从正负极材料和电解液解析锂电池低温性能改善

锂离子电池以其高比能量及功率密度、长循环寿命、环境友好等特点在消费类电子产品、电动汽车和储能等领域得到了广泛的应用。作为新能源汽车的动力源，锂离子电池在实际应用中仍存在较多问题，如低温条件下能量密度明显降低，循环寿命也相应受到影响，这也严重限制锂离子电池的规模使用。

目前，研究者们对造成锂离子电池低温性能差的主要因素尚有争论，但究其原因有以下3个方面的因素：

1..低温下电解液的粘度增大，电导率降低；

2.电解液/电极界面膜阻抗和电荷转移阻抗增大；

3.锂离子在活性物质本体中的迁移速率降低. 由此造成低温下电极极化加剧，充放电容量减小。

另外，低温充电过程中尤其是低温大倍率充电时，负极将出现锂金属析出与沉积，沉积的金属锂易与电解液发生不可逆反应消耗大量的电解液，同时使SEI膜厚度进一步增加，导致电池负极表面膜的阻抗进一步增大，电池极化再次增强，最将会极大破坏电池的低温性能、循环寿命及安全性能。

本文综述了锂离子电池低温性能的研究进展，系统地分析了锂离子电池低温性能的主要限制因素。从正极、电解液、负极三个方面讨论了近年来研究者们提高电池低温性能的改性方法。

一、正极材料

正极材料是制造锂离子电池关键材料之一，其性能直接影响电池的各项指标，而材料的结构对锂离子电池的低温性能具有重要的影响。

橄榄石结构的LiFePO4放电比容量高、放电平台平稳、结构稳定、循环性能优异、原料丰富等优点，是锂离子动力电池主流正极材料。但是磷酸铁锂属于Pnma空间群，P占据四面体位置，过渡金属M占据八面体位置，Li原子沿[010]轴一维方向形成迁移通道，这种一维的离子通道导致了锂离子只能有序地以单一方式脱出或者嵌入，严重影响了锂离子在该材料中的扩散能力。尤其在低温下本体中锂离子的扩散进一步受阻造成阻抗增大，导致极化更加严重，低温性能较差。

镍钴锰基LiNixCoyMn1-x-yO2是近年来开发的一类新型固溶体材料，具有类似于LiCoO2的α-NaFeO2单相层状结构。该材料具有可逆比容量高，循环稳定性好、成本适中等重要优点，同样在动力电池领域实现了成功应用，并且应用规模得到迅速发展。但是也存在一些亟需解决的问题，如电子导电率低、大倍率稳定性差，尤其是随着镍含量的提高，材料的高低温性能变差等问题。

富锂锰基层状正极材料具有更高的放电比容量，有望成为下一代锂离子电池正极材料。然而富锂锰基在实际应用中存在诸多问题：首次不可逆容量高，在充放电的过程中易由层状结构向尖晶石结构转变，使得Li+的扩散通道被迁移过来的过渡金属离子堵塞，造成容量衰减严重，同时本身离子以及电子导电性不佳，
导致倍率性能和低温性能不佳。

改善正极材料在低温下离子扩散性能的主流方式有：

1 采用导电性优异的材料对活性物质本体进行表面包覆的方法提升正极材料界面的电导率，降低界面阻抗，同时减少正极材料和电解液的副反应，稳定材料结构。

Rui等采用循环伏安和交流阻抗法对碳包覆的LiFePO4的低温性能进行了研究，发现随着温度的降低其放电容量逐渐降低，-20 ° C时容量仅为常温容量的33%。作者认为随着温度降低，电池中电荷转移阻抗和韦伯阻抗逐渐变大，CV曲线中的氧化还原电位的差值增大，这表明在低温下锂离子在材料中的扩散减慢，
电池的法拉第反应动力学速率减弱造成极化明显增大（图1)。

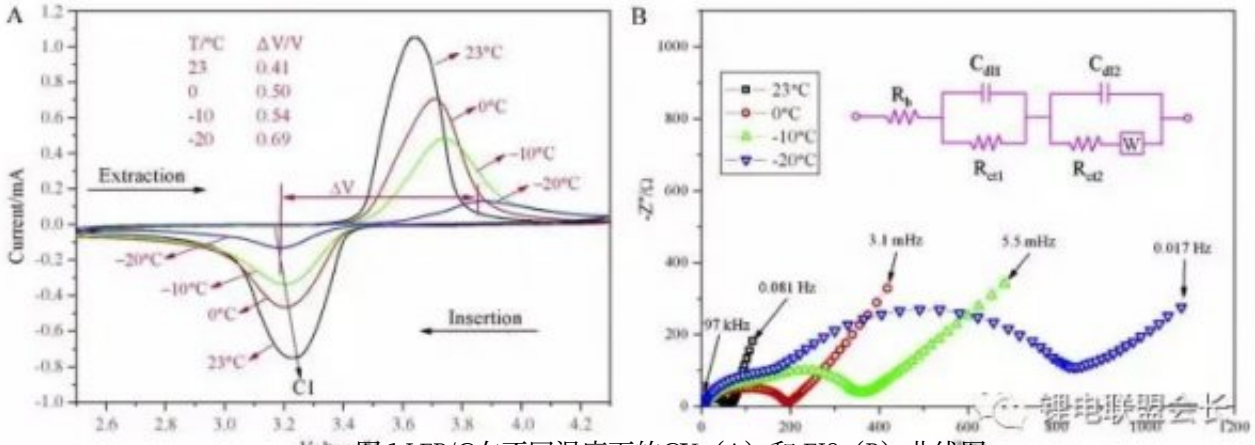

图 1 LFP/C在不同温度下的CV（A）和 EIS（B）曲线图

Lv等设计合成了一种快离子导体包覆镍钴锰酸锂的复合正极材料，该复合材料显示出优越的低温性能和倍率性能，在-20 ° C仍保持127.7mAh · g-1的可逆容量，远优于镍钴锰酸锂材料86.4mAh · g-1。通过引入具有优异离子电导率的快离子导体来有效改善Li+扩散速率，为锂离子电池低温性能改善提供了新思路。

2 通过Mn、Al、Cr、Mg、F等元素对材料本体进行体相掺杂，增加材料的层间距来提高Li+在本体中的扩散速率，降低Li+的扩散阻抗，进而提升电池的低温性能。

Zeng等采用Mn掺杂制备碳包覆的LiFePO4正极材料，相比原始LiFePO4，其在不同温度下的极化均有一定程度的减小，显著提升材料低温下的电化学性能。Li等对LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2材料进行Al掺杂，发现Al增大了材料的层间距，降低了锂离子在材料中的扩散阻抗，使其在低温下的克容量大大提高。

磷酸铁锂正极材料在充电过程从磷酸铁锂相至磷酸铁相间的相转变比放电过程从磷酸铁相至磷酸铁锂相间的相转变更缓慢，而Cr掺杂可促进放电过程从磷酸铁相至磷酸铁锂相间的相转变，从而改善LiFePO4的倍率性能和低温性能。

3 降低材料粒径，缩短Li+迁移路径。需要指出的是，该方法会增大材料的比表面积从而与电解液的副反应增多。

Zhao等研究了粒径对碳包覆LiFePO4材料低温性能的影响，发现在-20 ° C下材料的放电容量随着粒径的减小而增大，这是因为锂离子的扩散距离缩短，使脱嵌锂的过程变得更加容易。Sun等研究表明，随着温度的降低LiFePO4的放电性能显著降低，粒径小的材料具有较高的容量和放电平台。

二、电解液

电解液作为锂离子电池的重要组成部分，不仅决定了Li+在液相中的迁移速率，同时还参与SEI膜形成，对SEI膜性能起着关键性的作用。低温下电解液的黏度增大，电导率降低，SEI膜阻抗增大，与正负极材料间的相容性变差，极大恶化了电池的能量密度、循环性能等。

目前，通过电解液改善低温性能有以下两种途径：

（1）通过优化溶剂组成，使用新型电解质盐等途径来提高电解液的低温电导率；

（2）使用新型添加剂改善SEI膜的性质，使其有利于Li+在低温下传导。

1 优化溶剂组成

电解液的低温性能主要是由其低温共熔点决定，若熔点过高，电解液易在低温下结晶析出，严重影响电解液的电导率。碳酸乙烯酯（EC）是电解液主要溶剂组分，但其熔点为36 ° C，低温下在电解液中溶解度降低甚至析出，对电池的低温性能影响较大。通过加入低熔点和低黏度的组分，降低溶剂EC含量，可以有效降低低温下电解液的黏度和共熔点，提高电解液的电导率。

Kasprzyk等通过EC和聚(乙二醇)二甲醚两种溶剂混和获得非晶态电解液，仅在-90 ° C附近出现了一个玻璃化转变温度点，这种非晶态的电解液极大地提高了电解液在低温下的性能；在-60 ° C下，其电导率仍然能够达到0.014mS · cm-1，为锂离子电池在极低温度下使用提供了一个良好的解决方案。

链状羧酸酯类溶剂具有较低的熔点和黏度，同时它们的介电常数适中，对电解液的低温性能具有较好的影响。Dong等采用乙酸乙酯(EA) 作为共溶剂，双三氟甲基磺酸亚胺锂作为电解质盐，该电解液的理论熔点达到-91 ° C，沸点达到81 ° C。结果表明，该电解液即便是在-70 ° C的极限低温下，离子电导率仍达到0.2mS · cm-1，结合有机物电极作为正极和1,4,5,8-萘酐衍生的聚酰亚胺作为负极，该电池在-70 ° C下仍然具有常温容量的70%。

Smart等对链状羧酸酯类作为电解液共溶剂提高电池的低温性能做了大量研究。研究表明，以乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、丁酸甲酯作为电解液共溶剂有利于电解液低温电导率的提高，极大地改善了电池的低温性能。

2 新型电解质盐

电解质盐是电解液的重要组成之一，也是获得优良低温性能的关键因素。目前，商用电解质盐是六氟磷酸锂，形成的SEI膜阻抗较大，导致其低温性能较差，新型锂盐的开发迫在眉睫。四氟硼酸锂阴离子半径小，易缔合，电导率较LiPF6低，但是低温下电荷转移阻抗小，作为电解质盐具有良好的低温性能。

Zhang等以LiNiO2/石墨为电极材料，研究发现低温下LiBF4的电导率低于LiPF6，但其低温-30 ° C的容量为常温容量的86%，而LiPF6基电解液仅为常温容量的72%，这是由于LiBF4基电解液的电荷转移阻抗较小，低温下的极化小，因此电池的低温性能较好。然而LiBF4基电解液无法在电极界面形成稳定的SEI膜，造成容量衰减严重。

二氟草酸硼酸锂(LiODFB)作为锂盐的电解液在高低温条件下都具有较高的电导率， 使锂离子电池在宽温度范围内展现出优异的电化学性能。Li等研究发现LiODFB/LiBF4-EC/DMS/EMC电解液在低温下具有良好的低温性能，测试表明石墨/Li扣式电池在低温-20 ° C，0.5C循环20周后容量保持率为：LiODFB/LiBF4EC/DMS/EMC (53.88%) > LiPF6EC/DEC/DMC/EMC (25.72%) ，前者容量保持率远高于后者，该电解液在低温环境下具有良好的应用前景。

LiTFSI作为新型锂盐具有高的热稳定性，阴阳离子的缔合度小，在碳酸酯体系中具有高的溶解度和解离度。在低温情况下，LiFSI体系电解液较高的电导率和较低的电荷转移阻抗保证了其低温性能。Mandal等采用LiTFSI作为锂盐，EC/DMC/EMC/PC(质量比15：37：38：10)为基础溶剂，所得电解液在-40 ° C下仍具有2mS · cm-1的高电导率。

3 添加剂

SEI膜对电池的低温性能有很重要的影响，它是离子导体和电子绝缘体，是Li+从液相到达电极表面的通道。低温时，SEI膜阻抗变大，Li+在SEI膜中的扩散速率急剧降低， 使得电极表面电荷累积程度加深，导致石墨嵌锂能力下降，极化增强。通过优化SEI膜的组成及成膜条件，提高SEI膜在低温下的离子导电性有利于电池低温性能的提高，因此开发低温性能优异的成膜添加剂是目前的研究热点。

Liu等研究了以FEC作为电解液添加剂对电池低温性能的影响，研究结果表明，石墨/Li半电池在-20 ° C低温下，添加2%FEC的电解液比基础电解液在-20 ° C首次放电时容量增加了50%， 且充电平台降低了0.2V左右。XPS 测试表明，添加FEC电解液所形成的SEI膜中比未添加FEC的电解液所形成的SEI膜中的LiF的含量高，其有利于低温下SEI膜的阻抗的降低，进而提高了电池的低温性能。

Yang等研究发现添加LiPO2F2能够显著改善LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2/石墨软包电池的低温性能，含LiPO2F2电解液电池在低温0 ° C和-20 ° C循环100周后容量保持率分别为96.7%和91%，而基础电解液在循环100周后容量保持率仅为20.1%和16.0%。对LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2/Li和全电池及石墨/Li半电池进行EIS测试，结果表明添加LiPO2F2能够显著降低石墨负极SEI膜阻抗和电荷转移阻抗，减小低温下的极化。

Liao等研究表明电解液中BS（butyl sultone, BS）的加入有利于低温下电池放电容量 和倍率性能的提高， 其采用EIS、XPS等手段对BS的作用机理进行了深入的探讨。在-20 ° C下，添加BS后阻抗RSEI和Rct分别由4094Ω、8553Ω降至3631Ω、3301Ω，表明 BS的加入提高了锂离子的电荷转移速率，大大降低了低温下的极化。XPS测试表明 BS有利于SEI膜的形成，其能形成具有低阻抗的含硫化合物，同时降低了SEI膜中Li2CO3的含量，降低了SEI膜阻抗，同时提高了SEI膜的稳定性。

综上所述，电解液的电导率和成膜阻抗对锂离子电池的低温性能有重要的影响。对于低温型电解液，应从电解液溶

剂体系、锂盐和添加剂三方面综合进行优化。对于电解液溶剂，应选择低熔点、低黏度和高介电常数的溶剂体系，线性羧酸酯类溶剂低温性能优异，但其对循环性能影响较大，需匹配介电常数高的环状碳酸酯如EC、PC共混使用；对于锂盐和添加剂，主要从降低成膜阻抗方面考虑，提高锂离子的迁移速率.
另外，低温下适当提高锂盐浓度能提高电解液的电导率， 提高低温性能。

三、负极材料

锂离子在碳负极材料中的扩散动力学条件变差是限制锂离子电池低温性能的主要原因，因此在充电的过程中负极的电化学极化明显加剧，很容易导致负极表面析出金属锂。

Luders等研究显示，在-20 ° C下，充电倍率超过C/2就会显著地增加金属锂的析出量，在C/2倍率下，负极表面析锂量约为整个充电容量的5.5%，但是在1C倍率下将达到 9%，析出的金属锂可能会进一步发展，最终成为锂枝晶。因此，当电池必须在低温下充电时，需要尽可能选择小电流对锂离子电池进行充电，并在充电后对锂离子电池进行充分的搁置，从而保证负极析出的金属锂能够与石墨反应， 重新嵌入到石墨负极内部。

Zinth等利用中子衍射等手段对NMC111/石墨18650型锂离子电池在低温-20 ° C下的析锂行为进行详细的研究，电池如图2所示过程进行充放电，图3为分别在C/30和C/5倍率下进行充电时，石墨负极物相变化的对比。

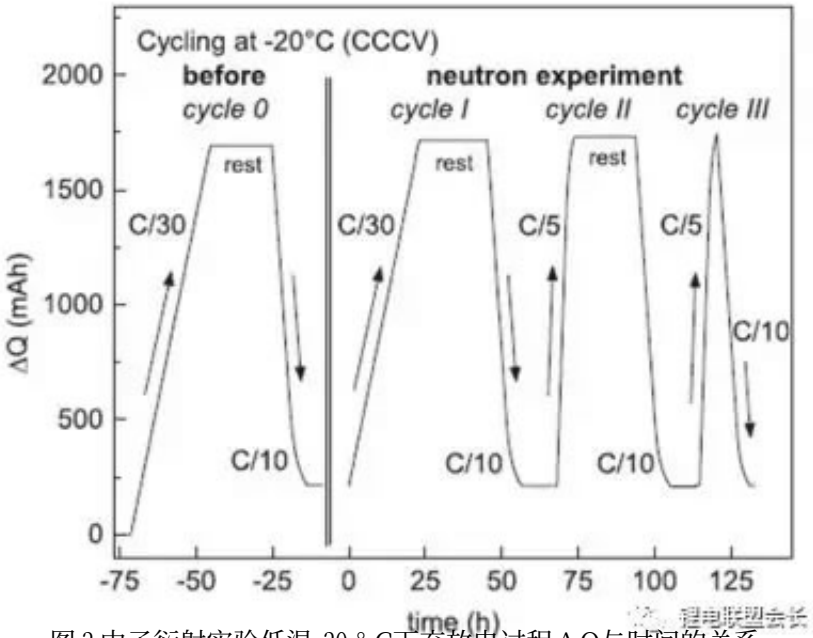

图 2 中子衍射实验低温-20 ° C下充放电过程ΔQ与时间的关系

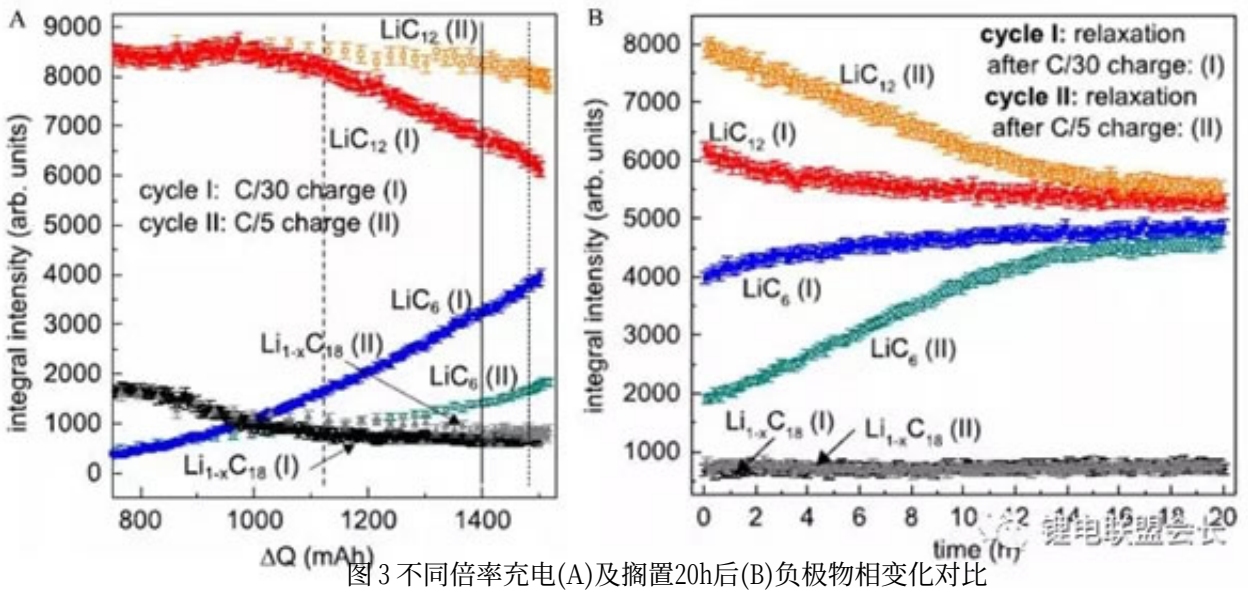

图 3 不同倍率充电(A)及搁置20h后(B)负极物相变化对比

从图上可以看到对于两种不同的充电倍率，贫锂物相Li1-xC18是非常相近的，区别主要体现在LiC12和LiC6两种物相上，在充电的初期两种充电倍率下负极中的物相变化趋势是比较接近的，对于LiC12物相，当充电容量达到95mAh时，变化趋势开始出现不同，当达到1100mAh时，两种倍率下的LiC12物相开始出现显著的差距，C/30小倍率充电时，LiC12物相的下降速度非常快，但是C/5倍率下LiC12物相的下降速度则要缓慢的多，也就是说由于低温下负极的嵌锂动力学条件变差，使得LiC12进一步嵌锂生成LiC6物相的速度下降，与之相对应的，LiC6物相在C/30小倍率下增加的非常快，但是在C/5倍率下就要缓慢的多，这就表明在C/5倍率下，更少的Li嵌入到石墨的晶体结构之中，但是在C/5充电倍率下电池的充电容量反而要比C/30充电倍率下的容量更高 一点，这多出的没有嵌入到石墨负极内的Li很有可能是以金属锂的形式在石墨表面析出，充电结束后的静置过程也从侧面佐证了这一点。

Zhang等利用EIS方法测量石墨/Li半电池的阻抗参数Re、Rf和Rct随温度变化的趋势，
发现三者均随温度降低而增大，其中Re和Rf增长速率大致相同，而Rct增长速率更快，当温度降低至-20 ° C
时，Rct已成为电池总阻抗的主要组成部分，这表明电化学反应动力学条件变差是造成低温性能变差的主要因素。

选择合适的负极材料是提高电池低温性能的关键因素，目前主要通过负极表面处理、
表面包覆、掺杂增大层间距、控制颗粒大小等途径进行低温性能的优化。

1 表面处理

表面处理包括表面氧化和氟化。表面处理可以减少石墨表面的活性位点，降低不可逆容量损失，同时可以生成更多的微纳结构孔道，有利于Li+传输，降低阻抗。

张丽津等经过氧化微扩层处理，石墨的平均晶粒尺寸减小，锂离子在碳层表面及边缘嵌入量增加，在石墨表面引入的纳米级孔隙结构进一步增大了锂离子存储空间。Wu等利用5at%氟气在550 ° C下氟化处理天然石墨，处理后材料的电化学性能和循环性能都大大提高。

2 表面包覆

表面包覆如碳包覆、金属包覆不但能够避免负极与电解液的直接接触，改善电解液与负极的相容性，同时可以增加石墨的导电性，提供更多的嵌入锂位点，使不可逆容量降低。另外，软碳或硬碳材料的层间距比石墨大，在负极上包覆一层软碳或硬碳材料有利于锂离子的扩散，降低SEI膜阻抗，从而提高电池的低温性能。通过少量Ag的表面包覆提高了负极材料的导电性，使其在低温下具有优异的电化学性能。

Li等开发的Fe/Fe3C-CNF复合材料具有良好的低温性能，在-5 ° C循环55周后仍保持250mAh · g-1的容量。Ohta等研究了不同负极材料对锂离子电池性能的影响，研究发现无论是碳包覆人造石墨还是天然石墨， 其不可逆容量相比未包覆的都大大降低。同时碳包覆石墨负极能够有效改善电池的低温性能，5%包覆量的石墨在-5 ° C时的放电容量保持率为常温时的90%。Nobili等采用金属锡包覆的石墨作为负极材料，在-20 ° C 时，其SEI膜阻抗和电荷转移阻抗相比未

包覆的材料分别降低了3倍和10倍，这表明锡的包覆能够减小电池低温下的极化，进而提高电池的低温性能。

3 增大石墨层间距

石墨负极的层间距小，低温下锂离子在石墨层间的扩散速率降低，导致极化增大，在石墨制备过程中引入B、N、S、K等元素可以对石墨进行结构改性，增加石墨的层间距，提高其脱/嵌锂能力，P(0.106pm)的原子半径比C(0.077pm)的大，掺P可增加石墨的层间距，增强锂离子的扩散能力，同时有可能提高碳材料中石墨微晶的含量。K引入到碳材料中会形成插入化合物KC8，当钾脱出后碳材料的层间距增大，有利于锂的快速插入，进而提高电池的低温性能。

4 控制负极颗粒大小

Huang等研究了负极颗粒大小对低温性能的影响，发现平均粒径分别为6 μ m和25 μ m的焦炭负极在室温下具有相同的可逆充放电容量，而在-30 ° C时，粒径为25 μ m的焦炭电极仅能放出室温容量的10%，粒径为6 μ m的焦炭电极则可放出室温容量的61%。

从这一实验结果可以得出，负极粒径越大，锂离子扩散路径越长，扩散阻抗越大，导致浓差极化增大，低温性能变差。因此适当减小负极材料颗粒尺寸，可以有效缩短锂离子在石墨层间的迁移距离，降低扩散阻抗，增加电解液浸润面积，进而改善电池的低温性能。另外，通过小粒径单颗粒造粒的石墨负极，
具有较高的各项同性，能够提供更多的嵌锂位点，减小极化，也能使电池低温性能明显提高。

四、结 论

综上所述，锂离子电池的低温性能是制约锂电池应用的关键性因素，如何提高锂电池的低温性能仍然是目前研究的热点和难点。

电池体系反应过程主要包括Li+在电解液中传输、穿越电解液/电极界面膜、电荷转移以及Li+在活性物质本体中扩散等4个步骤。低温下，各个步骤的速率下降，由此造成各个步骤阻抗增大，带来电极极化的加剧，引发低温放电容量减小、负极析锂等问题。

提高锂电池的低温性能应综合考虑电池中正极、负极、电解液等综合因素的影响，通过优化电解液溶剂、添加剂和锂盐组成提高电解液的电导率，同时降低成膜阻抗；对正负极材料进行掺杂、包覆、小颗粒化等改性处理，优化材料结构，降低界面阻抗和Li+在活性物质本体中的扩散阻抗。通过对电池体系整体的优化，减小锂电池低温下的极化，使电池的低温性能得到进一步提高。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/142403.html