



低温水系碱金属离子电池的研究进展

韩帅 郭秋卜 陆雅翔 陈立泉 胡勇胜

Recent progress in aqueous alkali-metal-ion batteries at low temperatures

Han Shuai Guo Qiu-Bo Lu Ya-Xiang Chen Li-Quan Hu Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 070702 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230024

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230024>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

锂磷氧氮(LiPON)固态电解质与Li负极界面特性

Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) solid electrolyte – Li anode interfaces

物理学报. 2021, 70(13): 136801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202214>

金属材料界面与辐照缺陷的交互作用机理

Mechanism of interaction between interface and radiation defects in metal

物理学报. 2019, 68(13): 137901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190128>

可拉伸超级电容器的研究进展:电极、电解质和器件

Stretchable supercapacitors: Electrodes, electrolytes, and devices

物理学报. 2020, 69(17): 178801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200881>

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

物理学报. 2022, 71(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

电解液及其界面电化学性质的机理研究进展

Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase

物理学报. 2020, 69(22): 228205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201553>

特邀综述

低温水系碱金属离子电池的研究进展*

韩帅^{1)2)#} 郭秋卜^{1)#} 陆雅翔^{1)3)†} 陈立泉¹⁾ 胡勇胜^{1)2)3)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

3) (中国科学院物理研究所, 怀柔研究部, 北京 101400)

(2023 年 1 月 5 日收到; 2023 年 1 月 10 日收到修改稿)

水系碱金属离子电池因具有高安全性、低成本和环境友好等优势而成为前沿研究的热点之一, 在大规模储能领域具有良好的应用前景. 然而, 许多水系碱金属离子电池在低温条件下出现运行故障或展现出极低的放电比容量, 严重限制了其在恶劣的严寒气候条件下的广泛应用. 本综述首先梳理了近年来低温水系碱金属离子电池的研究进展. 随后从电解液、电极和界面三个方面分别探讨了水系碱金属离子电池在低温下运行所面临的挑战和相应的失效机制, 同时系统地介绍了提高电池低温性能的改性策略并加以评述, 以期在水系碱金属离子电池低温性能的进一步提升及其实际应用提供参考并指明方向.

关键词: 低温水系碱金属电池, 电解液, 电极, 界面**PACS:** 07.05.Fb, 65.40.gk, 84.60.Ve, 88.80.F-**DOI:** 10.7498/aps.72.20230024

1 引言

随着全球对可持续发展战略的重视, 能够将清洁的可再生能源转化并储存起来的储能技术越来越重要^[1,2]. 锂离子电池的商业化发展取得了巨大的成功, 但易燃的有机电解质存在潜在的安全隐患, 亟需开发新型的储能技术^[3,4]. 水系碱金属离子电池由于具有不可燃、成本低, 环境友好和离子电导率高等优势, 成为规模储能的候选技术之一^[5,6]. 自 2015 年 Suo 等^[7] 提出“盐包水”(“water-in-salt”)的策略以来, 极大地拓宽了水系电解液的电化学窗口并提升了水系电池的能量密度, 为水系碱金属电池的进一步发展带来了曙光. 在水系碱金属离子电池中, 水系锂离子电池是发展最早且研究最为丰富的一种, 相比之下, 水系钠离子和钾离子电池的研

究起步较晚, 但其电化学反应机理与水系锂离子电池类似, 且钠元素和钾元素在地球中的储量极为丰富, 因此成为近几年的热点研究方向^[8].

随着近年来对储能技术需求的多元化, 越来越多的电池或将在极端天气环境下应用, 尤其是寒冷天气和高纬度地区^[9,10]. 开发在低温下仍可保持优异电化学性能的水系碱金属离子电池变得尤为重要. 目前, 水系碱金属离子电池在低温下面临的主要问题是: 1) 由于热力学限制, 水在 0 °C 以下会结冰. 虽然溶质的加入可降低电解液的凝固点, 但在低温下电解液的黏度增加, 离子电导率降低, 减缓了离子在电解液中的传输; 2) 电极在低温下离子扩散速率缓慢, 嵌入/脱出动力学较差, 引起较大极化, 使电极容量释放不充分; 3) 低温下电解液对电极的浸润性变差, 界面阻抗增大, 使电池运行困难.

* 北京市自然科学基金 (批准号: 2212022)、国家自然科学基金 (批准号: 51725206, 52122214, 52072403)、中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2020006) 和江苏省碳达峰与中性创新计划 (产业攻关前景与关键技术)(批准号: BE2022002-5) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yxlu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yshu@iphy.ac.cn



陆雅翔, 中国科学院物理研究所副研究员, 博士生导师, 科技部重点研发计划(青年项目)首席科学家, 国家优秀青年科学基金获得者. 主要从事二次电池关键材料、界面性质及器件构筑等相关研究工作. 近五年在 *Science*、*Nature Energy* 等国内外重要学术期刊上发表学术论文 50 余篇, H-因子 36. 已授权中国发明专利 10 余项, 出版《钠离子电池科学与技术》专著一部(2/3), 主持国家自然科学基金面上项目、北京市自然科学基金面上项目和企业前瞻性战略研发项目等. 担任 *Nano Research*, *Batteries* 期刊青年编委. 荣获华为技术有限公司“优秀创新人才奖”(2020), 北京市科学技术协会“首都前沿学术成果”奖(2022)和北京市科学技术奖自然科学奖一等奖(2022, 2/9)等多项学术荣誉和奖励.



胡勇胜, 中国科学院物理研究所研究员, 中科海钠创始人, 英国皇家化学学会会士, 英国物理学会会士. 先后承担国家科技部 863 创新团队、国家杰出青年科学基金等项目. 自 2001 年以来, 主要从事先进二次电池的应用基础研究, 立足科学前沿和聚焦国家重大需求, 注重基础与应用, 在钠(锂)离子电池正负极材料、多尺度结构演化、功能电解质材料等方面取得多项创新性研究结果. 在 *Science*、*Nature Energy*、*Nature Mater.*、*Joule*、*Science Adv.* 等国际重要学术期刊上共合作发表论文 200 余篇, 引用 30000 余次, H-因子 90, 连续 7 年入选科睿唯安“高被引科学家”名录. 合作申请 60 余项中国发明专利、已授权 40 项专利(包括多项美国、日本、欧盟专利). 目前担任 *ACS Energy Letters* 杂志资深编辑. 最近所获荣誉与奖励包括第十四届中国青年科技奖、国际电化学学会 Tajima Prize、英国皇家学会牛顿高级访问学者、北京市科学技术奖自然科学奖一等奖等. 入选 2020 年度中国科学十大进展 30 项候选成果, 合著《钠离子电池科学与技术》专著一部.

针对水系碱金属离子电池在低温条件下面临的上述问题, 研究学者提出了不同的解决方案: 1) 通过增加盐浓度^[11–13]、加入添加剂/共溶剂^[14–16]、引入水凝胶^[17,18]来降低电解液的凝固点; 2) 通过调控电极的结构和形貌改善材料的离子扩散速率^[19,20], 或使用有机电极^[13,21–23]-Zn 电极^[24,25]等非嵌入/脱出型电极减缓低温下载流子的去溶剂化过程或采用双离子电池机制缩短电池反应路径^[26,27]; 3) 引入可在电极表面生成保护层的有机溶剂^[28], 该保护层不仅可以抑制电极在充放电过程中的溶解, 而且在低温下具有较高的离子电导率, 从而降低低温下的界面阻抗. 如图 1 为近几年低温水系碱金属离子电池的研究进展总结. 本文将在此基础

上, 从电解液、电极和界面三个角度分别分析水系碱金属离子电池在低温下面临的困难并举例说明相应的改进策略及其优缺点, 展望未来低温水系碱金属离子电池低温研究的可行性方向.

2 低温水系碱金属离子电池的研究进展

2.1 降低电解液凝固点

低浓度的电解液在 0 °C 以下时, 水分子之间会形成强氢键网络从而结冰, 限制了分子和离子的热力学运动, 导致电池无法运行^[29,30]. 通过使用高浓度或饱和电解液^[11–13], 可增强电解液中离子与水分子间的相互作用, 抑制水分子间氢键的形成, 降低电解液的凝固点, 从而提高水系碱金属离子电池的低温性能. 然而高浓度或饱和电解液接近盐的溶解极限, 在低温下极易析出引发电池故障. 2019 年, Reber 等^[31]报道了通过引入具有不对称阴离子的盐, 在动力学上抑制了高浓度电解液的结晶, 增强了电解液的过冷行为. 如图 2(a) 的 DSC (differential scanning calorimetry) 曲线所示, 将 10 m LiFSI 盐分别用相同浓度的具有不对称阴离子的 LiFTFSI 盐和具有对称阴离子的 LiTFSI 盐替代, 两种混合阴离子的电解液相比于单一阴离子的 35 m LiFSI 电解液, 其凝固点的温度均下降 6 °C 左右, 这是因为第二种盐的加入增加了电解液体系的熵. 然而将两种电解液分别放置在 0 °C 下静置 4 周, 如图 2(b) 所示, 仅含有不对称阴离子 FTFSI 的电解液仍然保持液态. 这说明是不对称的阴离子在低于电解液凝固点温度后, 起到抑制电解液结晶的作用. 同年该课题组又报道了同样拥有抑制电解液结晶效果的不对称阴离子 PTFSI^[32], 如图 2(c), 相比于 FTFSI, 该阴离子在化学上更加稳定.

除了增加单一电解质盐浓度或引入不对称阴离子盐外, 引入与水共溶且可以破坏水分子间氢键的有机溶剂作为添加剂, 也是一条常用策略. DMSO 是一种常见的有机溶剂. 它具有高极性, 被称为“万能溶剂”, 可与水以任意比例互溶; 同时它也是氢键的受体, 可与水分子之间形成氢键, 阻止水分子间氢键网络的形成. 2019 年, 陈军课题组^[15]报道了通过在水溶液中加入摩尔质量分数为 0.3 的 DMSO 溶液可得到拥有 -130 °C 低凝固点的混合溶液, 其 DSC 结果如图 2(d) 所示. 将上述混合溶

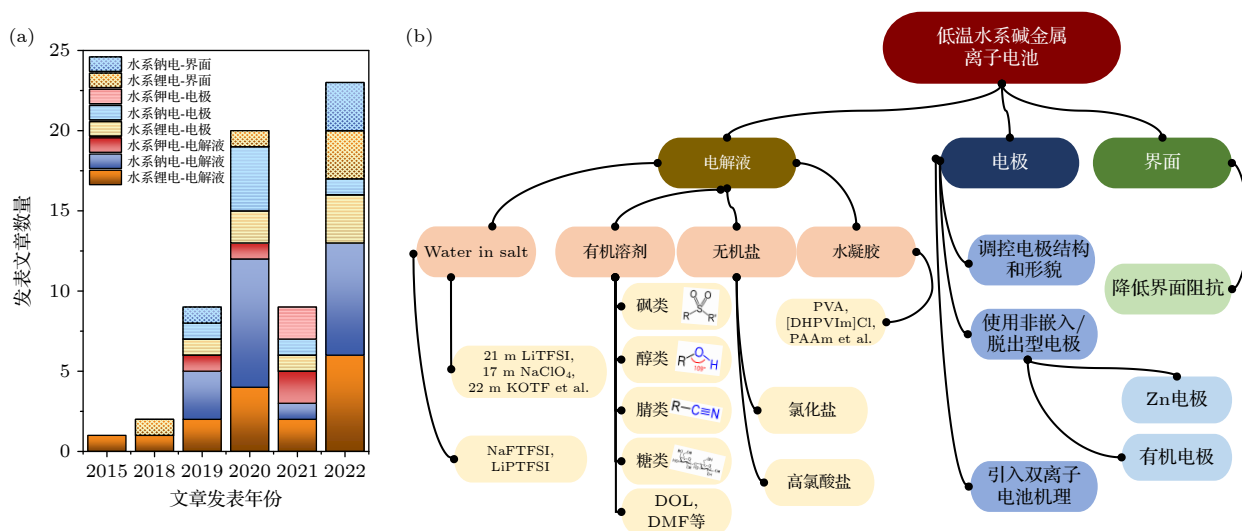


图 1 (a) 近几年与低温水系碱金属离子电池相关的文章数量统计; (b) 水系碱金属离子电池的低温发展策略总结

Fig. 1. (a) The number of articles related to aqueous alkali-metal-ion batteries at low temperatures in recent years; (b) the strategies for alkali metal-ions batteries at low temperatures.

液为溶剂, 分别以 Li_2SO_4 , NaClO_4 和 KCl 为溶质, 匹配合适的正负极材料, 可获得 3 种能在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 下工作的电池, 如图 2(e)–(g). 目前, 除 DMSO 外, 其余砜类 [33]、醇类 [19]、腈类 [34] 和糖类 [35] 等有机物溶液也均是常用的有机低温添加剂.

此外, 在电解液中加入与水分子有强烈相互作用的无机盐也可降低电解液的凝固点, 含有卤素阴离子 (Cl^- , Br^- 等) 或高氯酸根阴离子 (ClO_4^-) 和多价阳离子 (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等) 的无机盐是常见代表 [14,36]. 其中, 低成本的 CaCl_2 与水分子间有强烈的相互作用, 从而可调节水分子间的氢键比例, 是防冻剂的常见成分. 2022 年, 南开大学的焦丽芳课题组 [36] 报道了 $3.86\text{ m CaCl}_2 + 1\text{ m NaClO}_4$ 的新型电解液, 如图 2(h), 该电解液可使 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6//\text{AC}$ 全电池在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 运行且容量保持为室温容量的 64.8%.

将上述策略与水凝胶相结合往往可以得到拥有高耐用性的柔性低温水系碱金属离子电池. 苏州大学的严锋课题组 [18], 合成一种含羟基功能的聚(离子液体)(PIL-OH) 水凝胶电解质. 该电解质通过 IL-OH 与水形成氢键, 破坏了原本水分子间的氢键网络, 从而使电解液的凝固点降至 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下. 如图 2(i) 和图 2(j) 组装的 $\text{AC}/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ 全电池在 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 可保持室温容量的 36%, 并且具有良好的耐寒性, 在不同温度下连续充放电没有明显的衰减.

虽然引入无机盐添加剂, 有机溶剂添加剂和水凝胶均可以降低电解液的凝固点, 但鉴于水系电池

低成本, 高安全性和环境友好性的优良特性, 添加剂的种类与含量需要仔细斟酌.

此外, 电解液在电池内部虽然扮演着连接正负电极的重要作用, 但是根据上述总结可以很明显看出, 即使是电解液的凝固点被降低到极低的水平, 电池也很难在相应的极低温度下稳定工作. 因此, 电解液的低温性能并不是影响电池性能的唯一要素, 必须要考虑除电解液影响因素外, 电极的结构与工作机理是否会影响水系碱金属离子电池在低温下的电化学性能.

2.2 低温电极的改性研究

电极材料作为电池体系的重要组成部分, 对电池电化学性能的影响至关重要. 温度降低时, 材料的动力学变差, 离子扩散能力下降, 载流子难以脱溶剂化, 从而电极在低温下很难保持正常完整的充放电行为. 调控电极的结构和形貌, 使用有机电极, Zn 电极等非嵌入/脱出型电极材料, 以及在合适的电极材料配合下运用双离子电池机制都是目前水系碱金属离子电池增强低温电化学性能的常用手段.

2.2.1 调控电极结构和形貌

粒径较小的纳米电极与颗粒较大的微米电极相比, 往往拥有更短的离子传输路径和更大的可与电解液接触的面积, 这对电极在低温下工作状态的提升是富有价值的. 2021 年, 支春义课题组 [20] 报道了通过水热的方法改良了商业化的氧化钒 (α -

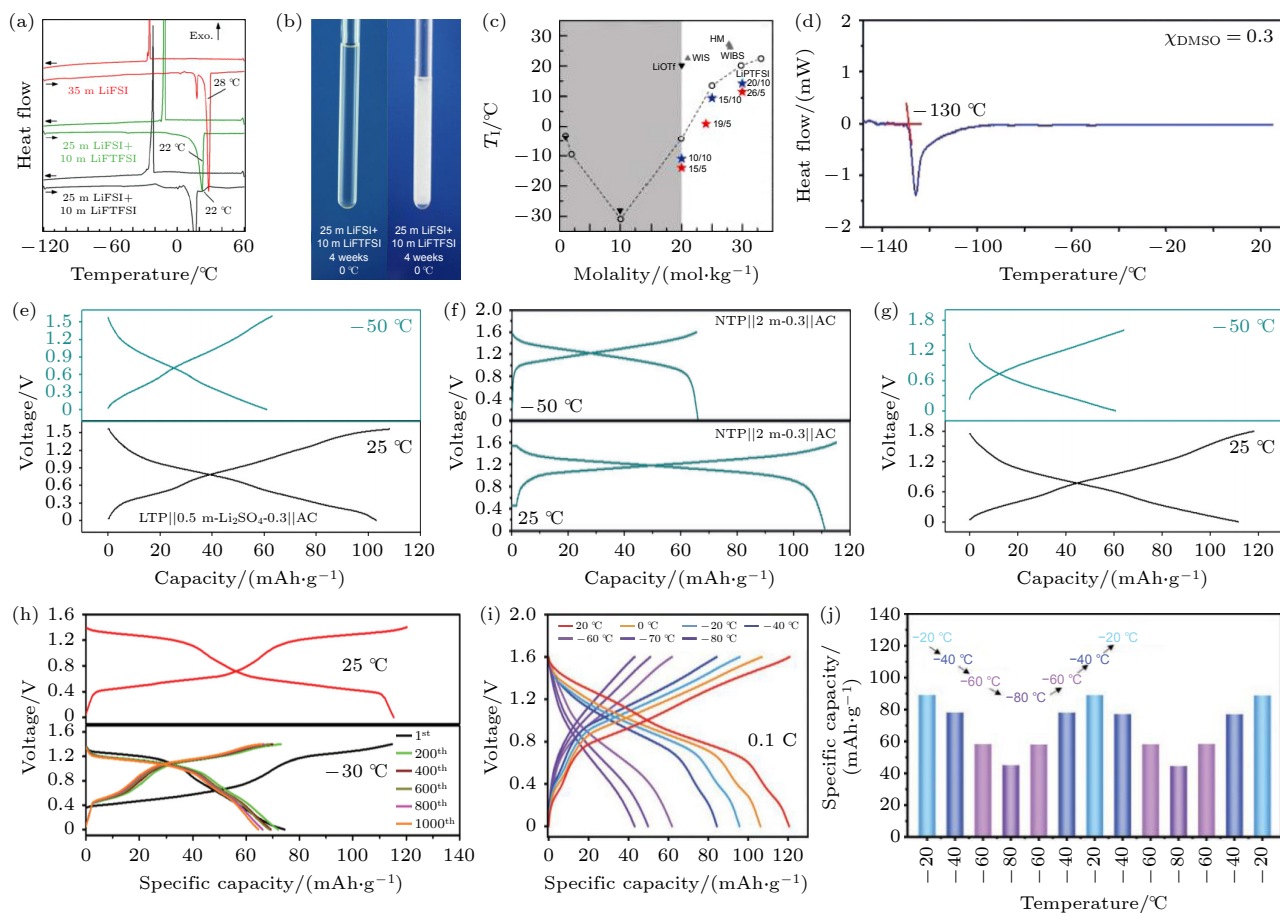


图 2 (a) 35 m LiFSI, 25 m LiFSI+10 m LiFTFSI, 25 m LiFSI+10 m LiTFSI 的 DSC 曲线^[31]; (b) 25 m LiFSI+10 m LiFTFSI 电解液和 25 m LiFSI+10 m LiTFSI 电解液在 0 °C 下保存 4 周后的照片^[31]; (c) LiPTFSI, LiOTf 及其二元混合物的水溶液的相图^[32]; (d) 水/DMSO ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.30$) 混合物的 DSC 曲线 (在水溶液中加入摩尔分数为 0.3 的 DMSO)^[15]; (e)–(g) 三种全电池在 25 和 -50 °C 的充放电曲线^[15]; (h) $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6//\text{AC}$ 全电池在 25 和 -30 °C 下的充放电曲线^[36]; (i) LTP@C//PIL-OH 水凝胶//AC 全电池在不同温度下的充放电曲线^[18]; (j) 全电池连续在不同温度下循环的容量变化^[18].

Fig. 2. (a) DSC curves of different electrolytes (35 m LiFSI, 25 m LiFSI+10 m LiFTFSI, 25 m LiFSI+10 m LiTFSI) between 60 and -120 °C^[31]; (b) the optical photographs of 25 m LiFSI+10 m LiFTFSI and 25 m LiFSI+10 m LiTFSI after storage at 0 °C for 4 weeks^[31]; (c) the phase diagrams of aqueous solutions of LiPTFSI, LiOTf, and their binary mixtures^[32]; (d) the DSC result of $\chi_{\text{DMSO}} = 0.3$ electrolyte solvent^[15]; (e)–(g) GCD curves of different batteries at 25 and -50 °C^[15]; (h) the GCD curves of the $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6//\text{AC}$ full cells at 25 and -30 °C for different cycles^[36]; (i) the GCD curves of LTP@C//PIL-OH hydrogel//AC full cells at different temperatures^[18]; (j) the capacity change for the full cells cycled at different temperatures continuously^[18].

V_2O_5) 材料的结构, 获得了纳米带 $\delta_0\text{-V}_2\text{O}_5$ (KVO) 正极材料. 如图 3(a), 将两种电极在 22 m KOTf 电解液中进行 CV (循环伏安法) 测量, 发现经过改良的 $\delta_0\text{-V}_2\text{O}_5$ (KVO) 正极在 CV 曲线上拥有四对氧化还原峰, 而未经改良的 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 电极则几乎未显示任何氧化还原峰, 说明与商业化的 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 材料相比, 改良的纳米带 $\delta_0\text{-V}_2\text{O}_5$ (KVO) 材料更适合应用于水系钾离子电池. 如图 3(b)–(f), 改良后的正极材料拥有三种可能的 K^+ 传输路径, 其中路径 3 的扩散距离最短. 随后, 基于密度泛函理论的 DFT 计算, 在路径 3 上 K^+ 的扩散势垒最低, 说明 $\delta_0\text{-V}_2\text{O}_5$ (KVO) 材料在嵌入/脱出过程中, 将以 [100] 方向这个最短路径作为主要的 K^+ 扩散通道,

这也是它可以实现 K^+ 快速嵌入/脱出的原因, 这种电极的设计策略为提升其低温电化学性能做了铺垫. 因此, 将该材料与有机电极 PTCDI 组装匹配的全电池可以实现在 -30 °C 下以 5 C 的电流密度进行充放电. 这展现了纳米带 $\delta_0\text{-V}_2\text{O}_5$ (KVO) 正极材料良好的倍率性能和出色的低温适应性.

除了使用颗粒小且传输路径短的纳米电极外, 一些常应用于非水系电池提高材料动力学性能的方法也是值得借鉴应用的, 比如通过掺杂过渡金属的手段以降低材料离子扩散势垒^[11], 在材料表面包覆碳涂层以提高电极的电子电导^[27] 等均可以有效地提升水系碱金属离子电池的低温电化学性能.

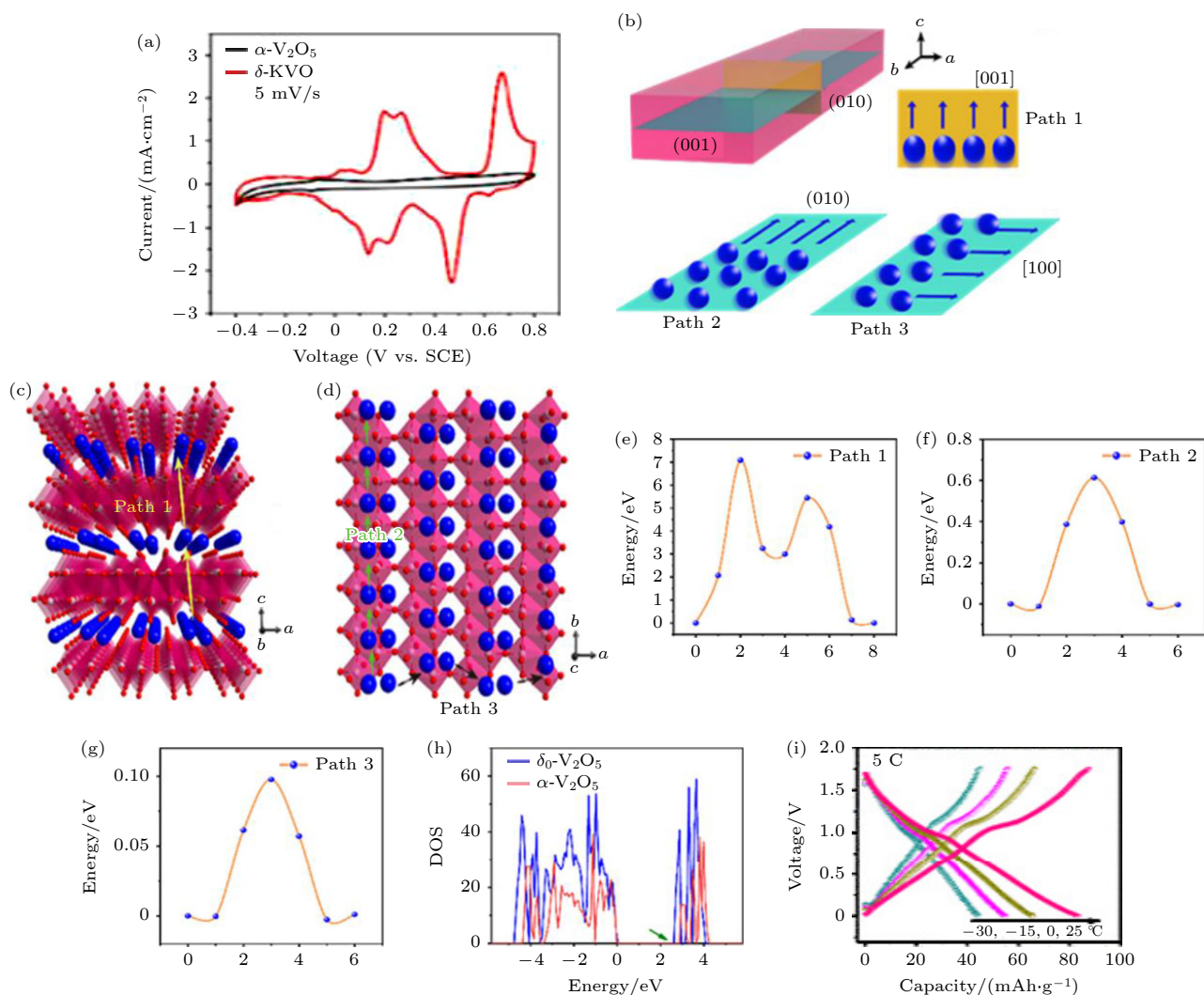


图 3 (a) α - V_2O_5 和 δ - $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (KVO) 两种电极的 CV 曲线^[20]; (b)–(d) δ - $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (KVO) 电极的三种可能的离子扩散路径示意图^[20]; (e)–(g) 三种路径对应的 K^+ 传输势垒^[20]; (h) α - V_2O_5 和 δ - V_2O_5 (KVO) 两种电极的电子结构^[20]; (i) 不同温度下的 δ - $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (KVO)//PTCDI 软包全电池充放电曲线^[20]

Fig. 3. (a) The CV curves of α - V_2O_5 and reconstructed δ - $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (KVO) electrodes^[20]; (b)–(d) the schematics of three possible pathways for K-ion diffusion^[20]; (e)–(g) the transport energy barriers of three kinds of K^+ pathways^[20]; (h) the electronic structure results of α - V_2O_5 and δ - V_2O_5 (KVO) electrodes from DOS calculating^[20]; (i) the GCD curves of δ - $\text{K}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ (KVO)//PTCDI full batteries at different temperatures^[20].

2.2.2 使用非嵌入/脱出型电极

低温下, 传统的嵌入/脱出型材料在充放电过程中极化增大的主要原因之一是电极/电解质界面处载流子去溶剂化速度降低. 面对这个问题, 一个直接的解决办法是开发不完全受去溶剂化过程控制的电极.

有机电极是水系碱金属离子电池中的一类常见电极材料, 该类材料容量较高且其电荷存储位点主要位于材料表面或者在较大的间隙空间内, 反应动力学快, 易在低温下进行正常的电化学反应. 2022 年, Zhang 等^[13] 报道一种新型的有机负极 PT, 该电极的晶体结构如图 4(a) 所示. 每个 PT

分子沿着 a 轴堆叠, 层间距为 3.50 Å, 远远大于一个 Na^+ (1.02 Å) 的直径, 足以实现钠离子的快速扩散. 如图 4(b) 所示, PT 电极展现出优异的倍率性能, 在 50 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 仍可以提供接近 81.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量. 该电极的快速动力学归功于材料内部宽阔的空间. 随后, 他们组装了 $\text{NiHCF}/17\text{ m NaClO}_4/\text{PT}$ 全电池, 如图 4(c) 所示, 该全电池在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下, 仍可以以 2 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度进行完整的充放电, 足以展示该电池优秀的低温性能.

Zn 电极由于其超高的理论比容量 (820 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 较高的氧化还原电位 (-0.763 V vs SHE) 以及和水系碱金属电池的可兼容性等优势, 引起人们的关

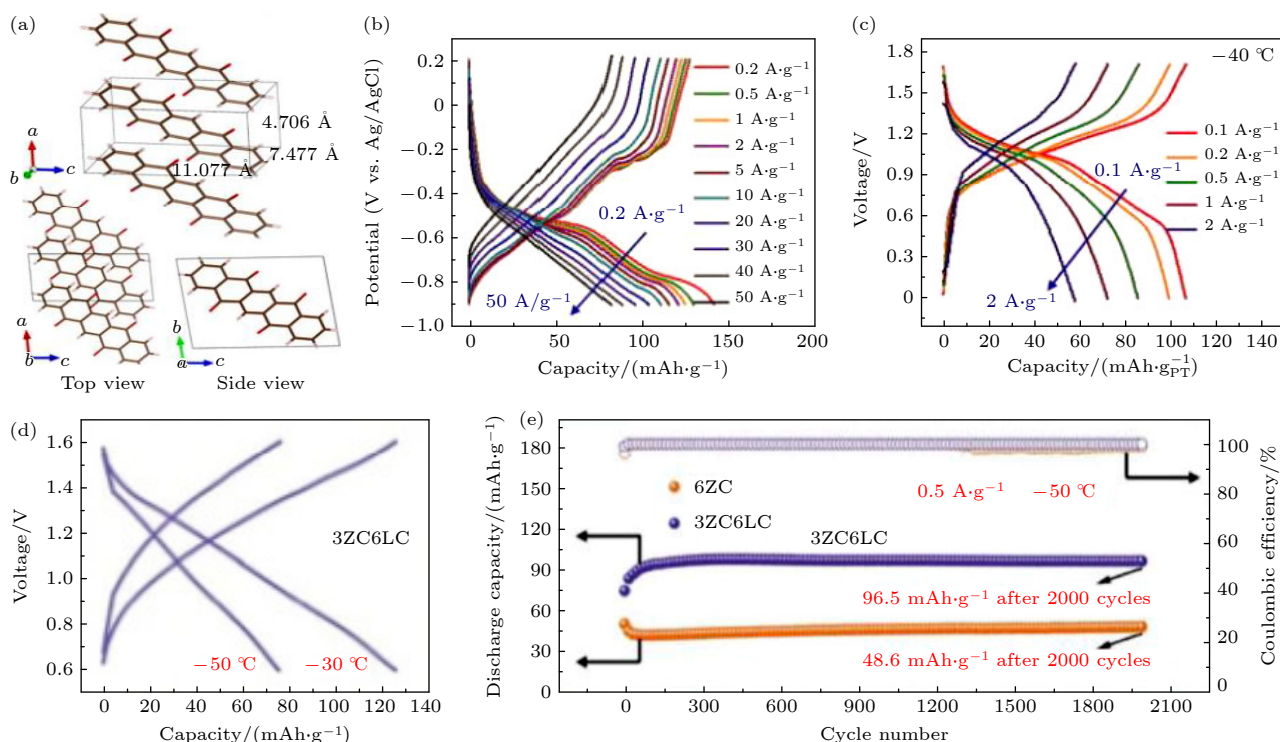


图 4 (a) PT 电极的晶体结构^[13]; (b) PT 电极在不同电流密度下的充放电曲线^[13]; (c) NiHCF//17 m NaClO₄//PT 全电池在不同电流密度下的充放电曲线^[13]; (d) PANI//3 ZC6 LC//Zn 全电池在-30 和-50 °C 下的充放电曲线^[25]; (e) PANI//Zn 全电池在-50 °C 下的循环性能^[25]

Fig. 4. (a) The crystal structure of the PT electrode^[13]; (b) the GCD curves of PT electrode at different current densities^[13]; (c) the GCD curves of NiHCF//17 m NaClO₄//PT full cells at different current densities^[13]; (d) the GCD curves of PANI//3 ZC6 LC//Zn full cells at -30 and -50 °C^[25]; (e) the cycle performance of PANI//Zn full cells at -50 °C^[25].

注^[37]. 将水系碱金属离子电池的正极材料与 Zn 电极进行匹配往往可得到具有高能量密度的混合离子电池. 相比传统的嵌入/脱出电极, Zn 电极大多在电极表面进行沉积/剥离反应, 从而减弱了低温下载流子脱溶剂化困难的问题. 如图 4(d) 和图 4(e), Yan 等^[25] 组装了 PANI//3 m ZnCl₂+6 m KCl 水凝胶电解质//Zn 全电池, 该全电池在-50 °C 下仍可以正常运行, 且循环 2000 周容量保持率接近 100%. 但是将 Zn 电极引入碱金属离子电池体系需要慎重, 因为这将为该体系引入新的问题, 即 Zn 电极的枝晶问题, 而这一问题往往需要额外的策略去解决, 从而增加电池体系设计的难度.

除了有机电极和 Zn 电极, 目前常常使用活性炭作为低温下水系碱金属离子电池的电极材料. 不过活性炭在水系碱金属离子电池中容量较低且电化学曲线往往以斜线的形式存在, 不利于组装具有高能量密度的低温水系全电池^[14].

2.2.3 引入双离子电池机理

阴阳离子都参与反应的双离子电池相比于常规下仅有碱金属阳离子参与反应的水系碱金属离子电池, 载流子在电解液中的传输距离缩减一半,

可以有效地缓解低温下水系碱金属离子电池动力学缓慢带来的问题, 而双离子电池机理的引入往往需要合适的电极材料配合才可以实现. 2019 年, Nian 等^[27] 报道基于 2 m NaClO₄ 电解液的新型水系双离子电池. 该全电池的电化学反应机制如图 5(a) 所示, 在充电过程中, ClO₄⁻ 吸附贮存在纳米/微结构的 Ni(OH)₂ 正极双电层之中, Na⁺ 嵌入到 NaTi₂(PO₄)₃ (NTP@C) 负极之中, 放电过程则相反. 由于双离子独特的反应机制以及电极材料的配合, 组成的 Ni(OH)₂//2 m NaClO₄//NaTi₂(PO₄)₃ (NTP@C) 全电池展现出了优异的倍率性能, 如图 5(b), 即使在 50 C 的超高电流密度下, 全电池也可以释放出 82.3 mAh·g⁻¹ (以负极的活性物质质量计算) 的比容量. 如图 5(c), 即使在-20 °C 的低温下, 全电池以 10 C 的大倍率运行时仍展现出 40.1 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度, 循环 10000 周后保持初始容量的 85%, 展现出该电池体系低温下优异的循环性能.

如图 5(d), 在 2022 年 Wang 等^[26] 报道了同样基于双离子电池机理的 PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI 超低温水系锂离子溴电池. 由于电解液中含有大量的可打破水分子间氢键的 LiBr, 该

电解液在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍可以保持液态. 如图 5(e), 在充电过程中, PC 在正极侧首先在双电层区域上发生非法拉第吸附 (slope I), 随着电位的升高, Br 被氧化成 Br_2 并借助 TPABr 出色的溴固定功能络合成 $\text{TPABr}_{3(l)}$ (吸湿性离子液体) 吸附在 PC 的电极表面 (slope II), 随着 $\text{TPABr}_{3(l)}$ 局部浓度增加到临界值固体状态的 $\text{TPABr}_{3(s)}$ 生成 (plateau region), 随着绝缘的 $\text{TPABr}_{3(s)}$ 薄膜生长, PC 极化急剧增强直至充电过程结束 (slope III). 如图 5(f), 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

和 $3\text{ A}\cdot\text{g}_{\text{dry}}^{-1}$ 的高电流密度下, PC 电极可以释放出 $188\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量, 且在连续的充放电过程后, 当温度和电流密度恢复初始值, 其容量也可恢复如初, 展现了 PC 电极优异的倍率性能. 随后, 将 PC 电极与 NDPI 电极匹配组装全电池, 其低温性能如图 5(g) 和图 5(h). 得益于在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不凝固的电解液, Br_2/Br^- 在表面的快速反应和有机电极 NDPI 的赝电容特性, 组装的 PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI 全电池展现了优异的低温性能.

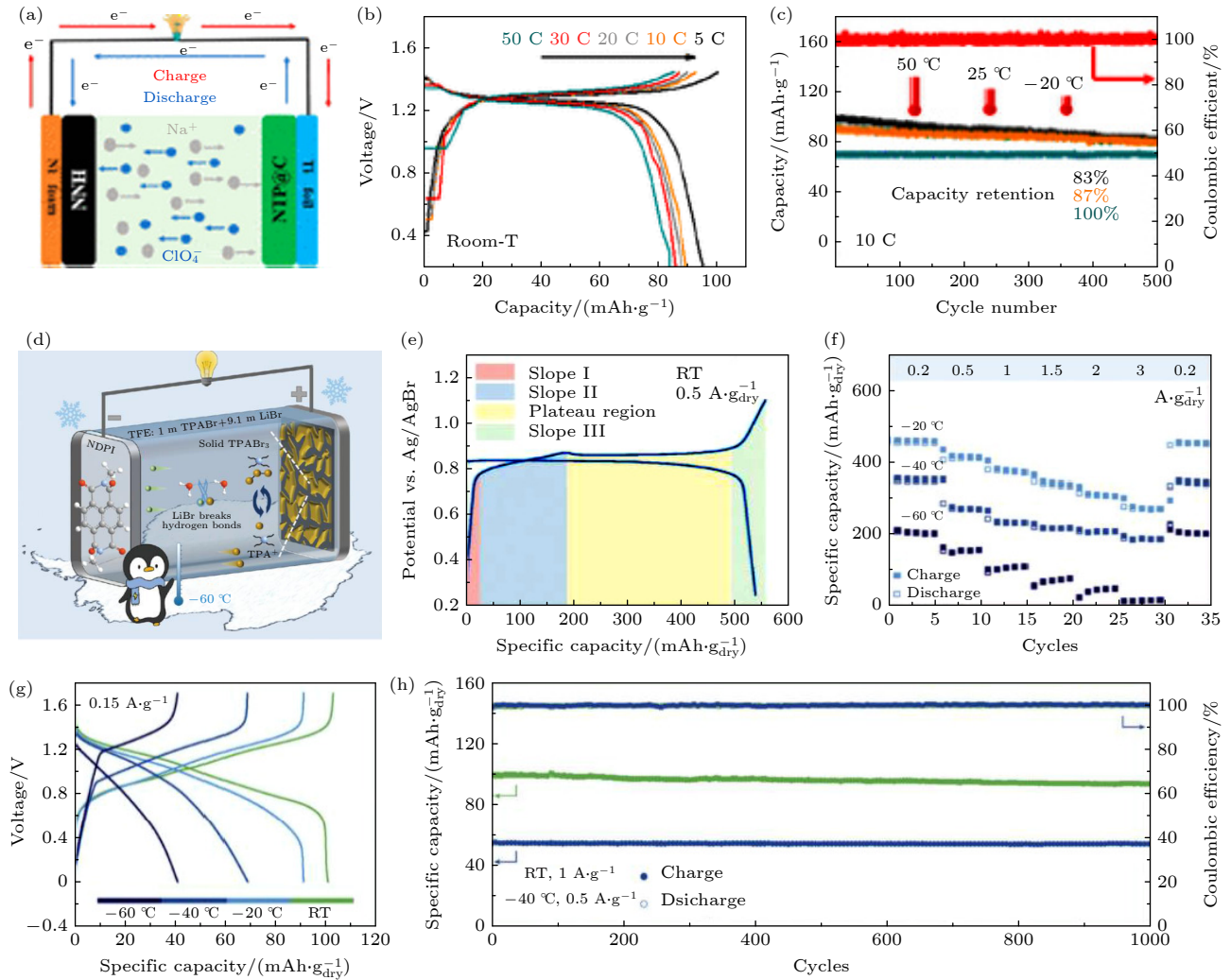


图 5 (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2//2\text{ m NaClO}_4//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ 双离子电池机理示意图 [27]; (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ 全电池在不同电流密度下的充放电曲线 [27]; (c) $\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ 全电池在不同温度下的循环性能 [27]; (d) PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI 全电池机理图 [26]; (e) PC 电极在室温下的充放电曲线 [26]; (f) PC 电极在低温下的倍率性能 [26]; (g) PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI 全电池在不同温度下的充放电曲线 [26]; (h) PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI 全电池的循环性能 [26]

Fig. 5. (a) The schematic illustration of $\text{Ni}(\text{OH})_2//2\text{ m NaClO}_4//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ full cell [27]; (b) the GCD curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ full cells at different current densities [27]; (c) the cycle performances of $\text{Ni}(\text{OH})_2//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3(\text{NTP}@\text{C})$ full cells at different temperatures [27]; (d) the schematic illustration of PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI full cell [26]; (e) the GCD curves of PC electrodes at room temperature [26]; (f) the rate performances of PC electrodes from -60 to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]; (g) the GCD curves of PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI full cells at different temperatures [26]; (h) the cycle performances of PC//1 m TPABr+9.1 m LiBr//NDPI full cells [26].

虽然双离子电池体系在电极材料的配合下基于自身的反应机理可以有效地缓解低温下水系碱金属离子电池动力学缓慢的问题,但在充放电过程中由于阴阳离子的可逆消耗,电解液的浓度随之变化,因而整体电解液的凝固点也会随之波动.因此合理挑选电解液体系并确定适合的电解液浓度是构建具有优异低温电化学性能的水系碱金属双离子电池的重中之重.

通过总结电极低温性能的改进策略可以发现,电极材料的低温性能改良不仅仅依靠电极材料的选取和内部离子扩散势垒的降低.载流子在电极表面脱溶剂化的过程,电极与电解液界面处的离子和电子电导都是影响电池低温电化学性能的重要原因.而在电解液和电极研究之外,界面研究也一直是提升电池电化学性能的研究方向之一.因此总结电极的界面研究对提升水系碱金属离子电池低温电化学性能的机理也是极为重要的.

2.3 低温界面的探索与研究

目前,绝大多数的水系碱金属离子电池都集中在对低温下电池性能的改良上,少有文献去探究低温电池失效的机理.界面作为电极和电解液的结合部,与电池体系中各类因素息息相关,是一个绝佳的研究对象.2019年, Ramanujapuram 与 Yushin^[38]以 LiCoO_2 为电极材料,探究了低温下水系与有机系锂离子电池性能恶化的原因.如图 6(a), LiCoO_2 电极在 -40°C 的饱和 LiCl 电解液中仍可正常运行,容量为室温容量的 72%.而在有机电解液体系中,当温度低于 -10°C 后, LiCoO_2 电极的电化学性能便急剧下降.如图 6(b)—(d),通过电化学阻抗谱的方法详细探究了 25 到 -40°C 的温度区间内使用饱和 LiCl 电解液和有机电解液的电池在电解液电阻,表面层电阻(主要归功于 LiCoO_2 电极溶解在电解液中形成的 CoO 表面层)和电荷转移电阻上的差异.在使用饱和 LiCl 电解液电池体系中,

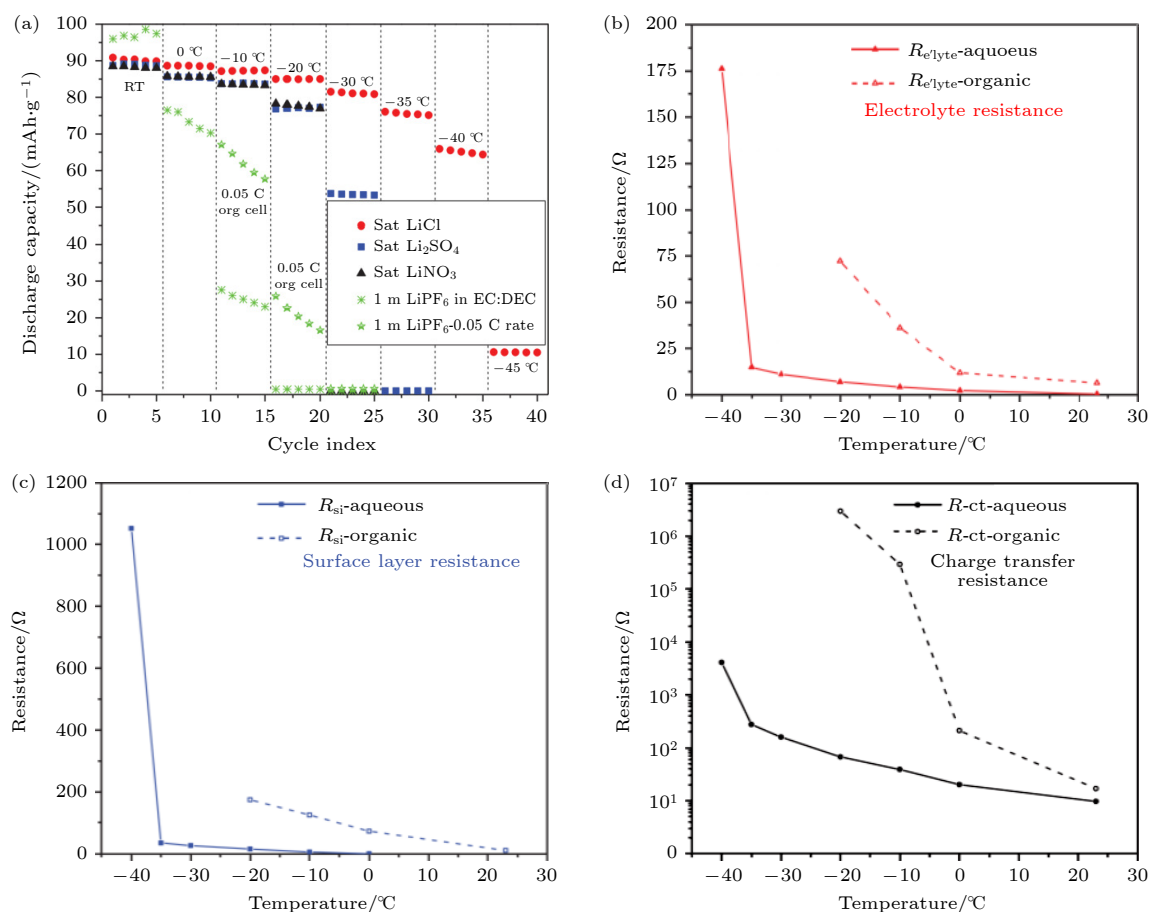


图 6 (a) LiCoO_2 电极在不同电解液和不同温度下的循环性能^[38]; (b)—(d) 有机电解液和水系电解液的阻抗对比^[38]

Fig. 6. (a) The cycle performances of LiCoO_2 electrodes in different states^[38]; (b)—(d) the impedances comparison between aqueous (sat. LiCl) and organic (1 M LiPF_6 in 1:1 EC: DEC) electrolyte systems^[38].

从室温到 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下降过程中, 三种电阻都有所增加, 其中电荷转移电阻的增幅最大. 当温度下降到接近饱和 LiCl 电解液凝固点的 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 三种电阻值都在急剧增加, 其中仍然是电荷转移电阻的增幅最为剧烈, 相比之下, 电解液电阻的贡献几乎可以忽略. 和使用水系电解液的电池体系相比, 使用有机系电解液的电池体系各项电阻值均更高, 且在温度的下降过程中, 电荷转移电阻的增加更为剧烈, 这也是有机系电池在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 性能急剧下降的主要原因. 从该研究中可以看出与界面息息相关的电荷转移电阻是低温下电池性能的关键影响因素. 而界面自身状态又深受电池中电极和电解液的影响. 因此如何调节电解液组分或改良电极去获得电荷转移电阻最低的稳定界面应该是未来的重点探究方向.

如图 7(a)–(d), Chen 等^[39]探究了在 5 m LiTFSI 电解液中加入 AN 和 DMC 后 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{LMO})//\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{LTO})$ 全电池低温性能的差异及原因. 他们发现当在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 对 $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{LMO})//\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

(LTO) 全电池进行充放电时, 使用含 DMC 添加剂电解液的电池容量接近 $0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这主要是由于电解液凝固和离子电导率下降引起的 R_E 和 R_{CT} 的急剧增加. 与之相反的是使用 AN 添加剂电解液的电池其对应的 R_E 与室温相比变化不大, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍可保留 $110\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量. 此外, 使用 AN 添加剂电解液的电池的 R_{CT} 和 R_{SEI} 均小于使用 DMC 添加剂电解液的电池的 R_{CT} 和 R_{SEI} , 这进一步说明了电解液的选择会影响与界面相关的电化学阻抗. 因此, 在挑选电解液添加剂时同时要考虑, 该添加剂的加入对于电池界面的影响. 使用低凝固点, 低黏度, 高离子电导率的有机添加剂将有利于低温下电解液与电极界面处润湿性, 减弱电解液低温下冻结对界面阻抗的增大, 从而促进电池在低温下正常充放电.

根据上文所述, 在接近电解液凝固点的温度时, 电极材料溶解产生的额外表面层的电阻会急剧增大, 从而对全电池的低温性能有所影响. 2022 年 Liu 等^[28]将成膜添加剂 VC 引入低温水系钠锌混

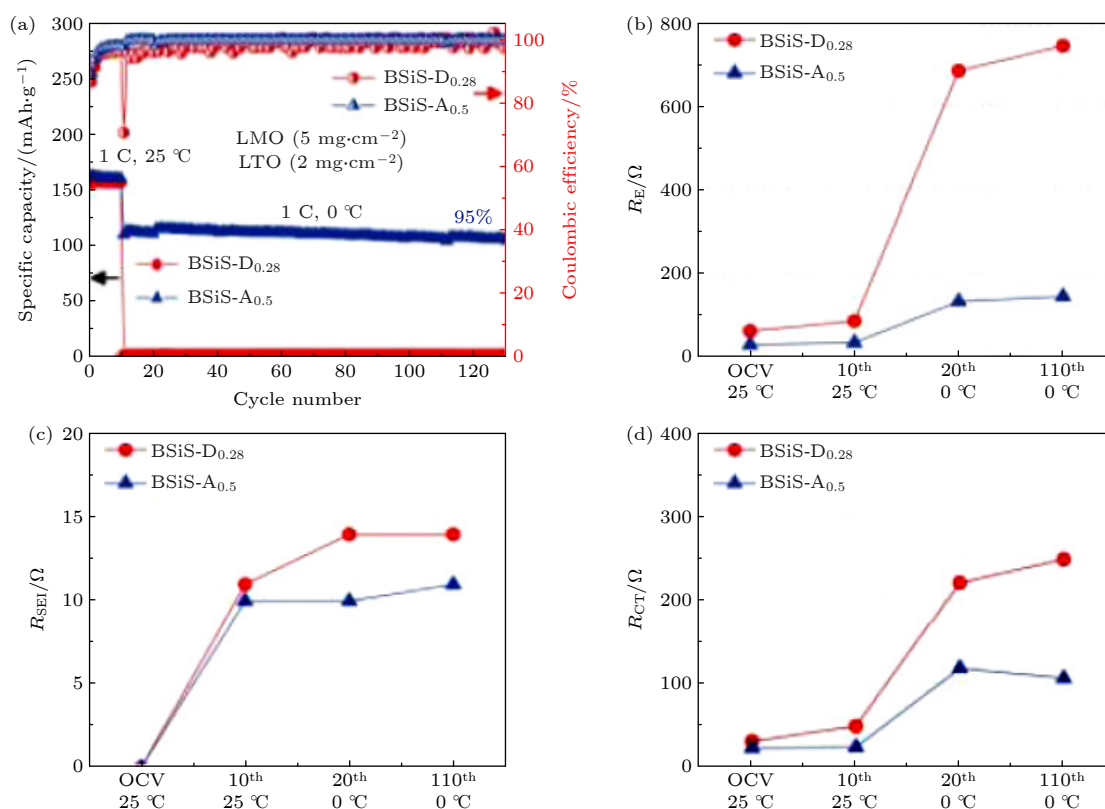


图 7 (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{LMO})//\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{LTO})$ 全电池在 BSiS-D0.28 和 BSiS-A0.5 电解液中的电化学性能^[39]; (b)–(d) R_E , R_{SEI} 和 R_{CT} 的阻抗拟合结果^[39]

Fig. 7. (a) The cycle performances of $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{LMO})//\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{LTO})$ full cells tested in different electrolytes^[39]; (b)–(d) fitting results of R_E , R_{SEI} , and R_{CT} obtained from EIS^[39].

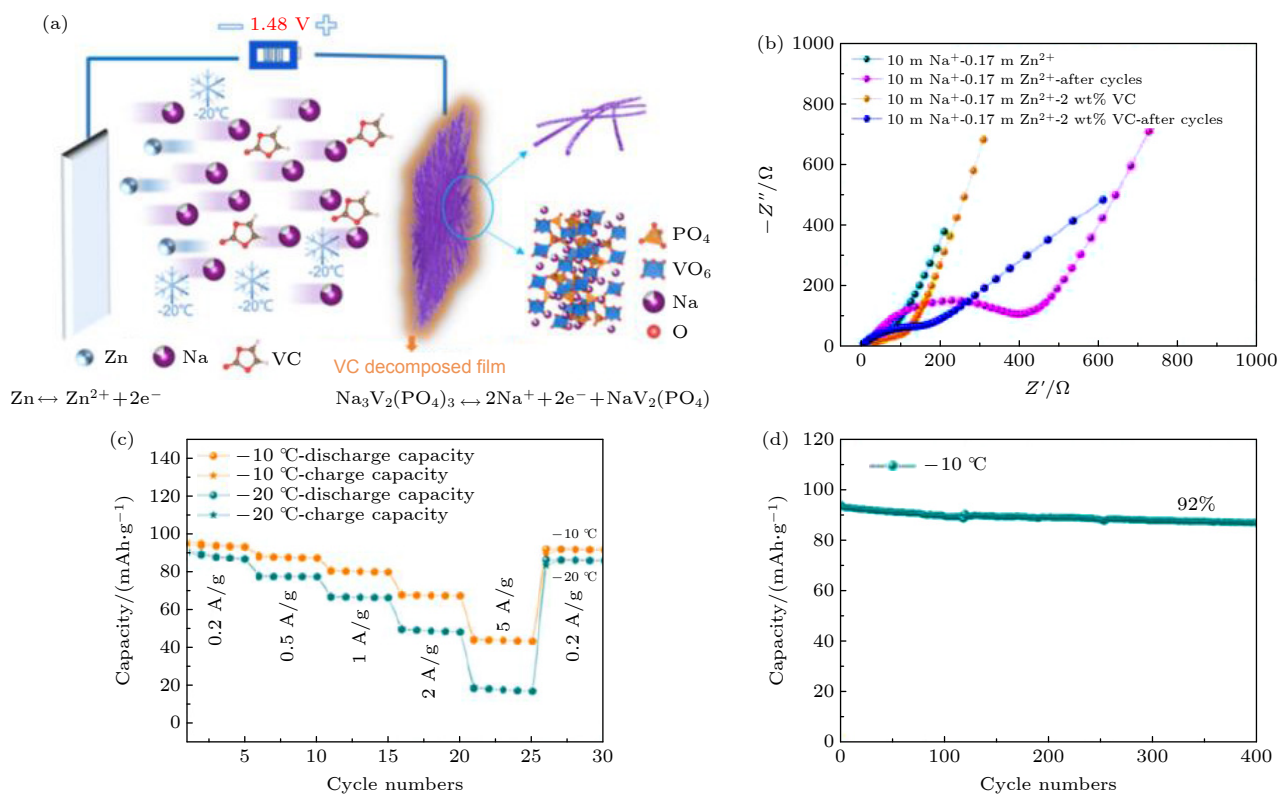


图 8 (a) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn 全电池的机理示意图 [28]; (b) 两种电解液的 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // Zn 全电池在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下循环前后的阻抗结果 [28]; (c) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn 全电池低温下的倍率性能 [28]; (d) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn 全电池在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的循环性能 [28]

Fig. 8. (a) The schematic illustration of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn full cell [28]; (b) the EIS results of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // Zn full batteries before and after 30 cycles at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in the two electrolytes [28]; (c) the rate performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn full cells at low temperatures [28]; (d) the cycle performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2 wt% VC // Zn full cells at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ [28].

合离子电池之中. 如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 由于 VC 的加入, 在充放电过程中, 正极表面可以形成富锌碳酸盐和烷基酯盐的保护层, 有效地阻止 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶解, 且引入添加剂循环后的阻抗远小于未添加添加剂的阻抗. 如图 8(c) 和图 8(d) 展现了 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // 10 m NaClO_4 -0.17 m $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -2% (质量百分比) VC // Zn 全电池良好的低温性能, 能在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 以 5 C 的倍率循环且在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下循环 400 周容量保持率为 92%.

目前, 低温下的界面电阻值, 尤其是电荷转移电阻值已经是衡量低温水系碱金属离子电池的常见参数之一. 除了电解液和电极材料, 隔膜集流体和导电添加剂等非活性物质的选择也会通过影响电荷转移电阻从而影响电池低温下的电化学性能. 选用具有高渗透率的隔膜 [40], 接触良好的集流体 [41] 和拥有优异导电性的导电添加剂 [42] 都有助于低温下离子在界面处的快速传输. 目前在低温

水系碱金属离子电池中还缺少相关的应用. 然而与界面相关的科学参数很多, 如低温载流子的脱溶剂化能, 其数值与界面状态息息相关. 未来, 需要更多计算和实验上的研究成果, 去进一步探究界面的奥秘, 从而推动低温下水系碱金属离子电池性能上的革新.

3 总结与展望

综上所述, 本文总结了近些年水系碱金属离子电池的低温研究进展. 虽然已经在电解液、电极和界面三大方面各有所建树, 但与有机系低温电池的研究相比, 低温水系碱金属离子电池研究目前仍处于起步阶段, 仍有许多未知和挑战等待探索 and 解决. 在此, 我们针对现有策略的不足之处提出一些改进意见, 期望可以为该领域未来的研究提供引导和启发.

1) 相比水系锂电和水系钠电的低温研究, 目前对于低温水系钾电的研究比较少. 相比于 Li^+ 和 Na^+ 的水合半径, K^+ 的水合半径更小, 离子电导率更高, 拥有良好的低温发展前景.

2) 目前, 该领域的大多数进展都集中于对电解液的探索和改良. 通过提高盐浓度, 添加有机溶剂, 无机盐和引入水凝胶电解质从而有效地降低电解液的凝固点. 然而应该仔细衡量额外物质的引入对水系电池高安全、低成本和环境友好的主要优势产生的冲突.

3) 在电极的结构和形貌的调控上, 可以借鉴非水系电池领域中提高材料的电子电导和离子扩散能力方面的策略. 扩大材料的层间距, 减小粒子尺寸, 对材料进行掺杂改性, 在电极表面进行碳涂层等手段, 都将有望激活改善材料的低温性能.

4) 目前对低温下界面性质的探索较少, 多数研究集中在探究与界面相关阻抗对低温下电池性能的影响. 然而尚不清楚低温条件下离子的溶剂化结构与低温下载流子在界面处的脱溶剂化过程是否发生改变. 未来仍需结合电化学实验、理论计算和表征测试进行更多和界面相关的探索.

5) 隔膜、集流体和导电添加剂等非活性物质成分也会对电池的性能产生影响. 在目前低温水系碱金属离子电池的研究成果里还缺少相关的实验结论.

参考文献

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M 2011 *Science* **334** 928
- [2] Larcher D, Tarascon J M 2015 *Nat. Chem.* **7** 19
- [3] Goodenough J B 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1053
- [4] Abada S, Marlair G, Lecocq A, Petit M, Sauvart-Moynot V, Huet F 2016 *J. Power Sources* **306** 178
- [5] Kim H, Hong J, Park K Y, Kim H, Kim S W, Kang K 2014 *Chem. Rev.* **114** 11788
- [6] Tang W, Zhu Y, Hou Y, Liu L, Wu Y, Loh K P, Zhang H, Zhu K 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2093
- [7] Suo L, Borodin O, Gao T, Olguin M, Ho J, Fan X, Luo C, Wang C, Xu K 2015 *Science* **350** 938
- [8] Yue J, Suo L 2021 *Energy Fuels* **35** 9228
- [9] Zhang S, Xu K, Jow T 2003 *J. Power Sources* **115** 137
- [10] Gao H N, Zhao Z G, Cai Y D, Zhou J J, Hua W D, Chen L, Wang L, Zhang J Q, Han D, Liu M J, Jiang L 2017 *Nat. Commun.* **8** 15911
- [11] Jiang L, Lu Y, Zhao C, Liu L, Zhang J, Zhang Q, Shen X, Zhao J, Yu X, Li H, Huang X, Chen L, Hu Y S 2019 *Nat. Energy* **4** 495
- [12] Wang H, Zhang H, Cheng Y, Feng K, Li X, Zhang H 2018 *Electrochim. Acta* **278** 279
- [13] Zhang Y, Xu J, Li Z, Wang Y, Wang S, Dong X, Wang Y 2022 *Sci. Bull.* **67** 161
- [14] Zhu K J, Sun Z Q, Jin T, Chen X C, Si Y C, Li H X, Jiao L F 2022 *Batteries Supercaps* **5** 202200308
- [15] Nian Q, Wang J, Liu S, Sun T, Zheng S, Zhang Y, Tao Z, Chen J 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 16994
- [16] Ma Z, Chen J, Vatamanu J, Borodin O, Bedrov D, Zhou X, Zhang W, Li W, Xu K, Xing L 2022 *Energy Storage Materials* **45** 903
- [17] Liu T, Liu K-T, Wang J, Ji X, Lan P, Mu Z, Pan Y, Cheng S, Liu M 2021 *Energy Storage Materials* **41** 133
- [18] Hu Y, Shi R W, Ren Y Y, Peng W S, Feng C D, Zhao Y, Zheng S J, Li W Z, Sun Z, Guo J N, Guo S Y, Wang X L, Yan F 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2203081
- [19] Tron A, Jeong S, Park Y D, Mun J 2019 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** 14531
- [20] Liang G, Gan Z, Wang X, Jin X, Xiong B, Zhang X, Chen S, Wang Y, He H, Zhi C 2021 *ACS Nano* **15** 17717
- [21] Zhu K, Sun Z, Li Z, Liu P, Chen X, Jiao L 2022 *Energy Storage Mater.* **53** 523
- [22] Sun T, Liu C, Wang J, Nian Q, Feng Y, Zhang Y, Tao Z, Chen J 2020 *Nano Res.* **13** 676
- [23] Sun Y, Zhang Y, Xu Z, Gou W, Han X, Liu M, Li CM 2022 *ChemSusChem* 202201362
- [24] Zhu M, Wang X, Tang H, Wang J, Hao Q, Liu L, Li Y, Zhang K, Schmidt O G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1907218
- [25] Yan C, Wang Y, Deng X, Xu Y 2022 *Nano-Micro Lett.* **14** 98
- [26] Wang M, Li T, Yin Y, Yan J, Zhang H, Li X 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200728
- [27] Nian Q, Liu S, Liu J, Zhang Q, Shi J, Liu C, Wang R, Tao Z, Chen J 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 4370
- [28] Liu S, Lei T, Song Q, Zhu J, Zhu C 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 11425
- [29] Pipolo S, Salanne M, Ferlat G, Klotz S, Saitta AM, Pietrucci F 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 245701
- [30] Leadbetter A, Ward R, Clark J, Tucker P, Matsuo T, Suga H 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 424
- [31] Reber D, Kühnel R S, Battaglia C 2019 *ACS Mater. Lett.* **1** 44
- [32] Becker M, Kühnel R S, Battaglia C 2019 *ChemComm* **55** 12032
- [33] Liu J, Yang C, Chi X, Wen B, Wang W, Liu Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2106811
- [34] Reber D, Borodin O, Becker M, Rentsch D, Thienenkamp J H, Grissa R, Zhao W, Aribia A, Brunklaus G, Battaglia C 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2112138
- [35] Bi H, Wang X, Liu H, He Y, Wang W, Deng W, Ma X, Wang Y, Rao W, Chai Y, Ma H, Li R, Chen J, Wang Y, Xue M 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000074
- [36] Zhu K, Li Z, Sun Z, Liu P, Jin T, Chen X, Li H, Lu W, Jiao L 2022 *Small* **18** 2107662
- [37] Ao H, Zhao Y, Zhou J, Cai W, Zhang X, Zhu Y, Qian Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 18708
- [38] Ramanujapuram A, Yushin G 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802624
- [39] Chen J, Vatamanu J, Xing L, Borodin O, Chen H, Guan X, Liu X, Xu K, Li W 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902654
- [40] Liu T, Zhang M, Wang Y L, Wang Q Y, Lü C, Liu K X, Suresh S, Yin Y H, Hu Y Y, Li Y S, Liu X B, Zhong X W, Xia B Y, Wu Z P 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1802349
- [41] Lee J, Lee C L, Park K, Kim I D 2014 *J. Power Sources* **248** 1211
- [42] Madzvamuse A, Hamenu L, Mohammed L, Ko JM 2018 *ChemistrySelect* **3** 10805

INVITED REVIEW

Recent progress in aqueous alkali-metal-ion batteries at low temperatures*

Han Shuai^{1)2)#} Guo Qiu-Bo^{1)#} Lu Ya-Xiang^{1)3)†}
 Chen Li-Quan¹⁾ Hu Yong-Sheng^{1)2)3)‡}

¹⁾ (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

²⁾ (*College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

³⁾ (*Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China*)

(Received 5 January 2023; revised manuscript received 10 January 2023)

Abstract

Aqueous alkali-metal-ion batteries are a popular frontier research area, expected to apply for large-scale energy storage due to their high safety, low cost, and environmental friendliness. Depending on diversified social development, batteries ought to function in various ambient, including polar regions and high-altitude locales. Delivering excellent electrochemical performance at low temperatures is crucial to develop aqueous alkali-metal-ion batteries. This review summarizes the representative research progress in the field of aqueous low-temperature alkali-metal-ion batteries in recent years, based on the subjects of electrolyte, electrode, and interface. Firstly, we discussed the challenges of aqueous alkali-metal-ion batteries operated at low temperatures and the corresponding failure mechanisms. At subzero temperatures, aqueous alkali-metal-ion batteries couldn't work or exhibit little capacity, arising from the frozen electrolytes, electrode materials with slow kinetics, and huge interface impedances, which seriously limits their wide application in low-temperature conditions. Then, combined with the latest research work, various strategies have been investigated to improve the electrochemical performance of batteries at low temperatures. To date, the strategies for reducing the freezing point of electrolytes have primarily focused on breaking H-bonds between free water molecules by increasing salt concentration, adding organic/inorganic additives, and using hydrogel as electrolytes. In terms of electrodes, the related studies have concentrated on regulating the structure and morphology of electrodes, introducing the dual ion battery mechanism, and using organic materials and Zn electrodes to alleviate the slow ion dynamics of electrodes. In addition, adding appropriate organic solvents that can generate protective layers with low interface impedance on the electrode surface in the electrolyte can also improve the low-temperature performance of aqueous alkali-metal-ion batteries. Finally, we evaluated multi-dimensionally all strategies, expected to provide a comprehensive reference and point out the direction for the further improvement and practical application of the aqueous alkali-metal-ion batteries at low temperatures.

Keywords: aqueous low-temperature alkali-metal-ion batteries, electrolytes, electrodes, interface

PACS: 07.05.Fb, 65.40.gk, 84.60.Ve, 88.80.F–

DOI: 10.7498/aps.72.20230024

* Project supported by the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2212022), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51725206, 52122214, 52072403), Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2020006), and the Jiangsu Provincial Carbon Peak and Neutrality Innovation Program (Industry Tackling on Prospect and Key Technology), China (Grant No. BE2022002-5).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: yxlu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yshu@iphy.ac.cn