

## 锂离子电池低温特性研究进展

赵世玺<sup>1</sup>, 郭双桃<sup>1,2</sup>, 赵建伟<sup>1,2</sup>, 宋宇<sup>3</sup>, 南策文<sup>2</sup>

(1. 清华大学深圳研究生院新材料研究所, 深圳 518055; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084;  
3. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057)

**摘要:** 随着新能源的兴起, 锂离子电池得到了广泛的应用, 但其较差的低温( $\geq -40$  °C)充放电特性限制了锂离子电池适应性。本文综述了锂离子电池低温理论和体系的研究进展, 分别讨论了电池正负极、电解液、添加剂及工艺等因素对锂离子电池低温性能的影响及作用机理, 并对此进行了系统地分析与总结。展望了常规和全固态锂离子电池低温体系的研究方向与应用前景。

**关键词:** 锂离子电池; 低温体系; 正负极; 电解液; 全固态

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0019-10

网络出版时间: 2015-12-23 05:19:58

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.004.html>

## Development on Low-temperature Performance of Lithium Ion Batteries

ZHAO Shixi<sup>1</sup>, GUO Shuangtao<sup>1,2</sup>, ZHAO Jianwei<sup>1,2</sup>, SONG Yu<sup>3</sup>, NAN Cewen<sup>2</sup>

(1. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen, 518055;

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084;

3. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen, 518057)

**Abstract:** Lithium ion batteries as clean energies have attracted considerable attention. However, the disadvantage of low-temperature performance restricts its development, which becomes one of the popular aspects for the further studies. Recent work on low-temperature performance of lithium ion batteries were reviewed. The effect of materials (i.e., cathode/anode, electrolytes and additives) on the low-temperature performance of lithium-ion batteries and the related mechanism were discussed. The manufacture techniques were also compared. In addition, future possible development and application of low temperature performance for ordinary and all solid-state lithium-ion batteries were also analyzed.

**Keywords:** lithium ion batteries; low temperature performance; cathode/anode; electrolyte; all solid-state

锂离子电池自商业化以来, 以其寿命长、比容量大、无记忆效应等优点, 获得了广泛应用。以往对锂离子电池的循环寿命和安全性关注较多, 相关研究主要集中在锂离子电池高温条件下使用时的容量衰减问题和安全性问题上。然而, 随着应用领域不断拓展, 锂离子电池的低温性能低劣带来的制约愈加明显。据报道<sup>[1]</sup>, 在 $-20$  °C时锂离子电池放电容量只有室温时的 31.5%左右。传统锂离子电池工作温度在 $-20$ ~ $+55$  °C之间, 但在航空航天、军工、电

动车等领域, 要求电池能在 $-40$  °C正常工作<sup>[2-3]</sup>。因此, 无论从军用、航空还是环保、节能等角度考虑, 改善锂离子电池的低温性能意义重大, 但是锂离子电池低温特性的研究明显滞后。本文总结了近年来关于锂离子电池低温方面的一些研究进展, 以期发现亟待解决的问题。

### 1 锂离子电池的低温特性

锂离子电池在低温下使用存在着诸多问题: 比

收稿日期: 2015-06-25。 修订日期: 2015-07-13。

基金项目: 深圳市基础研究项目(JCYJ20140509172959973)。

通信作者: 赵世玺(1966—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2015-06-25. Revised date: 2015-07-13.

Corresponding author: ZHAO Shixi(1966—), male, Associate Professor.

E-mail: zhaosx@sz.tsinghua.edu.cn

容量低、衰减严重、循环倍率性能差、析锂现象明显、脱嵌锂不平衡等<sup>[4-7]</sup>。研究发现, 制约锂离子电池低温性能的因素主要有以下几点<sup>[8]</sup>:

- (1) 低温下电解液黏度增大, 甚至部分凝固, 导致离子电导率低;
- (2) 低温下电解液与负极、隔膜之间相容性变差;
- (3) 低温下负极析锂严重, 且析出的金属锂与电解液反应, 其产物沉积导致固态电解质界面(SEI)厚度增加;
- (4) 低温下锂离子在活性物质内部扩散系数降低, 电荷转移阻抗( $R_{ct}$ )显著增大。

虽然人们对电池低温性能的影响因素有所共识, 但对其决定因素却存在争论。Smart 等<sup>[9]</sup>在研究 Li/Graphite 半电池的低温性能时发现: (1) 固态电解质界面膜(SEI 膜)阻抗( $R_{SEI}$ )大于电解液阻抗( $R_b$ ); (2) 在  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 电解液的离子电导率无明显改变, 而  $R_{SEI}$  随温度变化却十分显著且与半电池性能恶化趋势一致。基于上述两点, Smart 指出, 电解液对锂电池低温性能的影响最大, 且  $R_{SEI}$  为锂离子电池在低温下的主要阻抗。在 Smart 等的影响下, 低温电解液的研究成为热点。但是, SEI 膜决定电池低温性能的观点很快受到了质疑, 因其不能解释锂离子电池在低温条件下的充放电不对称性。

Huang 等<sup>[10]</sup>发现, 在  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{Li}^+$  从石墨层间脱出较易, 嵌入则较难, 该现象与谢晓华等<sup>[11]</sup>报道一致。谢晓华等在研究  $\text{LiCoO}_2$  / 中间相碳微球(MCMB)在  $-30\sim+25\text{ }^\circ\text{C}$  充放电行为时发现, 在低温区, MCMB 的嵌锂阻抗比脱锂阻抗要大得多。由于 SEI 膜是非选择性透过膜, 因此  $\text{Li}^+$  穿过 SEI 膜不可能具有方向差异性。据此, Huang 提出, 限制电池低温性能的主要因素是低温下急剧增加的  $\text{Li}^+$  扩散阻抗, 而并非 SEI 膜。

然而, 在 Huang 等<sup>[10]</sup>的理论提出 2 年后, Wang 等<sup>[12]</sup>在研究四元低温电解液碳酸乙烯酯(EC):碳酸丙烯酯(PC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(EMC) (体积比 4:1:3:2) 时发现, 无论是在  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  低温还是在  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 电池的  $R_{SEI}$  都大于  $R_b$  和  $R_{ct}$ 。且  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  时更为明显, 前者大于后两者之和, 是低温下电池的主要阻抗。这一现象似乎与 Huang 的理论相悖, 但是就温度敏感性而言, 显然  $R_{ct}$  更敏感。相比室温( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 而言,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  时的  $R_{ct}$  扩大了 40.75 倍, 而  $R_{SEI}$  仅扩大了 31.60 倍。这说明, 低温下  $R_{ct}$  对温度更为敏感,

与 Zhang 等<sup>[13]</sup> 研究结果一致。不过, Wang 等并没有讨论  $\text{Li}^+$  在活性物质中的扩散阻抗  $R_{diff}$ , 也没有进行更低温度下的阻抗测试。

尽管 Huang 等<sup>[10]</sup> 指出, 锂离子电池低温性能的主要限制因素, 源于急剧增大的  $\text{Li}^+$  扩散阻抗。但是, 人们在进行交流阻抗谱(EIS)分析时, 往往只将  $R_b$ 、 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$  这三者进行比较, 而锂离子扩散阻抗  $R_{diff}$  却往往只给出大致趋势, 并未与  $R_{ct}$  进行定量、甚至定性的比较。2007 年, Smart 等<sup>[14]</sup> 在研究  $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ /Graphite 体系时发现, 在  $1.2\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}(1:4)$  电解液体系中,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  在  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  时的  $R_{diff}(8.3\ \Omega)$  大于  $R_{ct}(4.1\ \Omega)$ 。

但是, 低温下锂离子扩散阻抗并不必定大于电荷转移阻抗。Bae 等<sup>[15]</sup> 利用 Arrhenius 方程计算发现,  $\text{LiFePO}_4$  在作为正极时的化学反应激活能和锂离子扩散激活能分别为 29 和 39 kJ/mol; 而对于负极石墨而言, 二值分别为 58 和 5.1 kJ/mol。这说明, 对于不同体系, 其正负极的低温性能的决定因素不同, 这可与谢晓华等的报道<sup>[11]</sup> 相互验证。

Huang 的锂离子扩散决定论, 是基于石墨负极时的阻抗研究提出的, 但是碳类负极的共性(即低温时锂脱嵌引起的结构变化导致效率达不到 100%)带来一个疑问: 锂离子在低温时的扩散阻抗增加, 是由于结构变化还是由于扩散系数随温度降低所引起的? Li 等<sup>[16]</sup> 发现, 尽管  $\text{TiO}_2$  在充放电时效率都能够达到 100%(说明此时嵌脱锂对结构没有影响), 但是其低温容量还是出现了衰减: 低温下  $\text{TiO}_2$  纳米管的容量保持率, 分别是室温的 81.8%( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和 50.2%( $-25\text{ }^\circ\text{C}$ )。类似现象也出现在“零应变”材料钛酸锂的低温研究中<sup>[17]</sup>, 这说明低温下锂离子的扩散系数是低温性能变差的主要原因。

综上所述, 可以得到如下结论: 对于绝大部分体系而言, 低温时电荷传递速率和锂离子扩散速率的下降, 是导致锂离子电池低温性能欠佳的主要原因, 并且在相同条件下  $R_{ct}$  比  $R_{SEI}$  对温度更为敏感。另外, 电荷转移和  $\text{Li}^+$  在活性物质中的扩散对低温性能的影响程度, 与体系有关。一般而言, 正极  $\text{Li}^+$  扩散起主导作用, 而负极受  $R_{ct}$  影响更大。

## 2 锂离子电池正极材料的低温特性

正极材料按其锂离子扩散通道可分为一维、二

维、三维结构,其相关代表性物质分别是:  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。早期的研究主要集中在改良电解液的低温特性。随着研究的深入,人们发现,电池的低温性能很大程度上取决于  $\text{Li}^+$  在正极的扩散系数,由此展开了一系列关于正极材料的低温特性研究。

### 2.1 层状结构正极材料的低温特性

层状结构,既拥有一维锂离子扩散通道所不可比拟的倍率性能,又拥有三维通道的结构稳定性,是最早商用的锂离子电池正极材料。其代表性物质有  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn})\text{O}_2$  等,其中  $\text{LiCoO}_2$  商用较早,对其低温方面的研究也相对较多。谢晓华等<sup>[11]</sup>以  $\text{LiCoO}_2/\text{MCMB}$  为研究对象,测试了其低温充放电特性。结果显示,随着温度的降低,其放电平台由 3.762 V (0 °C) 下降到 3.207 V (-30 °C); 其电池总容量也由 78.98 mA·h (0 °C) 锐减到 68.55 mA·h (-30 °C)。类似现象也见于陈继涛等的研究报道<sup>[18]</sup>。

三元材料以其高容量、低成本深受青睐,对其低温性能的研究亦方兴未艾。Smart 等<sup>[14]</sup>研究了三元富锂材料  $(\text{Li}_{1+x}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2)$  在低温电解质下的电化学性能,发现,不同组成的低温电解质,其容量均随温度降低出现衰减,且温度越低,这种容量衰减的趋势越严重。例如对 1.0 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$  (20:80) 而言,在 0.2C, -40 °C 时放电容量能够达到到室温的 52%, 而 -50 °C 时仅为室温的 28%。

不过,对镍钴铝酸锂(NCA)三元材料的低温性能研究较少,目前人们主要致力于解决其高温和气胀问题<sup>[19-20]</sup>。

### 2.2 尖晶石结构正极材料的低温特性

相对于层状结构正极材料常常需要利用 Co 以稳定结构和提高电导率而言,尖晶石结构  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料,由于不含 Co 元素,因此具有成本低、无毒性等优势。然而, Mn 价态多变和  $\text{Mn}^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应,导致该组分存在着结构不稳定和可逆性差等问题。彭正顺等<sup>[21]</sup>指出,不同制备方法对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的电化学性能影响较大,以  $R_{ct}$  为例: 高温固相法合成的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的  $R_{ct}$  明显高于溶胶凝胶法合成的,且这一现象在锂离子扩散系数上也有所体现。究其原因,主要是由于不同合成方法对产物结晶度和形貌影响较大。在低温特性方面,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  同样存在着低温比容量低、循环性能差、

极化严重等问题<sup>[22]</sup>。

相较普通锰酸锂而言, Ni 掺杂锰酸锂  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , 以其高电压特性引起广泛关注,其中尤以  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (NM) 研究较多。该体系高的充放电平台,不但可以提高脱锂深度,亦可提高其功率密度。Elia 等<sup>[23]</sup>在研究纳米 NM/Sn-C 电池在 -30~+20 °C 之间的性能变化时发现: 在 -30 °C 下,  $\frac{1}{4}$  C 循环时其容量大约只有室温时的 25%, 1C 循环时下降至室温的 5%; 在 0 °C 及以下, 充放电库伦效率普遍达不到 100%。

### 2.3 磷酸盐体系正极材料的低温特性

$\text{LiFePO}_4$  因绝佳的体积稳定性和安全性, 和三元材料一起, 成为目前动力电池正极材料的主体。谷亦杰等<sup>[24]</sup>在研究低温下  $\text{LiFePO}_4$  的充放电行为时发现, 其库伦效率从 55 °C 的 100% 分别下降到 0 °C 时的 96% 和 -20 °C 时的 64%; 放电电压从 55 °C 时的 3.11 V 递减到 -20 °C 时的 2.62 V。Xing 等<sup>[25]</sup>利用纳米碳对  $\text{LiFePO}_4$  进行改性, 发现, 添加纳米碳导电剂后,  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能对温度的敏感性降低, 低温性能得到改善; 改性后  $\text{LiFePO}_4$  的放电电压从 25 °C 时的 3.40 V 下降到 -25 °C 时的 3.09 V, 降低幅度仅为 9.12%; 且其在 -25 °C 时电池效率为 57.3%, 高于不含纳米碳导电剂的 53.4%。Bae 等<sup>[15]</sup>采用数值模拟方法对  $\text{LiFePO}_4$  的低温性能进行分析, 指出, 当  $\text{Li}^+$  扩散系数低于  $0.05 \mu\text{m}^2/\text{s}$  时就会引起比容量的严重下降。

近年来, 磷酸盐体系正极材料得到了很大的发展, 除传统的  $\text{LiFePO}_4$  外, 相似结构的  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  也引起关注。Qiao 等<sup>[5]</sup>在研究  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  全电池时发现: 在 0.1C 充放电条件下, 其放电容量在室温下为 130 mA·h/g, 而在 -20 °C 时仅为 80 mA·h/g; 且其低温下的倍率性能恶化更加严重, 在 -20 °C 时, 5C 条件下放电容量只有室温时的 7.69% 左右, 而 10C 条件下几乎不能放电。Rui 等<sup>[1]</sup>对比了  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的低温性能, 结果发现, 在 -20 °C,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的容量保持率为 86.7%, 远比相同条件下的  $\text{LiFePO}_4$  (31.5%) 更高。这是因为  $\text{LiFePO}_4$  的电导率比  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  小一个数量级, 导致其阻抗和极化作用远大于  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{LiFePO}_4$  体系的活化能为 47.78 kJ/mol, 比  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  的 6.57 kJ/mol 高得多, 所以其脱嵌锂更加困难。

近来,  $\text{LiMnPO}_4$  引起了人们浓厚的兴趣。研究发现,  $\text{LiMnPO}_4$  具有高电位(4.1 V)、无污染、价格

低、比容量大(170 mAh/g)等优点<sup>[26-27]</sup>。然而, 由于 LiMnPO<sub>4</sub> 比 LiFePO<sub>4</sub> 更低的离子电导率, 故在实际中常常利用 Fe 部分取代 Mn 形成 LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> 固溶体。Yang 等<sup>[26]</sup>采用共沉淀法制得的 LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> 固溶体, 在 0.1C, 25 °C 时的放电容量可达 142 mAh/g, -15 °C 时则为 72.5 mAh/g。Martha 等<sup>[28]</sup>利用碳包覆对 LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> (25~60 nm) 进行改性, 取得了良好的结果: 30 °C、0.2C 时的放电比容量可达 160 mA·h/g, 10C 时也可达 95 mA·h/g。

随着应用标准的不断提高, 相应地对锂离子电池的要求也越发严格, 扩大其工作温度范围, 改善其低温性能势在必行。从上述研究可知, 对于 LiFePO<sub>4</sub> 体系的低温特性研究较多, 而对于三元、Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、高电压镍锰尖晶石体系正极材料的低温特性研究相对较少。其中, LiCoO<sub>2</sub> 虽商用化较早, 但因其目前已逐渐退出市场, 其低温性能研究反而较少。相比而言, LiFePO<sub>4</sub> 的低离子电导率带来的制约在低温下就更加敏感, 而纳米化和添加导电剂对其低温性能的改性效果显著<sup>[3]</sup>。对比 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的高离子电导率, 也许 V 掺杂更有利于改善

LiFePO<sub>4</sub> 正极材料的低温性能。与之相比, 高电压镍锰尖晶石体系和镍钴铝三元体系正极材料, 由于高温问题比较显著, 对其低温性能研究相对单薄。

寻求低温特性好的正极材料体系和改善与之直接接触的电解液的低温特性, 无疑也是锂离子电池正极低温研究的重点。此外, 高低温电化学性能不能兼顾, 也是目前锂离子电池研究者所必须解决的一大难题。

### 3 锂离子电池负极材料的低温特性

相对于正极材料而言, 锂离子电池负极材料的低温恶化现象更为严重, 主要有以下 3 个原因: (1) 低温大倍率充放电时电池极化严重, 负极表面金属锂大量沉积, 且金属锂与电解液的反应产物一般不具有导电性; (2) 从热力学角度, 电解液中含有大量 C-O、C-N 等极性基团, 能与负极材料反应, 所形成的 SEI 膜更易受低温影响; (3) 碳负极在低温下嵌锂困难, 存在充放电不对称性。

负极材料按其组成可划分成: 碳类、石墨类、锡类、硅类、氧化物类、钛酸锂类。表 1 列举了锂离子电池负极材料体系的应用与研究现状<sup>[29]</sup>。

表 1 负极材料应用和研究现状<sup>[29]</sup>

Table 1 The development and application of anode materials<sup>[29]</sup>

Anode material	Specific capacity/(mA·h·g <sup>-1</sup> )	Research situation	Advantages/ Disadvantages
Coke	200–330	Obsolete	High cost, low specific capacity
Nanocarbon	200–1000	In research	Great rate performance, low initial columbic efficiency, no plateau
MCMB	280–330	Diminishing	Great rate performance, low initial columbic efficiency
Artificial graphite	372(theory)	Low ratio	High cost, low charging/discharging plateau
Natural graphite	372(theory)	Main trend	High cost, low charging/discharging plateau
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	175(theory)	Industrialization	Low specific capacity, great volume-stability,
Sn	992(theory)	Low ratio	High specific capacity, poor cyclability, poor volume-stability
Si	4200(theory)	In research	High specific capacity, poor volume-stability, low electrochemical plateau
Metallic oxides	200–1000	In research	High electrochemical plateau, low initial columbic efficiency

#### 3.1 碳负极的低温特性

碳负极是最早使用的负极, 其低温研究也最多。冯祥明等<sup>[30]</sup>发现, 碳负极在 -20 °C 时几乎不能充放电, 这可能与碳负极在低温下可脱锂, 不易嵌锂有关。谢晓华等<sup>[11]</sup>以 MCMB 为研究对象, 发现, 在 -40~+20 °C 范围内, 脱锂态 MCMB 的阻抗比嵌锂态大得多, 这一点在低温下表现更为明显。

碳负极在低温下的析锂行为存在很大的安全隐患, 制约了其在低温电池中的应用<sup>[3]</sup>。为此, 结合 PC 基低温电解液和包覆等改性手段, 高杰等<sup>[31]</sup>通过化学镀铜和采用 PC 基低温电解液后, 使碳负极

的低温性能得到明显改善。

#### 3.2 石墨负极的低温特性

尽管石墨的层状结构可满足锂离子电池的室温脱嵌锂要求, 但其低温极化和析锂问题一直存在。研究发现, 为缓解石墨负极在低温时 R<sub>ct</sub> 增大和 Li<sup>+</sup> 扩散系数减小等问题, 金属包覆与掺杂是比较可行的方法。

Nobili 等<sup>[32]</sup>以石墨-锡负极为研究对象, 对比研究了纯石墨、Sn 包覆的石墨和掺 Sn 粉的石墨等的低温特性。结果表明, 以 Sn 包覆的石墨负极的低温性能最佳: -30 °C 时比容量可达 170 mA·h/g; 而在

相同条件下, 普通石墨负极几乎没有容量。类似现象与其它金属掺杂研究结果一致<sup>[33]</sup>。

### 3.3 钛酸锂负极的低温特性

钛酸锂具有极佳的结构稳定性, 是解决碳负极在低温下不可嵌锂问题的理想选择, 但其低电子电导率一直阻碍了这一理想的实现。针对这一问题, 人们也做了大量的研究。

Yuan 等<sup>[17]</sup>研究了碳包覆改性  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的低温性能。结果表明: 1C 时, 未包覆的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的放电平台, 随温度从 1.5 V(25 °C) 下降到 1.4 V(-20 °C), 其容量相应地从 170 mA·h/g 降到 105 mA·h/g; 而经过碳包覆后, 其低温性能有了很大的提高。

### 3.4 金属氧化物类负极的低温特性

金属氧化物类负极, 以其高的充放电平台引起关注, 对金属氧化物低温性能研究主要集中在其制备工艺。Siders 等<sup>[34]</sup>发现,  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米纤维具有优良的低温性能。他们用模板法制备了直径分别为 70 nm、0.45  $\mu\text{m}$ 、0.80  $\mu\text{m}$  的纳米纤维, 并测试了其在 20 °C、0 °C 和 -20 °C 时的电池倍率放电性能。结果发现, 直径为 70 nm 的  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米纤维低温性能最佳, 在 0.2C、-20 °C 时的放电比容量为 77.5 mA·h/g; 而直径为 0.45  $\mu\text{m}$  的低温性能次之, 直径为 0.80  $\mu\text{m}$  的最差。

除  $\text{V}_2\text{O}_5$  外, 另一种金属氧化物  $\text{TiO}_2$  作为电池负极也取得了较大的发展, 对其低温性能研究也较早。Li 等<sup>[16]</sup>采用超声-水热法, 控制相关反应条件, 分别合成了直径为 9 nm 的  $\text{TiO}_2$  纳米管和直径为 100 nm 的  $\text{TiO}_2$  纳米线。电化学性能测试显示: 两者常温放电容量基本一致(纳米管略高), 而低温性能差异显著。纳米管在 0 °C 下仍能放出常温容量的 81.8%, -25 °C 时能放出常温容量的 50.2%; 而纳米线只能在低电流密度下放电, 且容量下降严重。实验上, 利用金属元素掺杂对  $\text{TiO}_2$  的改性研究, 也取得了良好的结果<sup>[35-36]</sup>。

### 3.5 Sn 和 Si 类负极的低温研究

锡类和硅类负极材料属于新型负极材料, 虽然其比容量大, 但在循环过程中体积变化大、容量衰减严重, 目前主要处于实验室研发阶段, 其低温研究尚未见诸报道。

目前负极材料低温研究主要还是以石墨为主, 但是其 SEI 膜对其低温性能影响很大。 $\text{TiO}_2$ (1.7 V) 等高电位材料能够避免 SEI 膜的形成, 在低温电池上有较好的应用前景。另外, 钛酸锂、Sn、Si 等负极材料低温性能的改性工作尚待加强。

相对而言, 负极材料的低温劣化现象远比正极严重, 相关机制也更为复杂。总的来说, 需要进一步研究不外乎三点: 开发新型材料; 对现有材料及相关工艺进行改性; 对配合使用物质进行改性(电解液)。其中, 针对后两者的研究较多, 也更易实现工业化。

## 4 低温电解液研究

电解液在锂离子电池中承担着传递  $\text{Li}^+$  的作用, 其离子电导率和 SEI 成膜性能对电池低温性能影响显著。判断低温用电解液优劣, 有 3 个主要指标: 离子电导率、电化学窗口和电极反应活性。而这 3 个指标的水平, 在很大程度上取决于其组成材料: 溶剂、电解质(锂盐)、添加剂。因此, 电解液的各部分低温性能的研究, 对理解和改善电池的低温性能, 具有重要的意义。

### 4.1 有机溶剂低温特性

溶剂的介电常数  $\epsilon$  和黏度  $\eta$  决定其电解液的离子电导率。从库仑法则的角度分析, 相同条件下  $\epsilon$  越大、离解作用越强, 溶质锂盐的电离程度越大, 则离子电导率越高。从离子迁移的角度分析, 黏度  $\eta$  越大, 溶剂离子迁移率越低, 离子电导率也越低。常用低温有机溶剂相关物理参数和性能见表 2。

表 2 低温溶剂基本性能<sup>[37]</sup>

Table 2 Basic properties of low-temperature solvents<sup>[37]</sup>

Solvent	Relative permittivity	Viscosity/(mPa·s)	Melting point/°C	Boiling point/°C
EC	90	1.85	37	248
PC	65	2.53	-49	242
DMC	3.12	0.6	3	90
DEC	2.82	0.75	-43	127
EMC	2.9	0.66	-55	108
EA	6.0	NA	-83	77
MF	8.5	0.33	-99	32
MA	6.7	0.37	-98	58
DMS	22.5	0.87	-41	126
DES	15.6	0.89		159

Note: EC—Ethylene carbonate; PC—Propylene carbonate; DMC—Dimethyl carbonate; DEC—Diethyl carbonate; EMC—Ethyl methyl carbonate; EA—Ethyl acetate; MA—Methyl acetate; MF—Methyl formate; DMS—Dimethyl sulfite; DES—Diethyl sulfite.

4.1.1 EC 基电解液低温特性 相比链状碳酸酯而言, 环状碳酸酯结构紧密、作用力大, 具有较高的熔点和黏度。但是, 环状结构带来的大的极性, 使其往往具有很大的介电常数, 这点可从表 2 例证。环状碳酸酯溶剂在低温电解液的应用中主要有两

种: EC、PC。EC 熔点较高(37 °C), 低温下易凝固, 故一般不单独使用。Smart 等<sup>[9]</sup>在研究四元低温电解液时指出, 为保持-30 °C时电池的低温性能, EC 的体积分数不得超过 25%, 以 15%~25%为宜。EC 溶剂的大介电常数、高离子导电率、绝佳成膜性能, 有效防止溶剂分子共插入, 使其具有不可或缺的地位, 所以, 常用低温电解液体系大都以 EC 为基, 再混合低熔点的小分子溶剂<sup>[38]</sup>。

Sazhin 等<sup>[39]</sup>研究指出, 低熔点、小分子有机溶剂, 如 MA、EA 等, 可有效提高电池的低温性能, 该结论与韩景立等<sup>[40]</sup>研究结果一致。韩景立等<sup>[40]</sup>发现, 加入 MA 后的电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC/MA (体积比 1:1), 在-40 °C时, 其电导率仍可达 1.28 mS/cm。相比未加 MA 溶剂的商用电池而言, 其低温性能更佳。Zhang 等<sup>[41]</sup>利用低熔点 EMC 与 EC 按 7:3 比例制成的混合溶剂, 具有较好的低温稳定性和较高的离子电导率。

不同体系的有机溶剂各有优劣, 单一溶剂往往不能满足实际需求, 因此, 多元溶剂的出现引起广泛关注并取得良好发展。Plichta 等<sup>[42]</sup>制备了三元低温电解液(LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC/EMC), 分别以锂和石墨为负极, LiCoO<sub>2</sub> 为正极材料组装电池。结果发现, 电池可以在-40 °C正常工作。赵力等<sup>[43]</sup>分别研究了三元 EC/DMC/EMC 和四元 EC/DMC/EMC/DEC 低温电解液体系的低温性能, 结果见表 3。

表 3 不同体系电解液对电池 0.2C 放电性能的影响<sup>[43]</sup>  
Table 3 Effect of different electrolytes on the discharge performance of batteries at 0.2C<sup>[43]</sup>

Electrolyte/(volume ratio)	Discharge capacity/(mA·h)		
	25 °C	-20 °C	-35 °C
EC:DMC:EMC(1:1:1)	708	279	
EC:DMC:DEC(1:1:1)	701	502	358
EC:DMC:EMC(1:3:8)	702	348	274
EC:DMC:EMC:DEC(1:1:1:1)	699	429	280
EC:DMC:EMC:DEC(1:1:2:1)	695	465	418
EC:DMC:EMC:DEC(1:1:3:1)	710	479	426
EC:DMC:EMC:DEC(3:11:3:11)	699	452	346

4.1.2 PC 基电解液低温特性 碳酸丙烯酯 PC 具有低熔点、大介电常数等特点, 在低温溶剂应用上颇具潜力。许梦清等<sup>[44]</sup>比较了是否含 PC 的电解液的性能, 发现, 在 70 °C和-10 °C时, 电解液含 PC 的电池的容量保持率均优于电解液不含 PC 的电池。但是, PC 有一个致命缺点: 相比 EC 而言, 由于多了一个-CH<sub>3</sub>, 使得 PC 分子很容易以-CH<sub>3</sub>为突破

口, 和 Li<sup>+</sup>共嵌入石墨层间, 引起结构剥落。目前, 这一问题似乎得到了解决。Wang 等<sup>[45]</sup>在研究 PC 基电解液时发现, EC 对 PC 嵌入石墨电极有很好的抑制作用。Wang 等<sup>[45]</sup>先将石墨电极在 1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub>-EC 电解液中循环陈化以形成稳定的 SEI 膜, 然后将成膜后的电极再在 1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub>-PC 溶液中循环; 结果发现, 此时电极循环性能良好。这说明 EC 的存在能够抑制 PC 的共嵌入。后续研究发现, 调整电解液有机溶剂比例, 加入 ES(亚硫酸乙烯酯)、PS(亚硫酸丙烯酯)等亚硫酸酯, 或改变锂盐成分, 都可以抑制 PC 共嵌入石墨电极<sup>[44, 46-47]</sup>。

PC 往往与亚硫酸酯类搭配以用于低温电解液。这是因为, 亚硫酸酯类溶剂不仅具有很好的低温性能, 还具有很好的成膜性能。Wrodnigg 等<sup>[48]</sup>研究发现, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1.0 mol/L LiClO<sub>4</sub>-PC/PS(体积比 95:5)中有较好的抗氧化性能和低温性能。实际上, 为满足需求, 往往采用多元溶剂来改良电解液的低温性能。Zhang 等<sup>[49]</sup>做了两组电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> EC/EMC(体积比 3:7)和 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>PC/EC/EMC(体积比 1:1:3)的对比试验, 发现, PC 的加入明显提高了锂离子电池的低温性能。

目前, 除了 EC、PC 基电解液以外, 还出现了 EP(丙酸乙酯)、AN(乙腈)等新的电解液。Zhang 等<sup>[50]</sup>在研究以 Li/CF<sub>x</sub> 为电极、AN/BL(γ-丁丙酯)为电解液的电池时发现, 金属锂可在 AN/BL 电解液中稳定存在: AN/BL 电解液可在锂金属表面形成一层保护膜; 且相比于 PC/DME(二氧基乙烷), 由于 AN 的低粘度和高介电常数, AN/BL 在低温下的离子电导率更大。相比正负极材料而言, 溶剂的组成和性质在工艺上具有更大的可操作性和改良空间, 一直是提高锂离子电池低温性能的突破点。

## 4.2 锂盐

锂盐是电解液的重要组成。锂盐在电解液中不仅能够提高溶液的离子电导率, 还能降低 Li<sup>+</sup>在溶液中的扩散距离。一般而言, 溶液中的 Li<sup>+</sup>浓度越大, 其离子电导率也越大。但电解液中的锂离子浓度与锂盐的浓度并非呈线性相关, 而是呈抛物线状。这是因为, 溶剂中锂离子浓度取决于锂盐在溶剂中的离解作用和缔合作用的强弱。电解质锂盐按其组成可分为成 2 大类: 无机聚阴离子锂盐和有机聚阴离子锂盐<sup>[51]</sup>。其中常用无机聚阴离子锂盐有: LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub> 和 LiBOB(双草酸硼酸锂)。作为新型锂盐, 有机聚阴离子锂盐主要有: LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 及其衍生物。

4.2.1 无机聚阴离子锂盐的低温性能  $\text{LiClO}_4$  研究最早, 但其强氧化性带来很大安全隐患, 制约了其应用, 而  $\text{LiAsF}_6$  因 As 的毒性难以推广使用。相较前两者,  $\text{LiPF}_6$  具有良好的电化学性能和离子电导率, 但  $\text{LiPF}_6$  易水解、热稳定性差, 且只有在含 EC 的电解液中才能形成有效的 SEI 膜。而 EC 的高熔点(37 °C)不能满足低温电解液的要求, 故低温用电解液中一般不用  $\text{LiPF}_6$  作锂盐。目前低温无机锂盐体系主要为硼酸盐:  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$  及两者组合体, 如  $\text{LiODFB}$  (二氟草酸硼酸锂)和  $\text{LBFPFB}$ (双硼酸锂)等。

$\text{LiBF}_4$  的研究较早, 可追溯至上世纪 80 年代, 但其低电导率逐渐让人们丧失兴趣。相比  $\text{LiPF}_6$  而言,  $\text{LiBF}_4$  具有更好的热稳定性和更低的水敏感性。随着低温电解液的兴起,  $\text{LiBF}_4$  重新受到了关注。Zhang 等<sup>[52]</sup>发现,  $\text{LiBF}_4$  电导率虽不如  $\text{LiPF}_6$  高, 但  $\text{LiBF}_4$  基电解液低温性能更好。-30 °C 时, 1 mol/L  $\text{LiBF}_4$  PC/EC/EMC(质量比 1:1:3)容量能够保持 20 °C 时的 86%; 同样条件下  $\text{LiPF}_6$  基电解液只为 72%。EIS 研究发现, 含  $\text{LiBF}_4$  的电池在低温下的  $R_b$ 、 $R_{ct}$  更小。

$\text{LiBOB}$  作为低温锂盐具有很大的优势: 阴离子体积大、易离解、热稳定性高、成膜性能良好, 甚至能够在纯 PC 溶剂中稳定石墨负极, 这是任何一种锂盐都不具备的特性<sup>[8]</sup>。Xu 等<sup>[53]</sup>在研究  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{graphite}$  电极时, 设计了 1.0 mol/L  $\text{LiPF}_6$ -EC/MC(体积比 3:7)中添加  $\text{LiBOB}$  与否的对比试验, 发现, 电解液中添加  $\text{LiBOB}$  的电池, 其首次充放电容量较高, 且 55 °C 下的高温稳定性更好。

从组成上看,  $\text{LiODFB}$  的分子结构可看作  $\text{LiBF}_4$  和  $\text{LiBOB}$  各占 1/2。研究发现,  $\text{LiODFB}$  兼具两者优点, 更易溶于碳酸盐溶剂, 颇具潜力<sup>[8]</sup>。周宏明等<sup>[54]</sup>系统研究了  $\text{LiFePO}_4/\text{Graphite}$  电极在 1 mol/L  $\text{LiODFB}/\text{LiPF}_6$ -EC/DMC/EMC(质量比 1:1:1)电解液中的低温性能。结果表明: 在 -20 °C,  $\text{LiODFB}$  电解液的电池, 首次放电容量为 214 mA·h, 高于  $\text{LiPF}_6$  基电解液(208 mA·h); 电流-电位曲线显示,  $\text{LiODFB}$  具有更宽的电化学窗口; 扫描电镜分析发现,  $\text{LiODFB}$  有利于形成均匀、致密的 SEI 膜, 有效地提高了  $\text{LiODFB}$  电池体系的低温循环性能(100 周循环容量保持率大于 95%)。李凡群<sup>[55]</sup>对比了  $\text{LiODFB}/\text{LiPF}_6$  电解液在 -20~+60 °C 下的电导率变

化, 发现: 1)  $\text{LiODFB}$  电解液的电导率随温度降低而降低; 2) -20~0 °C,  $\text{LiODFB}$  电解液电导率要高于  $\text{LiPF}_6$  基电解液。

4.2.2 有机聚阴离子锂盐的低温性能 有机阴离子锂盐  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  等, 合成条件苛刻、成本高, 离实际应用还存在一定的距离<sup>[38]</sup>。Mandal 等<sup>[56]</sup>研究出比  $\text{LiPF}_6$  具有更好稳定性的  $\text{LiTFSI}$ (双三氟甲基磺酰亚胺锂), 0.9 mol/L  $\text{LiTFSI}$ -EC/DMC/EMC(质量比 15:37:48)电解液, 在 -40 °C 时具有 2 mS/cm 的高电导率。将其用于以  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  为正极的电池, 结果显示, -40 °C 时的放电容量能保持室温的 20%, 结合优化电解液比例可兼顾电池的高低温性能。

### 4.3 低温添加剂研究

低温电解液添加剂, 多数是一些溶剂, 主要用于提高电解液的电导率, 或帮助形成低阻抗的 SEI 膜, 提高电池在低温下的放电性能<sup>[57-58]</sup>。常用低温电解液添加剂主要有 3 大类: 亚硫酸脂类、碳酸亚乙烯酯(VC)和砜基化合物。

Aurbach 等<sup>[59]</sup>发现, VC 添加剂可提高负极界面的导电性和稳定性, 从而改善电池的低温性能。王洪伟等<sup>[60]</sup>发现, 加入 VC 的电解液电池在 -20 °C 时的放电电压平台提高约 25%。类似分子添加剂(EB、MB)有助于改善电池低温电压平台现象, 也出现在 Smart 等研究中<sup>[61]</sup>。

正如前文所述, 亚硫酸脂类添加剂, 如 DMS、PS 等, 具有与碳酸酯类相似的结构, 但是往往具有更好的电化学稳定性, 分解电压多大于 4.2 V。Wrodnigg 等<sup>[46]</sup>研究发现, DMS 具有低的黏度、高的介电常数, 既可作共溶剂又可作添加剂, 能够显著提高电池的低温性能。相比而言, ES 还原电压约在 2.0 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 可以在石墨负极形成良好的钝化膜, 但由于还原电压太低, 只能做添加剂, 不能做共溶剂。

砜类化合物电化学性能稳定, 分解电压高, 可以在石墨负极表面形成较稳定的钝化膜, 提高电解液的低温性能。左晓希等<sup>[62]</sup>在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ -EC/PC/DEC/EMC(体积比 1:1:1:1)电解液中分别加入 1% 的 3 种砜类有机物, 其低温性能相比于不添加砜类有机物, 电池性能有了很大的提高。

其它的添加剂, 像丁磺酸内酯(BS)、部分氟化添加剂(DTA)和有机硼化物等, 对于电池低温性能

液的低温研究开展得较早，也取得了良好进展。目前，低温用电解液的研究，除开发新型电解液以外，一般采用添加低熔点的小分子溶剂，或采用多元溶剂，有时甚至需要两者结合进行改性。电池的低温性能，虽然主要是受低温导致的  $\text{Li}^+$  扩散系数降低所致，但从工艺角度考虑，改善电解液的性能显然更加可行。目前，结合 EC、PC 等三元溶剂，配合使用新型锂盐、加入添加剂等，是改善电池低温性能的良好途径。

## 5 其它因素对锂离子电池低温性能影响

除电池组成本身外，在实际操作中的工艺因素，

也会对电池性能产生很大影响。

(1) 制备工艺。Yaqub 等<sup>[63]</sup>研究了电极荷载及涂覆厚度对  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2/\text{Graphite}$  电池低温性能的影响，发现，就容量保持率而言，电极荷载越小，涂覆层越薄，其低温性能越好。

(2) 充放电状态。Petzl 等<sup>[64]</sup>研究了低温充放电状态对电池循环寿命的影响，发现，放电深度较大时，会引起较大的容量损失，且降低循环寿命。

(3) 其它因素。电极的表面积、孔径、电极密度、电极与电解液的润湿性及隔膜等，均影响着锂离子电池的低温性能。另外，材料和工艺的缺陷对电池低温性能的影响也不容忽视。

针对上述的种种影响因素，对此作了一个系统的总结，结果见表 4。

表 4 锂离子电池低温体系总结  
Table 4 Low-temperature system of lithium ion batteries

Materials	Main problems	Low-temperature mechanisms	Improving methods in journals
Cathode	Worse polarization, poor rate performance, capacity fading,	$\text{Li}^+$ diffusion coefficient decreasing with decreasing temperature	Metal ion doping to enlarging the $\text{Li}^+$ diffusion channel <sup>[26,66]</sup> , Surface coating <sup>[25,28]</sup> , Spherical, Nanocrystallization
Anode	Poor safety, poor rate performance, capacity fading,	$\text{Li}^+$ diffusion coefficient decreasing, worse polarization at low temperature, Li plating	Developing new materials without SEI film forming <sup>[17]</sup> , Selecting new types of electrolytes <sup>[41]</sup> , Elements doping <sup>[36]</sup>
Lithium salt	Poor ionic conductivity, incompatibility between conductivity and SEI film performance	The decrease in permittivity and increase in viscosity with decreasing temperature	Developing new types of Li salts <sup>[52]</sup> , Select new types of solvents <sup>[46]</sup> , Developing polybasic Li salt <sup>[41]</sup>
Solvent	Poor ionic conductivity, incompatibility between melting point and SEI film performance	The decrease in permittivity and increase in viscosity with decreasing temperature,	Developing new types of solvents <sup>[43,47]</sup> Developing new types of Li salts <sup>[52,8]</sup> Select ternary even quaternary solvents <sup>[41]</sup>

## 6 展望

目前，各国对新能源的青睐，为开拓锂离子电池市场提供了强大动力。国内外很多学者致力于锂离子电池的低温改性研究，并已取得很大进展。随着研究的深入，对锂离子电池低温机制的认识不断加深。研究发现，不仅电池正负极材料本征影响重大，而且研究与之相匹配的低温用电解液也很重要。为保证锂离子电池的低温性能，需要做好以下几点：(1) 形成薄而致密的 SEI 膜；(2) 保证  $\text{Li}^+$  在活性物质中具有较大的扩散系数；(3) 电解液在低温下具有高的离子电导率。

此外，研究中还可另辟蹊径，将目光投向另一类锂离子电池——全固态锂离子电池。相较常规的锂离子电池而言，全固态锂离子电池，尤其是全固态薄膜锂离子电池，有望彻底解决电池在低温下使用的容量衰减问题和循环安全问题。

全固态薄膜锂离子电池，不仅形状可控、比容量高、能量密度大、工作时无气体产生，而且具有更大的温度适应性( $-40\sim+150\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[66–67]</sup>。另外，由于直接成膜，无需添加导电剂和粘结剂<sup>[68]</sup>，引起低温性能恶化的机制更少。然而，有两点事实不可否认：(1) 成膜技术尚待改进，目前的成膜技术不仅成本较高，而且成膜致密性难于保证；(2) 固态电解质的电导率，一般仍明显低于液体电解质的电导率<sup>[67]</sup>。尽管全固态锂离子电池在低温电池应用上潜力巨大，但其低温研究却尚未见诸报道。研发高电导率的固态电解质，将成为解决低温用锂离子电池的有效途径和关键材料。

### 参考文献:

[1] RUI X H, JIN Y, FENG X Y, et al. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2011, 196(4): 2109–2114.



- [2] RATNAKUMAR B V, SMART M C, HUANG C K, et al. Lithium ion batteries for Mars exploration missions [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(8-9): 1513–1517.
- [3] 曾令杰, 杨轲, 廖小珍, 等. 低温用锂离子电池正负极材料研究进展[J]. *电源技术*, 2011, 35(12): 1596–1598.
- ZENG Lingjie, YANG Ke, LIAO Xiaozhen et al. *Chin J Power Sources*, (in Chinese) 2011, 35 (12): 1596–1598.
- [4] PETZL M, KASPER M, DANZER M A. Lithium plating in a commercial lithium-ion battery-A low-temperature aging study [J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 799–807.
- [5] QIAO Y Q, TU J P, WANG X L, et al. The low and high temperature electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 199: 287–292.
- [6] 付庆茂, 文钟晟, 谢晓华, 等. 电化学阻抗图谱用于锂离子电池低温性能的研究[C]// 第二十六届全国化学与物理电源学术年会, 厦门, 2004: 170–171.
- FU Qingmao, WEN Zhongsheng, XIE Xiaohua, et al. Application of electrochemical impedance technology in research on lithium-ion batteries [C]// 26th Annual Meeting on Power Sources, Xiamen, 2004: 170–171.
- [7] 李青海, 蒲薇华, 任建国, 等. 锂离子电池低温性能的研究[C]// 2005中国储能电池与动力电池及其关键材料学术研讨会, 长沙, 2005: 111–112.
- LI Qinghai, PU Weihua, REN Jianguo, et al. The low-temperature performance of lithium-ion batteries [C]// The 2005 China Energy Storage and Power Battery and Key Materials Academic Symposium, Changsha, 2005: 111–112
- [8] 张丽娟, 李法强, 诸葛芹, 等. 锂离子二次电池低温电解液的研究进展[J]. *盐湖研究*, 2009, 17(2): 57–62.
- ZHANG Lijuan, LI Faqiang, ZHU Geqin, et al. *J Salt Lake Res* (in Chinese), 2009, 17(2): 57–62.
- [9] SMART M C, RATNAKUMAR B V, SURAMPUDI S. Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(4): A361–A370.
- [10] HUANG C K, SAKAMOTO J S, WOLFENSTINE J, et al. The limits of low-temperature performance of Li-ion cells [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(8): 2893–2896.
- [11] 谢晓华, 解晶莹, 夏保佳. 锂离子电池低温充放电性能的研究[J]. *化学世界*, 2008, 49(10): 581–583.
- XIE Xiaohua, XIE Jingying, XIA Baojia. *Chem World* (in Chinese), 2008, 49(10): 581–583.
- [12] WANG C S, APPLEBY A J, LITTLE F E. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(6): A754–A760.
- [13] ZHANG S S, XU K, JOW T R. The low temperature performance of Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 115(1): 137–140.
- [14] SMART M C, WHITACRE J F, RATNAKUMAR B V, et al. Electrochemical performance and kinetics of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2007, 168(2): 501–508.
- [15] BAE S, SONG H D, NAM I, et al. Quantitative performance analysis of graphite-LiFePO<sub>4</sub> battery working at low temperature[J]. *Chem Eng Sci*, 2014, 118: 74–82.
- [16] LI J R, TANG Z L, ZHANG Z T. Excellent low-temperature lithium intercalation performance of nanostructured hydrogen titanate electrodes [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2005, 8(11): A570–A573.
- [17] YUAN T, YU X, CAI R, et al. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4997–5004.
- [18] 陈继涛, 周恒辉, 倪江峰, 等. C/LiCoO<sub>2</sub>系锂离子电池低温充放电性能[J]. *电池*, 2004, 34(2): 90–92.
- CHEN Jitao, ZHOU Henghui, NI Jiangfeng, et al. *Battery Bimonthly* (in Chinese), 2004, 34(2): 90–92.
- [19] BANG H J, JOACHIN H, YANG H, et al. Contribution of the structural changes of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathodes on the exothermic reactions in Li-ion cells [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(4): A731–A737.
- [20] BLOOM I, JONES S A, BATTAGLIA V S, et al. Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells [J]. *J Power Sources*, 2003, 124(2): 538–550.
- [21] 彭正顺, 万春荣. 合成方法对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的晶体结构及电化学性能的影响[C]//第九届全国电化学会议暨全国锂离子蓄电池研讨会论文集摘要集. 山东, 泰安, 1997: 162.
- PENG Zhengshun, WAN Chunrong. Effect of different synthesizing methods on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  crystalline structure and electrochemical properties [C]// The 9th National Conference on Electrochemistry and the Lithium Ion Battery, Shandong, 1997: 162.
- [22] 杜晓莉, 邓爽, 王宏伟. 锰酸锂动力电池高低温性能研究[J]. *电池工业*, 2012, 17(3): 147–149.
- DU Xiaoli, DENG Shuang, WANG Hongwei. *Chin Battery Ind* (in Chinese), 2012, 17(3): 147–149
- [23] ELIA G A, NOBILI F, TOSSICI R, et al. Nanostructured tin-carbon/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  lithium-ion battery operating at low temperature [J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 227–233.
- [24] 谷亦杰, 孙先富, 李兆龙, 等. 10Ah LiFePO<sub>4</sub>锂离子电池高低温性能研究[J]. *电池工业*, 2009, 14(4): 223–226.
- GU Yijie, SUN Xianfu, LI Zhaolong, et al. *Chin Battery Ind* (in Chinese), 2009, 14(4): 223–226
- [25] XING L W, YU G G, JING S, et al. Carbon-nanotube-decorated nano-LiFePO<sub>4</sub> @ C cathode material with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries [J]. *Adv Eng Mater*, 2013, 3(9): 1155–1160.
- [26] YANG W, BI Y, QIN Y, et al.  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  cathode material synthesized via co-precipitation method with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 785–791.
- [27] MARTHA S K, MARKOVSKY B, GRINBLAT J, et al.  $\text{LiMnPO}_4$  as an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(7): A541–A552.
- [28] MARTHA S K, GRINBLAT J, HAIK O, et al.  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ : An advanced cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(45): 8559–8563.
- [29] 邹麟. 锂离子电池负极材料的微观结构设计、制备与表征 [D]. 北京: 清华大学, 2010.
- ZOU Lin. Micro-structural design, synthesis and characterization of anode materials for lithium ion batteries (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [30] 冯祥明, 张晶晶, 李荣富, 等. LiFePO<sub>4</sub>锂离子电池的低温性能[J]. *电池*, 2009, 39(1): 36–37.
- FENG Xiangming, ZHANG Jingjing, LI Rongfu, et al. *Battery Bimonthly* (in Chinese), 2009, 39(1): 36–37.
- [31] 高杰. 低温锂离子电池负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2007.
- GAO Jie. Synthesis and electrochemical properties of anode materials for low-temperature lithium ion batteries (in Chinese, dissertation), Shanghai: Fudan University, 2007.
- [32] NOBILI F, MANCINI M, DSOKE S, et al. Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(20): 7090–7097.
- [33] XU K. "Charge-Transfer" process at graphite/electrolyte interface and the solvation sheath structure of  $\text{Li}^+$  in nonaqueous electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(4): S9.
- [34] SIDES C R, MARTIN C R. Nanostructured electrodes and the low-temperature performance of Li-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(1): 125.

- [35] MANCINI M, KUBIAK P, GESERICK J, et al. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> composite electrodes: electrochemical characterization and high rate performances [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 585–589.
- [36] MANCINI M, KUBIAK P, WOHLFAHRT-MEHRENS M, et al. Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> electrodes modified by metal deposition: electrochemical characterization and high rate performances [J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(2): A164–A170.
- [37] 张国庆, 马莉, 倪佩, 等. 锂离子电池低温电解液的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(2): 209–213.  
ZHANG Guoging, MA Li, NI Pei, et al. *Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2008, 27(2): 209–213.
- [38] 黄睿. 锂离子动力电池关键材料对低温性能影响的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.  
HUANG Rui. Effect of key materials on the Lithium ion dynamic battery (in Chinese, dissertation), Changsha: Hunan University, 2012.
- [39] SAZHIN S V, KHIMCHENKO M Y, TRITENICHENKO Y N, et al. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications[J]. *J Power Sources*, 2000, 87(1-2): 112–117.
- [40] 韩景立, 于燕梅, 陈健, 等. 锂离子电池电解液低温导电性能的研究[J]. *电化学*, 2003, 9(2): 222–227.  
HAN Jingli, YU Yanmei, CHEN Jian, et al. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2003, 9(2): 222–227.
- [41] ZHANG S S, JOW T R, AMINE K, et al. LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2002, 107(1): 18–23.
- [42] PLICHTA E J, BEHL W K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2000, 88(2): 192–196.
- [43] 赵力, 罗永良, 杨哲龙. 锂离子电池低温电解液的研究[C]// 第十四次全国电化学会议, 扬州, 2007: 1298.  
ZHAO Li, LUO Yongliang, YANG Zhelong. Research of low temperature electrolytes for Li-ion batteries[C]// The 14th national conference on electrochemistry, Yangzhou, 2007: 1298.
- [44] 许梦清, 左晓希, 周豪杰, 等. 锂离子电池PC基电解液的电化学行为研究[J]. *电池工业*, 2006, 11(3): 185–189.  
Xu Mengqing, Zuo Xiaoxi, Zhou Haojie, et al. *Chin Battery Ind (in Chinese)*, 2006, 11(3): 185–189
- [45] WANG C, APPLEBY A J, LITTLE F E. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries [J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 519(1): 9–17.
- [46] WRODNIGG G H, BESENHARD J O, WINTER M. Cyclic and acyclic sulfites: new solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphitic anodes?[J]. *J Power Sources*, 2001, 97(3): 592–594.
- [47] WRODNIGG G H, BESENHARD J O, WINTER M. Ethylene sulfite as electrolyte additive for lithium-ion cells with graphitic anodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(2): 470–472.
- [48] WRODNIGG G H, WRODNIGG T M, BESENHARD J O, et al. Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries [J]. *Electrochem Comm*, 1999, 1(3-4): 148–150.
- [49] ZHANG S S, XU K, ALLEN J L, et al. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells[J]. *J Power Sources*, 2002, 110(1): 216–221.
- [50] ZHANG S S, FOSTER D, READ J. A low temperature electrolyte for primary Li/CF<sub>x</sub> batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(2S1): 532–537.
- [51] 武山, 庄全超. 锂离子电池有机电解液材料研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(4): 433–438.  
WU Shan, ZHUANG Quanchao. *Chem Res Appl (in Chinese)*, 2005, 17(4): 433–438
- [52] ZHANG S S, XU K, JOW T R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery [J]. *Electrochem Comm*, 2002, 4(11):928–932 .
- [53] XU MQ, ZHOU L, DONG YN, et al. Improving the performance of graphite/ LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cells at high voltage and elevated temperature with added lithium bis(oxalato) borate (LiBOB) [J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(11): A2005–A2013.
- [54] 周宏明, 刘芙蓉, 李荐, 等. LiODFB电解液的高低温性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(6): 2230–2236.  
ZHOU Hongming, LIU Furong, LI Jian, et al. *J. Central South Univ: Nat Sci Ed (in Chinese)*, 2013, 44(6): 2230–2236
- [55] 李凡群. LiODFB基电解液及其与LiFePO<sub>4</sub>-AC/AG-AC超级电容电极材料的相容性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.  
LI Fanqun. Study on the LiODFB-based Electrolyte and Its Compatibility with LiFePO<sub>4</sub>-AC/AG-AC Super-capacitor Battery Electrode Materials (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University, 2009.
- [56] MANDAL B K, PADHI A K, SHI Z, et al. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries [J]. *J Power Sources*, 2006, 162(1): 690–695.
- [57] 金明钢, 赵新兵, 沈垚, 等. 低温锂离子电池研究进展[J]. *电源技术*, 2007, 31(11): 930–933.  
JIN Minggang, ZHAO Xinbing, SHEN Yao, et al. *Chin J Power Sources (in Chinese)*, 2007, 31 (11): 930–933
- [58] 付茂庆. 锂离子电池低温性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2005.  
FU Qingmao. Research on the low-temperature performances of lithium-ion batteries (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Engineering University, 2005.
- [59] AURBACH D, GAMOLSKY K, MARKOVSKY B, et al. On the use of vinylene carbonate (VC) electrolyte solutions for Li-ion as an additive to batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2002, 47(9): 1423–1439.
- [60] 王洪伟, 杜春雨, 王常波. 锂离子电池的低温性能研究[J]. *电池*, 2009, 39(4): 208–210.  
WANG Hongwei, DU Chunyu, WANG Changbo. *Battery Bimonthly (in Chinese)*, 2009, 39(4):208–210.
- [61] SMART M C, RATNAKUMAR B V, BEHAR A, et al. Gel polymer electrolyte lithium-ion cells with improved low temperature performance [J]. *J Power Sources*, 2007, 165(2): 535–543.
- [62] 左晓希, 李伟善, 刘建生, 等. 碲类添加剂在锂离子电池电解液中的应用[J]. *电池工业*, 2006, 11(2): 97–99.  
ZUO Xiaoxi, LI Weishan, LIU Jiansheng, et al. *Chin Battery Ind (in Chinese)*, 2006, 11(2):97–99
- [63] YAQUB A, LEE Y, HWANG M J, et al. Effects of electrode loading on low temperature performances of Li-ion batteries [J]. *Phys Status Solidi A*, 2014, 211(11): 2625–2630.
- [64] PETZL M, KASPER M, DANZER M A. Lithium plating in a commercial lithium-ion battery A low-temperature aging study[J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 799–807.
- [65] 禹筱元, 胡国荣, 刘业翔. 层状LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料的多元掺杂改性[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(6): 1170–1176.  
YU Xiaoyuan, HU Guorong, LIU Yexiang. *Chin J Nonferrous Met (in Chinese)*, 2010, 20(6): 1170–1176.
- [66] Kim Y I , YOON C S, PARK J W. Microstructural evolution of electrochemically cycled Si-doped SnO<sub>2</sub>-Lithium thin-film Battery[J]. *J Solid State Chem*, 2001, 160: 388–393.
- [67] 陈牧, 颜悦, 刘伟明, 等. 全固态薄膜锂电池研究进展和产业化展望[J]. *航空材料学报*, 2014, 34(6): 1–20.  
CHEN Mu, YAN Yue, LIU Weiming, et al. *J Aeronaut Mater (in Chinese)*, 2014, 34(6): 1–20.
- [68] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 200–201.