep*, 2014, 4: 3935
 - 16 Zhang S S, Xu K, Jow T R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 1057–1061
 - 17 Wang Q, Sun J, Yao X, et al. Thermal stability of LiPF₆/EC+DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries. *ThermoChim Acta*, 2005, 437: 12–16
 - 18 Xu K. Tailoring electrolyte composition for LiBOB. 2008, 155: A733–A738
 - 19 Zhang S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1423–1428
 - 20 Aravindan V, Gnanaraj J, Madhavi S, et al. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chem Eur J*, 2011, 17: 14326–14346
 - 21 Xue Z M, Chen C H. Progress in studies of lithium salts for Li-ion battery in nonaqueous electrolytes (in Chinese). *Prog Chem*, 2005, 17: 399–405 [薛照明, 陈春华. 锂离子电池非水电解质锂盐的研究进展. *化学进展*, 2005, 17: 399–405]
 - 22 Luo D, Li M, Zheng Y, et al. Electrolyte design for lithium metal anode-based batteries toward extreme temperature application. *Adv Sci*, 2021, 8: 2101051
 - 23 Ming J, Cao Z, Wu Y, et al. New insight on the role of electrolyte additives in rechargeable lithium ion batteries. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2613–2622
 - 24 Hu L, Zhang Z, Amine K. Fluorinated electrolytes for Li-ion battery: An FEC-based electrolyte for high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite couple. *Electrochem Commun*, 2013, 35: 76–79
 - 25 Lu H, Zhu Y, Zheng B, et al. A hybrid ionic liquid-based electrolyte for high-performance lithium–sulfur batteries. *New J Chem*, 2020, 44: 361–368
 - 26 Wang Z, Zhang H, Xu J, et al. Advanced ultralow-concentration electrolyte for wide-temperature and high-voltage Li-metal batteries. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2112598
 - 27 Li W, Song B, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3006–3059
 - 28 Waldmann T, Wilka M, Kasper M, et al. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries—A post-Mortem study. *J Power Sources*, 2014, 262: 129–135
 - 29 Xiong D J, Petitbon R, Nie M, et al. Interactions between positive and negative electrodes in Li-ion cells operated at high temperature and high voltage. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: A546–A551
 - 30 Bodenes L, Naturel R, Martinez H, et al. Lithium secondary batteries working at very high temperature: Capacity fade and understanding of aging mechanisms. *J Power Sources*, 2013, 236: 265–275
 - 31 Ecker M, Gerschler J B, Vogel J, et al. Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data. *J Power Sources*, 2012, 215: 248–257
 - 32 Pei A, Zheng G, Shi F, et al. Nanoscale nucleation and growth of electrodeposited lithium metal. *Nano Lett*, 2017, 17: 1132–1139
 - 33 Ely D R, García R E. Heterogeneous nucleation and growth of lithium electrodeposits on negative electrodes. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A662–A668
 - 34 Mei W, Jiang L, Liang C, et al. Understanding of Li-plating on graphite electrode: Detection, quantification and mechanism revelation. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 209–221
 - 35 Zhang G, Wei X, Han G, et al. Lithium plating on the anode for lithium-ion batteries during long-term low temperature cycling. *J Power Sources*, 2021, 484: 229312
 - 36 Wang H, Zhu Y, Kim S C, et al. Underpotential lithium plating on graphite anodes caused by temperature heterogeneity. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 29453–29461
 - 37 Li F, He J, Liu J, et al. Gradient solid electrolyte interphase and lithium-ion solvation regulated by bisfluoroacetamide for stable lithium metal

- batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6600–6608
- 38 Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review. *Chem Rev*, 2017, 117: 10403–10473
- 39 Zheng T, Xiong J, Zhu B, et al. From -20 to 150°C : A lithium secondary battery with a wide temperature window obtained via manipulated competitive decomposition in electrolyte solution. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 9307–9318
- 40 Markovsky B, Rodkin A, Cohen Y S, et al. The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: Major factors that play a role. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 504–510
- 41 Liu X, Shen X, Li H, et al. Ethylene carbonat-free propylene carbonate-based electrolytes with excellent electrochemical compatibility for Li-ion batteries through engineering electrolyte solvation structure. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003905
- 42 Dong X, Guo Z, Guo Z, et al. Organic batteries operated at -70°C . *Joule*, 2018, 2: 902–913
- 43 Dong X, Wang Y G, Xia Y. Promoting rechargeable batteries operated at low temperature. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 3883–3894
- 44 Xu K, Lam Y, Zhang S S, et al. Solvation sheath of Li^{+} in nonaqueous electrolytes and its Implication of graphite/electrolyte interface chemistry. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 7411–7421
- 45 Holoubek J, Liu H, Wu Z, et al. Tailoring electrolyte solvation for Li metal batteries cycled at ultra-low temperature. *Nat Energy*, 2021, 6: 303–313
- 46 Wang Z, Sun Z, Shi Y, et al. Ion-dipole chemistry drives rapid evolution of li ions solvation sheath in low-temperature Li batteries. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100935
- 47 Fan X, Ji X, Chen L, et al. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents. *Nat Energy*, 2019, 4: 882–890
- 48 Zhang S S, Xu K, Jow T R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery. *Electrochem Commun*, 2002, 4: 928–932
- 49 Zhang S S, Xu K, Jow T R. An improved electrolyte for the LiFePO_4 cathode working in a wide temperature range. *J Power Sources*, 2006, 159: 702–707
- 50 Peled E, Menkin S. Review—SEI: Past, present and future. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: A1703–A1719
- 51 Mandal B K, Padhi A K, Shi Z, et al. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2006, 162: 690–695
- 52 Liao L, Cheng X, Ma Y, et al. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO_4 electrode. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 466–472
- 53 Wang W, Yang T, Li S, et al. 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF_4) as an ionic liquid-type electrolyte additive to enhance the low-temperature performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{graphite}$ batteries. *Electrochim Acta*, 2019, 317: 146–154
- 54 Yang B, Zhang H, Yu L, et al. Lithium difluorophosphate as an additive to improve the low temperature performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{graphite}$ cells. *Electrochim Acta*, 2016, 221: 107–114
- 55 Guo R, Che Y, Lan G, et al. Tailoring low-temperature performance of a lithium-ion battery via rational designing interphase on an anode. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 38285–38293
- 56 Liao L, Fang T, Zhou X, et al. Enhancement of low-temperature performance of LiFePO_4 electrode by butyl sultone as electrolyte additive. *Solid State Ion*, 2014, 254: 27–31
- 57 Kim K M, Ly N V, Won J H, et al. Improvement of lithium-ion battery performance at low temperature by adopting polydimethylsiloxane-based electrolyte additives. *Electrochim Acta*, 2014, 136: 182–188
- 58 Phiri I, Ko S, Kim S, et al. Zwitterionic osmolyte-inspired additives as scavengers and low temperature performance enhancers for lithium ion batteries. *Mater Lett*, 2021, 288: 129366

Summary for “宽温域锂电池电解液研究进展”

Progress on wide-ranging temperature electrolytes for lithium batteries

Shihan Qi¹, Zhongsheng Wang², Kanglong Guo², Xiu Li^{1*} & Jianmin Ma^{1*}

¹ School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China;

² School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China

* Corresponding author, E-mail: x.li@uestc.edu.cn; nanoelechem@uestc.edu.cn

Lithium-ion batteries have gained great success in energy storage market due to their high energy density and long cycling life. However, it is necessary to further increase energy density, prolong life-span and enhance rate performance. Moreover, exploring more application scenarios is another important development direction for lithium batteries. Application scenarios of polar exploration, space exploration require lithium batteries to meet the demand on working at low temperature, whereas application scenarios of oil industry, robot extreme detection need lithium batteries to operate at high temperature. Unfortunately, traditional lithium batteries can only operate well in the temperature range of 15–35°C. Therefore, to develop lithium battery with wide temperature range is urgent.

Too low or high temperature has negative influences on lithium batteries. In general, too low operating temperature can cause the stronger interaction between Li^+ and solvent molecules, increase viscosity and decrease salt solubility, leading to sluggish kinetic process of electrochemical reaction. As a result, internal resistance increases and reversible capacity decreases for lithium batteries. In addition, too low operating temperature may change the electrochemical reaction path. For example, at low temperature, Li^+ , which should be embedded into graphite anode in an electric field, may be reduced on the surface of graphite anode, forming dendrites and endangering the safety of the battery. It will cause safety risk for lithium-ion batteries. At high temperature, the solubility of lithium salt will increase, reducing the stability of electrode/electrolyte interphase. The side reactions, including electrolyte decomposition, transition metal ions dissolution, cathode crystal structure damage, are more possible to react. As a result, the cycling stability of lithium batteries decreases at high temperature.

The key to solve the above problems is to develop a wide-temperature range electrolytes for lithium batteries. In recent years, some research advances have been achieved in this field. For low temperature electrolyte, using solvents with low freezing point, low viscosity is indispensable, to ensure the enough kinetics rate of electrochemical reaction. To weaken the too strong interaction between Li^+ and solvent molecules caused by low temperature, using ether-based or fluoro-carbonate solvent are effective. Besides, to build electrode/electrolyte interphase with high Li^+ diffusion rate can also increase the electrochemical performance of low-temperature lithium batteries. For high-temperature electrolyte, using solvents with high boiling point, high flash point is necessary. To build highly stable electrode/electrolyte interphase is helpful to suppress electrolyte decomposition and improve electrode structure stability. Eliminating impurities is also important for high temperature electrolyte. To summarize those research advances is necessary and urgent. In this review, the research and development progress of lithium battery electrolytes with wide temperature range are discussed. The contents include the choices of solvent and lithium salt, the influence on electrode/electrolyte interphase at extreme temperatures, high-temperature and low-temperature electrolytes. In addition, some outlook also be provided at last, from new characterization techniques, novel lithium battery systems, and the opportunity brought from extreme temperatures. While impressive research work continues to be reported, manufacturing and application of lithium batteries with a wide temperature range remain challenging. It is expected that this review can help the development of lithium battery electrolytes with wide temperature range.

lithium batteries, electrolytes, low-temperature electrolytes, high-temperature electrolytes, interphase regulation

doi: [10.1360/TB-2022-0659](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0659)