



加锂胶体磷酸铁锂储能电池技术研究与应用

闫 勇^{1,2}, 田孟羽^{1,2}, 黄学杰^{1,3}

(¹松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808; ²东莞市嘉锂材料科技有限公司, 广东 东莞 523808; ³中国科学院物理研究所, 北京 100191)

摘 要: 随着“双碳”战略的深入推进, 磷酸铁锂电池因其高安全性和长循环寿命已成为主流的新型储能技术, 装机量迅速增加。然而, 传统液态磷酸铁锂储能电池在长期静止不动的使用工况下, 存在电解液层降、界面副反应加剧及热失控风险等问题, 将制约其在电力储能系统中的进一步推广应用。本工作基于作者团队开发的新型 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 复合材料, 提出了一种加锂胶体磷酸铁锂电池技术。该技术通过在磷酸铁锂正极极片中添加 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$, 同时作为缓释加锂剂和电解液胶态化引发剂, 达到显著提升电池的循环寿命与本征安全的效果。研究显示, 在磷酸铁锂正极极片中添加 1% 的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 加锂材料, 软包加锂胶体电池表现出最优的电化学性能, 45°C 1 C 倍率下循环 1000 周容量保持率 89.0%, 55°C 高温存储 7 天后容量恢复率能够达到 100%, 同时可实现 4 C 高倍率放电(容量保持率 96.2%)。基于该技术, 东莞市嘉锂材料科技有限公司开发出 71173 型号 320 Ah 胶体磷酸铁锂储能电池, 较传统液态磷酸铁锂储能电池, 可大幅度提升循环寿命和安全性, 为保障储能电站长期稳定运行提供了有效技术路径。

关键词: 磷酸铁锂; 储能电池; 胶体电池; $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1084

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-321-12

Research and application of lithium-compensated gel-type lithium iron phosphate energy storage battery technology

YAN Yong^{1,2}, TIAN Mengyu^{1,2}, HUANG Xuejie^{1,3}

(¹Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China; ²Dongguan Jiali Material Technology Co., Ltd., Dongguan 523808, Guangdong, China; ³Institute of Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191, China)

Abstract: With the deepening of the "Dual-Carbon" Strategy, lithium iron phosphate batteries have become a mainstream new energy storage technology due to their high safety and long cycle life, and their installed capacity is rapidly increasing. However, traditional liquid lithium iron phosphate storage batteries face issues such as electrolyte stratification, intensified interfacial side reactions, and thermal runaway risks under long-term idle conditions, which will limit their further promotion and application in grid storage systems. Based on the novel $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ composite material developed by our team at the Songshan Lake Materials Laboratory, this study proposes a lithium-compensated gel-type LFP battery technology. By

收稿日期: 2025-12-04; 修改稿日期: 2025-12-26。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金 (2025A1515012904); 国家自然科学基金 (22409141)。

第一作者: 闫勇 (1988—), 男, 博士, 研究方向为锂离子电池及材料, E-mail: yanyong@sslslab.org.cn; 通信作者: 黄学杰, 研究员, 研究方向为锂离子电池及其关键材料, E-mail: xjhuang@iphy.ac.cn。

引用本文: 闫勇, 田孟羽, 黄学杰. 加锂胶体磷酸铁锂储能电池技术研究与应用[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 321-332.

Citation: YAN Yong, TIAN Mengyu, HUANG Xuejie. Research and application of lithium-compensated gel-type lithium iron phosphate energy storage battery technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 321-332.

incorporating $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ into the LFP cathode electrode, this material functions both as a sustained-release lithium reservoir and an electrolyte gelation initiator, significantly enhancing the battery's cycle life and intrinsic safety. Experimental results demonstrate that the pouch-type lithium-compensated gel-type battery with 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ additive in the LFP cathode exhibits optimal electrochemical performance: it achieves a capacity retention of 89.0% after 1000 cycles at 1 C rate and 45°C , and 100% capacity recovery after 7 days of storage at 55°C . Furthermore, the battery enables high-rate discharge at 4 C with 96.2% capacity retention. Leveraging this technology, Dongguan Jiali Materials Technology Co., Ltd. has developed the Model 71173 320 Ah gel-type LiFePO_4 energy storage battery cell. This battery delivers significantly enhanced cycle life and safety performance compared with traditional liquid LiFePO_4 batteries, providing an effective technical pathway to ensure the long-term and stable operation of energy storage power stations.

Keywords: lithium iron phosphate; energy storage battery; gel-type battery; $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$

在全球能源结构向清洁化、低碳化转型的背景下,储能技术作为协调高比例可再生能源并网与电网稳定运行的关键支撑,其重要性日益凸显。其中,磷酸铁锂(LiFePO_4)电池凭借其出色的热稳定性、长循环寿命、低成本及无重金属污染等优势,已成为电化学储能领域,尤其是电网级储能、工商业储能及户用储能的主流技术路线^[1-5]。

市场数据表明,2024年全球储能锂离子电池出货量中,磷酸铁锂电池占比已超过92%。然而,随着装机规模的快速增长和应用场景的不断拓展,对储能电池的寿命、安全性和全生命周期成本提出了更高要求,亟需通过材料原始创新来获得技术突破。

尽管磷酸铁锂电池综合优势显著,但传统液态体系在面向电力储能的20年超长设计寿命和极端工况要求时,仍面临严峻挑战,主要瓶颈体现在循环寿命与安全性两方面^[6]。

电力储能系统要求电池具备超长的循环寿命(通常 ≥ 8000 次)和日历寿命(≥ 20 年)。液态磷酸铁锂电池在长期循环过程中,持续的界面副反应、活性锂的不可逆消耗以及正极金属离子的溶出,导致容量加速衰减。尤其在 45°C 以上高温工况下,电解液分解和电极界面固态电解质SEI膜的持续增厚,使得容量衰减率大幅上升,难以满足电网级储能的寿命要求^[7-9]。

安全性是储能系统的生命线。液态电解液因其有机溶剂的易燃性,在电池内短路、过充等滥用条件下易引发热失控,导致起火爆炸,近年来国内外

储能电站事故频发^[10]。此外,一个长期被忽视但至关重要的问题是电解液层降。类似富液式铅酸电池中“酸分层”的现象,富液的磷酸铁锂储能电池在工作环境中长期静止不动,地球引力会导致电解液中的锂盐出现浓度梯度,产生垂直方向的分层现象^[11-12]。这不仅造成电池内部电流分布不均,底部区域长期处于欠充或过充状态,加速局部极化与析锂,还会引发容量跳水、内阻激增等问题,并显著增大热失控的风险。

摇椅式锂离子电池在充放电过程中,锂离子在正负极之间来回摇摆,存在不可逆的活性锂损失,包括负极SEI的增长、电解液与电极界面副反应、电极材料的破损失活和死锂的形成等^[13-15]。为解决这一问题,研究者提出锂离子电池的锂补充技术,如使用金属锂的负极加锂方案和使用高锂含量化合物的正极加锂方案。其中,负极加锂大多需要直接使用高活性的金属锂,对工艺、设备和环境的要求极高,工业化生产仍存在较高难度^[16-18]。相比之下,正极加锂技术使用更加稳定的含锂化合物,可将其作为添加剂直接添加到正极浆料中,完全兼容现有锂离子电池生产工艺,因此能更快地实现规模化应用^[19]。根据含锂化合物的种类不同,正极加锂材料可以分为以 Li_2O 、 Li_2O_2 、 Li_2S 为代表的二元含锂化合物,以 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 为代表的三元含锂化合物和以 Li_2DHBN 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为代表的有机含锂化合物^[20-28]。通过正极加锂材料和技术的应用,可以缓解因活性锂离子损失带来的电池容量衰减,大幅度提升锂离子电池循环寿命。

普通富液式铅酸电池在充放电和静置过程中, 硫酸电解液由于局部浓度差和重力作用, 逐渐出现上部酸密度低、下部酸密度高的“酸分层”现象。这会导致极板各部分反应不均, 上部极板因酸不足而反应不充分、下部高浓度酸加速极板腐蚀和硫化, 既影响整体容量输出又缩短使用寿命^[29-30]。研究人员提出了吸附式玻璃纤维棉(AGM)电池和胶体电池两种解决路线。最初科研人员尝试用水玻璃(硅酸钠)制作胶体电解液, 方法简单, 但电池内阻大、容量偏低, 且胶体易开裂失活^[31]。之后, AGM 电池兴起, 通过超细玻璃纤维隔膜吸附电解液来缓解酸分层问题^[32]。20世纪80年代, 胶体电池技术取得突破, 通过改进胶体电解液配方, 如控制胶粒大小、添加亲水高分子剂、采用真空灌装等工艺, 解决了早期容量不足和胶体稳定性问题^[33-34]。胶体铅酸电池使用硅凝胶(如气相二氧化硅)与硫酸形成三维多孔网状结构, 将电解液稳定地固定在其中, 这种物理形态的改变, 使电解液不易流动, 从而基本消除了电解液分层现象^[35]。但完全固化的凝胶态铅酸电池中, 坚固的凝胶网络对离子迁移阻碍较大, 内阻较大, 同时依赖固化收缩形成的微裂纹作为氧气复合通道, 裂纹大小和分布对性能影响大, 电池一致性差^[36]。为此, 研究者们又开发了局部凝胶的复合型胶体铅酸电池, 让凝胶主要形成于极板表面及隔板微孔中, 在解决酸分层问题的同时保持电解液流动性, 提升电池倍率放电能力^[37-38]。

为解决液态磷酸铁锂储能电池的固有缺陷, 本文创新地提出了磷酸铁锂胶体电池的系统技术方案。该方案是两项原创关键核心技术的结合: ①正极加锂技术, 通过在正极引入 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 复合缓释型加锂材料, 在电池循环过程中持续补充活性锂, 以弥补因SEI膜形成与增长造成的锂损耗, 从而提升电池的能量密度和循环寿命^[39]; ②电解液原位胶态化技术, 通过在磷酸铁锂正极中引入微量S, 在电池充放电过程中, 在正、负极界面分别发生氧化和还原聚合反应。其正极氧化反应为S在电化学条件下被EC中间体氧化生成烷基硫酸锂($\text{R-OSO}_2\text{OLi}$); 其负极还原反应为S微溶于电解液后逐渐扩散到负极, 在电化学反应中被还原为多硫化物, 进而引发EC的开环脱羧反应, 最终形成类PEO聚合物^[40]。通过原位胶态化反应, 在电极界面形成胶态化电解质层, 能够保持电极在长期搁置和

循环过程中不干涸, 提升电池稳定性。

上述磷酸铁锂胶体电池技术方案, 通过缓释型正极加锂技术持续补充活性锂提升电池的能量密度和循环寿命; 通过电解液原位胶态化技术构建稳固的电极/电解质界面提升电池的稳定性, 特别适用于要求长寿命、高安全的静态储能场景。

1 实验

1.1 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 复合材料制备

$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 复合材料合成: 采用行星式球磨机(Focucy F-P4000)将 SiO_2 (0.1 mol, 99.5%, Sigma-Aldrich)、 Li_2CO_3 (0.2 mol, 99.5%, Sigma-Aldrich)与葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 0.01 mol, 99.5%, Sigma-Aldrich)粉末混合研磨2 h, 随后在氮气气氛中750℃下烧结10 h, 制得碳包覆 Li_4SiO_4 。接着, 将所得碳包覆 Li_4SiO_4 粉末(0.1 mol)与单质硫(0.05 mol)共同研磨, 密封转移至真空烘箱内120℃加热2 h, 最终获得碳包覆 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 产物。

1.2 电极制备

参比磷酸铁锂电池正极片: 采用商业磷酸铁锂正极材料, 以NMP为溶剂、PVDF为黏结剂, 按LFP: 导电炭黑: PVDF为97: 1: 2(质量比)的比例在双行星动力混合机(HY-DLH43L)中混合, 形成均匀的浆料, 使用挤压涂布机将其涂覆于涂炭铝箔表面, 涂布单面面密度19.5 mg/cm², 使用辊压机将正极片辊压至压实密度约为2.55 g/cm³。

加锂胶体磷酸铁锂正极片: 同参比磷酸铁锂电池正极片, 在正极浆料制备过程中分别添加0.5%、1%和2%(质量比)的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 。

石墨负极片: 以人造石墨(首周放电比容量约为360 mAh/g, 可逆比容量约为340 mAh/g, 设计N/P为1.15)为负极活性物质, CMC/SBR为黏结剂, 按石墨: 导电炭黑: CMC: SBR为93: 2: 2: 3(质量比)的比例在双行星动力混合机(XFZH-30L)中混合, 形成均匀的浆料, 使用挤压涂布机将其涂覆于铜箔表面, 使用辊压机将负极片辊压至压实密度约为1.5 g/cm³。

1.3 电化学性能测试

电解液为1.0 mol/L LiPF_6 的EC/DMC/EMC(体积比1: 1: 1)溶液, 并添加2%体积分数的碳酸亚乙烯酯(VC)作为添加剂。

扣电测试: 使用切片机(科晶MSK-T10)将正极

片裁成直径为 14 mm 的小圆片, 负极片裁成直径为 15 mm 的小圆片, 经 100℃ 真空烘 6 h, 组装 2032 扣式电池, 采用电池充放电测试仪(武汉市蓝电电子股份有限公司)进行充放电循环测试, 电位区间为 2.50~3.65 V。

软包测试: 使用切片机将正极裁剪为 60 mm×70 mm、负极裁剪为 62 mm×73 mm 大小, 使用叠片机组装软包电池, 铝塑膜封装, 经 90℃ 真空烘烤 8 h 后, 注液并静置 24 h; 45℃ 加热化成: 0.1 C 充电到 60% SOC, 45℃ 高温老化 12 h; 分容: 0.1 C 充电到 3.65 V, 之后 0.1 C 放电截止 2.5 V; 软包充放电循环测试采用新威充放电测试仪。

2 结果和讨论

2.1 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 材料合成与表征

通过固相烧结法制备得到碳包覆的 Li_4SiO_4 材料, 将其与单质硫(S)进行研磨预混合, 再通过密封真空热处理, 使 S 气化并吸附于 Li_4SiO_4 表面碳包覆层中, 得到 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 核壳结构复合材料。使用扫描电子显微镜(SEM)与能谱仪(EDS)元素图谱分析[图 1(a)], 可以看到在 Li_4SiO_4 内核表面, 存在均匀包覆的 C 层和 S 层, 通过 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{/C/S}$ 三层结构设计, 利用多孔碳层的吸附特性, 实现了 Li_4SiO_4 与 S 的紧密结合, 同时大幅度改善了 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的电子电导。图 1(b)为 Li_4SiO_4 和最终产物 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的 X 射线衍射(XRD)图谱, 从中可以看到合成的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 材料为 Li_4SiO_4 和 S 的两相复合。

2.2 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 缓释加锂效果研究

将 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 作为正极加锂添加剂, 引入到磷酸铁锂正极极片中, 图 2 展示了 LFP||石墨、LFP+2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨扣式电池室温 0.2 C 倍率下 200 周循环充放电比容量。LFP||石墨和 LFP+2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨扣式电池 0.2 C 首周放电比容量分别为 141.5 和 146.2 mAh/g(按正极磷酸铁锂活性物质质量计算比容量), $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 在电池充放电前期持续缓慢释放活性锂离子, LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨扣式电池在前 10 周循环中表现出明显的活化过程, 容量缓慢爬升, 循环 10 周之后容量达到 152.5 mAh/g, 之后保持稳定, 200 周循环无衰减。

Tian 等^[39]研究了 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 作为正极加锂添加剂的反应机理。充电过程中, 结合在 Li_4SiO_4 表面的环状 S_8 分子会在高电位下被激活, 形成开链形式的激发态 S, 与氧原子之间的介导反应会显著促进 Li_4SiO_4 中 Si—O 键的初始断裂, 生成的三氧化硫(SO_3)和偏硅酸锂(Li_2SiO_3)可迅速转化为硫酸锂(Li_2SO_4)和 SiO_2 , Li_2SiO_3 中的活性锂离子也可通过电化学过程被提取, 最终每 1 mol $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的完全分解可提供 3 mol 活性锂离子($2\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{S} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 6\text{Li}^+ + 6\text{e}^-$)。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 理论释锂容量达到 598 mAh/g, 可作为锂离子电池高效正极加锂材料, 有效补偿循环过程中的不可逆容量损失, 且不产生任何气态副产物。

2.3 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 电解液胶态化效果研究

研究发现 S 在碳酸酯基电解液体系中会与碳酸

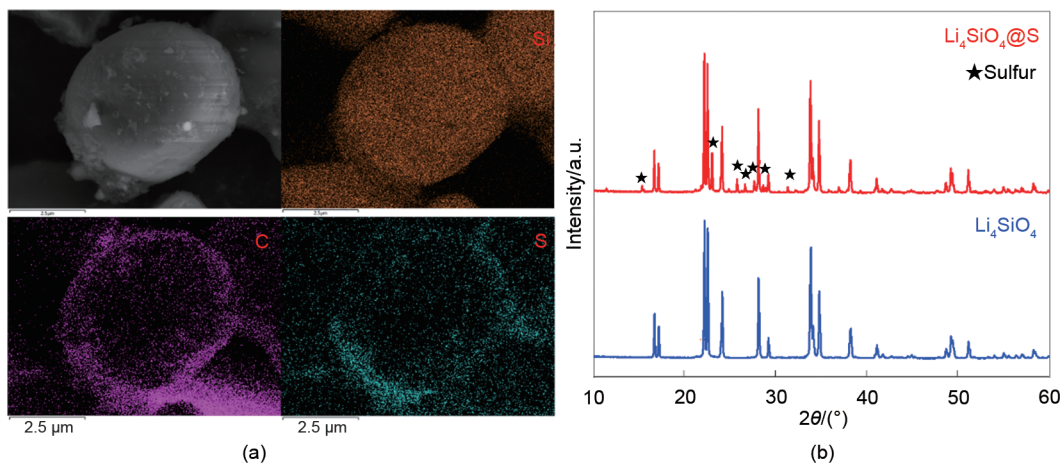


图 1 (a) $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 扫描电子显微镜 (SEM) 与能谱仪 (EDS) 元素图谱; (b) Li_4SiO_4 和 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ X 射线衍射 (XRD) 图
Fig. 1 (a) Scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) elemental mapping of $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$; (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of Li_4SiO_4 and $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$

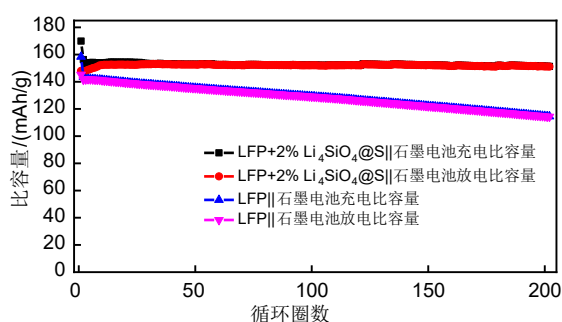


图2 LFP||石墨、LFP+2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨扣式电池室温 0.2 C 倍率下 200 周循环充放电比电容量图

Fig. 2 Charge/discharge specific capacity over 200 cycles at 0.2 C rate and room temperature for LFP||Graphite and LFP+2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||Graphite coin cells

乙烯酯(EC)溶剂会发生聚合反应^[40], 本工作提出基于 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的原位电解液胶态化技术。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的添加会在正极片中引入微量 S, 在正极界面发生氧化反应: S 被 EC 中间体氧化生成烷基硫酸锂($\text{R}-\text{OSO}_2\text{OLi}$), 参与构建正极界面, 同时部分烷基硫酸锂会扩散到负极界面; S 微溶于电解液并逐渐扩散到负极, 发生还原反应: 电池充放电过程中 S 被还原化为多硫化物(S_n^{2-}), S_n^{2-} 与电解液中的溶剂 EC 发生反应, 原位生成类聚氧化乙烯(PEO)的聚合物。通过正极氧化反应和负极还原反应, 在电极界面形成稳定的胶体电解质层, 能够在长期搁置和循环状态下保持电解液溶剂与电极浸润, 维持电极界面稳定的锂离子浓度, 提升电池安全性。

图 3(a)中方程式(1)显示环状 EC 在部分脱锂的 LiFePO_4 颗粒表面发生电化学氧化, 生成活性自由基阳离子($\cdot\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}^+=\text{O}$), 这类中间体也是 EC 在正极侧电化学分解的主要产物; 方程式(2)单质硫随后被 EC 中间体氧化, 形成中间二硫代烷

物质, 如 $\text{RO}-\text{SO}-\text{OR}$; 方程式(3)这些物质在自由基阳离子存在下进一步氧化成烷基硫酸盐($\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OR}$)。生成的烷基硫酸盐具有较高的离子电导率和非常好的化学/电化学稳定性, 可以参与构建稳定的正负极界面膜, 并促进锂离子在正极界面处的传输。图 3(b)给出了多硫化物与 EC 反应的过程, 多硫化物作为亲核试剂攻击环状 EC 的亚甲基碳 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-]$, 使得 EC 开环后形成与多硫化物基团功能化的中间体 $[(-)\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_x\text{Li}]$ 。在 Li^+ 作为路易斯酸存在的情况下, 硫化中间体发生脱羧反应, 生成碱性 PEO 单体 $[(-)\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_x\text{Li}]$, 单体进一步聚合形成 PEO 类的聚合物 $[(-)\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_x\text{Li}]$ 。图 3(c)为多硫化物与电解液的模拟反应, 将多硫化物的 DME 溶液滴加到 EC/DME(体积比 1 : 1)溶剂中, 二者反应形成胶体。

在 LFP 正极中添加 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$, 电池经过 10 周循环后在手套箱中拆解, 经真空转移仓转移到测试腔中对正极表面进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试。图 4(a)胶体电池正极 S 2p 谱 163.0 eV 处检测到单质 S 信号, 169.2 eV 峰对应 S 在正极与 EC 发生氧化反应生成的烷基硫酸锂($\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OLi}$)。图 4(c)显示, 经过 Ar^+ 120 s 刻蚀, 正极单质 S 信号消失, 表明正极表面残留少量未完全反应的单质 S。 Ar^+ 120 s 刻蚀后依然能检测到明显的烷基硫酸锂信号, 表明在正极界面形成了富含烷基硫酸锂的稳定界面层。图 4(b)、(d)的参比电池(LFP||石墨)正极未检测到含 S 基团信号。烷基硫酸锂的 $-\text{O}-\text{SO}_2-$ 官能团有助于构建更加稳定的正极界面, 同时烷基硫酸锂的高锂离子传输特性, 有助于降低正极界面阻抗,

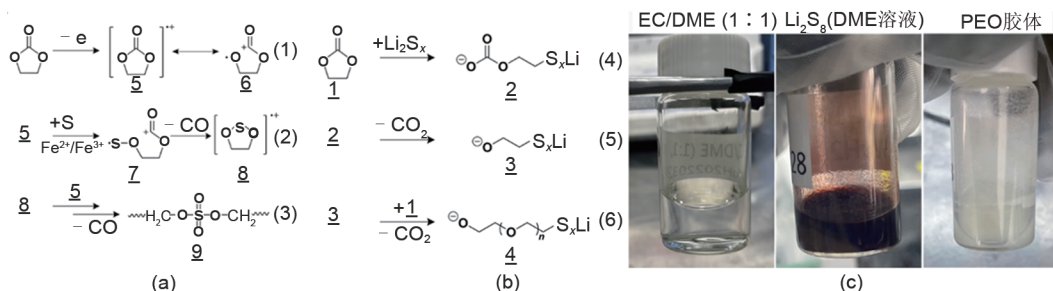


图3 (a) S 与碳酸乙烯酯 (EC) 中间体反应过程方程式; (b) 多硫化物与碳酸乙烯酯 (EC) 反应方程式; (c) 多硫化物与 EC/DME (体积比 1 : 1) 溶剂反应生成类聚氧化乙烯 (PEO) 胶体过程图片

Fig. 3 (a) The reaction scheme between S and the ethylene carbonate (EC) intermediate; (b) Reaction equation of polysulfides with ethylene carbonate (EC); (c) Images showing the formation of polyethylene oxide (PEO) gel during the reaction of polysulfides in EC/DME (1 : 1 by volume) solvent

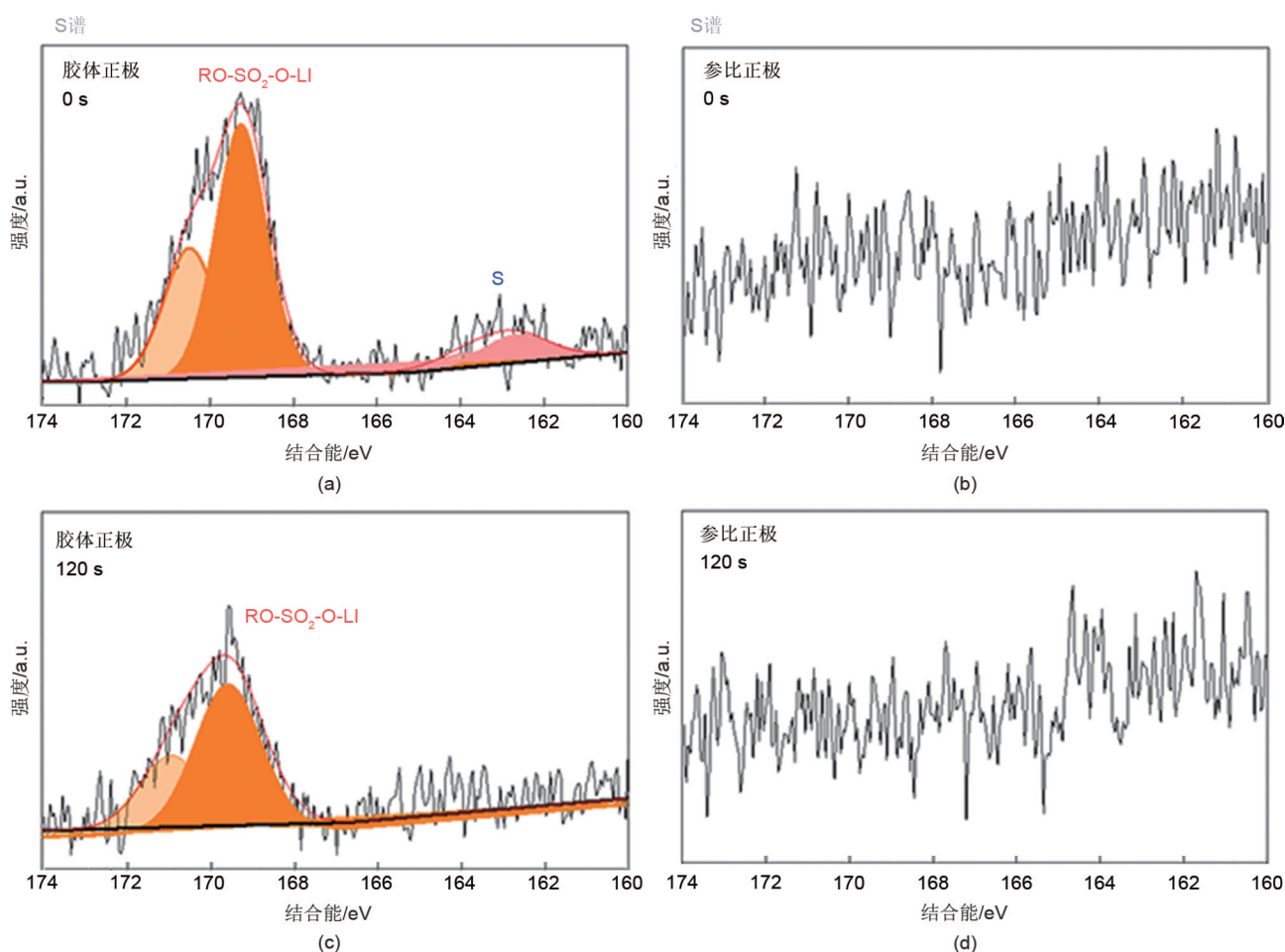


图4 循环10周后的 (a) 胶体电池正极X射线光电子能谱 (XPS) S 2p谱; (b) 参比LFP||石墨电池正极XPS S 2p谱; (c) 胶体电池正极Ar⁺刻蚀S 2p谱; (d) 参比LFP||石墨电池正极Ar⁺刻蚀S 2p谱

Fig. 4 (a) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) S 2p spectrum of the gel-type battery cathode after 10 cycles; (b) XPS S 2p spectrum of the reference LFP||graphite battery cathode after 10 cycles; (c) XPS S 2p spectrum of the gel-type battery cathode after 10 cycles and Ar⁺ sputtering; (d) XPS S 2p spectrum of the reference LFP||graphite battery cathode after 10 cycles and Ar⁺ sputtering

提升大电流密度下正极界面的锂离子输运能力。

图5(a)、(b)为胶体电池循环10周后拆解电池负极的XPS C 1s谱和S 2p谱,图5(c)和(d)为参比电池负极C 1s谱和S 2p谱。对比C 1s谱,胶体电池负极在285.2 eV处出现了C—S信号,对应负极中的硫化类PEO胶体成分 $[(-)O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2S_xLi]$;对比S 2p谱,胶体电池负极在169.2 eV出现烷基硫酸盐(RO—SO₂—OLi),在164.2 eV出现多硫基团(S_n²⁻)信号,多硫基团对应硫化类PEO胶体成分。结合电池拆解后的XPS光谱分析和化学反应模拟实验[图3(c)],证实了电池内部的胶体化反应过程。

如图6为LFP||石墨和LFP + 2% Li₄SiO₄@S||石墨扣式电池电化学阻抗随循环周数的变化曲线。

其中阻抗谱由高频区半圆、中频区半圆及低频区斜线组成,分别对应于SEI膜阻抗(R_{SEI})、电荷转移阻抗(R_{ct})以及锂离子在电极中的扩散过程。LFP + 2% Li₄SiO₄@S||石墨电池首周阻抗与LFP||石墨电池接近,但在充放电循环过程中,两组电池阻抗变化趋势出现差异,LFP + 2% Li₄SiO₄@S||石墨电池第5、10、25周阻抗 R_{ct} 持续减小,而LFP||石墨电池阻抗在第10周循环后保持稳定,LFP + 2% Li₄SiO₄@S||石墨电池25周循环后阻抗值11.3 Ω,明显小于循环25周的LFP||石墨电池(阻抗值17.8 Ω)。随着电池充放电循环,硫在正极氧化生成烷基硫酸锂,作为锂离子的优良导体,能够促进锂离子在正极/电解质界面处的快速传输,显著降低界面处的电荷转移阻抗。负极侧EC聚合反应生成类PEO聚

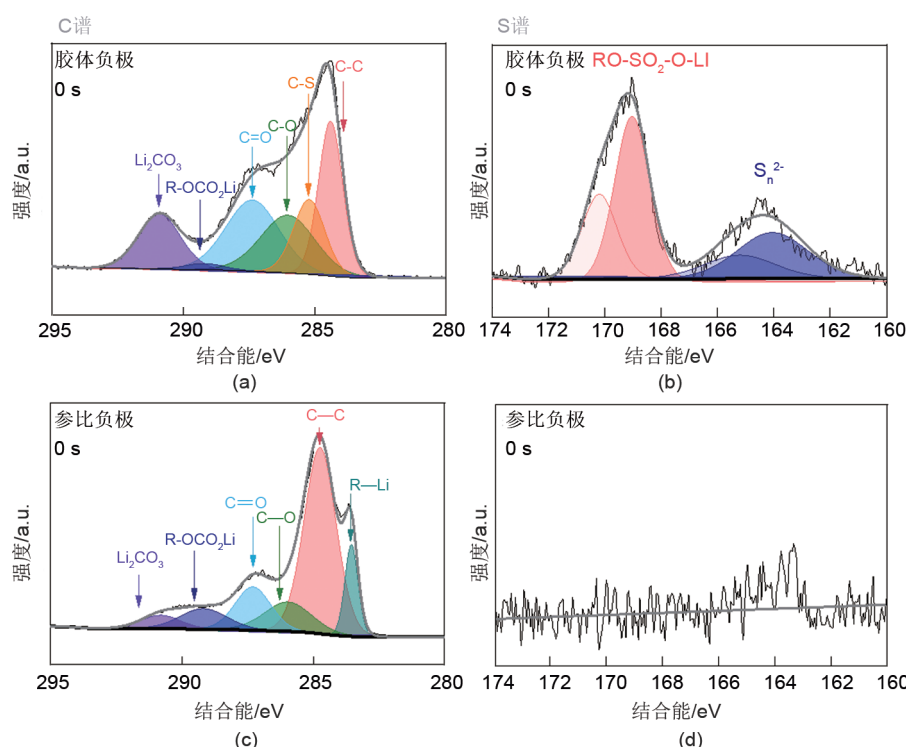


图5 循环10周后的 (a) 胶体电池负极XPS C 1s谱; (b) 胶体电池负极XPS S 2p谱; (c) 参比LFP||石墨电池负极XPS C 1s谱; (d) 参比LFP||石墨电池负极XPS S 2p谱

Fig. 5 (a) XPS C 1s spectrum and (b) XPS S 2p spectrum of the gel-type battery anode after 10 cycles; (c) XPS C 1s spectrum and (d) XPS S 2p spectrum of the reference LFP||graphite battery anode after 10 cycles

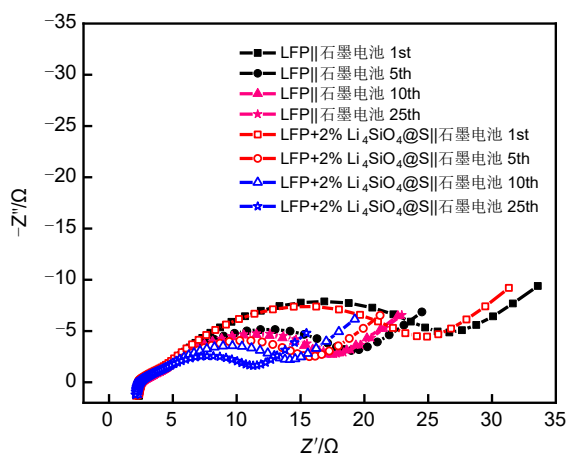


图6 LFP||石墨、LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨电池循环第1、5、10、25周阻抗图

Fig. 6 Nyquist Plot of the LFP||Graphite and LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||Graphite batteries at the 1st, 5th, 10th, and 25th cycles

合物, 形成的胶体电解质/负极界面通过化学键合紧密接触, 既能缓解负极产生的体积形变和应力, 又能显著降低界面阻抗并提升界面稳定性。

2.4 软包电池测试

为进一步研究 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 在磷酸铁锂电池中应

用效果, 本文在磷酸铁锂正极中分别添加0.5%、1.0%、2.0%质量比的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$, 制作了2.5 Ah加锂胶体软包电池, 与无添加的同规格LFP||石墨软包电池进行对比测试。图7(a)展示了软包电池在室温1 C倍率下1000周循环放电比容量。参比LFP||石墨电池首周放电比容量128.0 mAh/g(所有电池比容量均按正极涂覆总重量计算), 500周放电比容量120.9 mAh/g, 容量保持率94.5%, 700周循环后性能衰减加剧, 1000周放电比容量108.5 mAh/g, 容量保持率84.8%。添加 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的三组软包电池, 都在前50周循环过程因 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 的缓慢释锂特性而表现出不同程度的容量爬升。LFP + 0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨、LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池室温1 C倍率下首周放电比容量分别为129.3、130.7和129.4 mAh/g, 500周循环后放电比容量为124.7和127.6、125.9 mAh/g, 保持率分别为96.4%、97.6%和97.3%; 1000周循环后放电比容量为120.1、123.4和122.5 mAh/g, 保持率92.9%、94.4%和94.7%。其中, 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 添加量的

软包电池 1000 周循环容量保持率最高(94.7%), 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 添加量的软包电池按正极涂覆总重量计算放电比容量最高。图 7(b) 为 LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP||石墨电池第 1、500、1000 周充放电曲线。LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨电池的

第 1、500、1000 周充放电曲线平台电压保持一致, LFP||石墨电池从第 1 周到第 500、1000 周充放电极化呈明显增大趋势, 表明 LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨电池中胶体界面层能在电池长循环过程维持界面和内阻稳定。

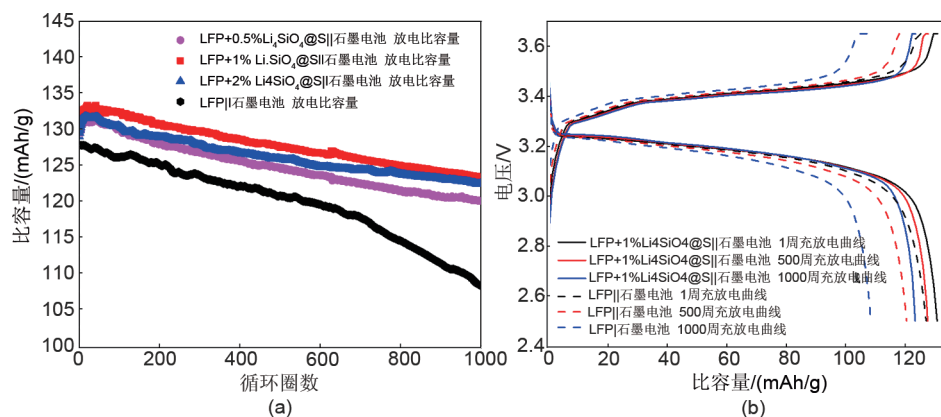


图 7 (a) LFP||石墨、LFP + 0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨软包电池室温 1 C 倍率 1000 周循环放电比容量图; (b) LFP||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨软包电池室温 1 C 倍率第 1、500、1000 周充放电曲线

Fig. 7 (a) Discharge specific capacity over 1000 cycles at 1 C rate and room temperature for LFP||Graphite, LFP + 0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite, LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite, and LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite pouch cells; (b) Charge/discharge curves of LFP||graphite and LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||graphite pouch cells at cycles 1st, 500th and 1000th

为验证加锂胶体电池在储能系统复杂应用场景中的表现, 对上述系列软包电池进行 45℃ 循环寿命加速测试。图 8 展示了软包电池 45℃ 1 C 倍率 1000 周循环对比测试。参比 LFP||石墨软包电池高温 45℃ 下 1 C 首周放电比容量 134.6 mAh/g(所有比容量均按正极涂覆总重量计算), 500 周循环后放电比容量 121.4 mAh/g, 保持率 90.2%。LFP + 0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨三组软包电池 45℃ 下 1 C 初始放电比容量分别为 135.7、136.8 和 136.1 mAh/g, 500 周循环后放电容量为 124.5、126.4 和 126.0 mAh/g, 对应容量保持率为 91.7%、92.4%、92.6%; 1000 周循环后放电比容量为 119.2、121.8 和 121.3 mAh/g, 对应容量保持率为 87.8%、89.0% 和 89.1%。高温循环测试中, 由于电解液与电极副反应加剧, 测试的软包电池容量衰减速度都显著加快, 但加锂胶体软包电池依然表现优异的循环稳定性。

加锂胶体电池拥有更小的界面阻抗, 为电池大倍率充放电提供支撑。将室温循环 50 周后的 LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨软包电池进行了 1、2、3 和

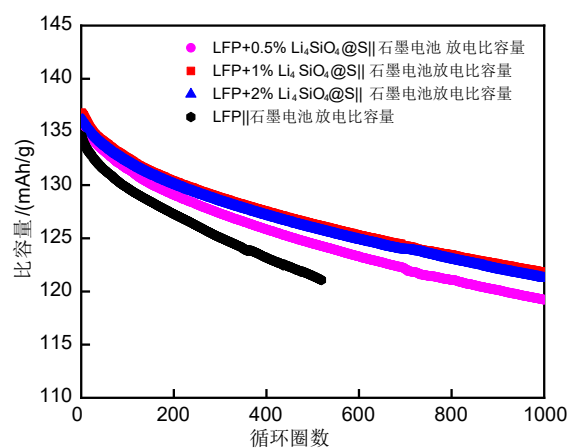


图 8 LFP||石墨、LFP + 0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨、LFP + 2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨软包电池 45℃ 1 C 倍率 1000 周循环放电比容量图

Fig. 8 Discharge specific capacity over 1000 cycles at 1 C rate and 45°C for LFP||Graphite, LFP+0.5% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite, LFP+1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite, and LFP+2% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||Graphite pouch cells

4 C 不同倍率充放电测试, 如图 9 所示。LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ ||石墨软包电池 1 C 放电初始比容量 132.1 mAh/g, 2、3 和 4 C 放电比容量分别为 129.4、128.3 和 127.1 mAh/g; 参比 LFP||石墨电

池 1、2、3 和 4 C 放电初始容量分别为 128.2、125.3、123.2 和 117.2 mAh/g。随着充放电倍率加大, LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池显现出功率性能优势, 4 C 下容量保持率 96.2%, 优于参比 LFP||石墨软包电池(91.4%)。

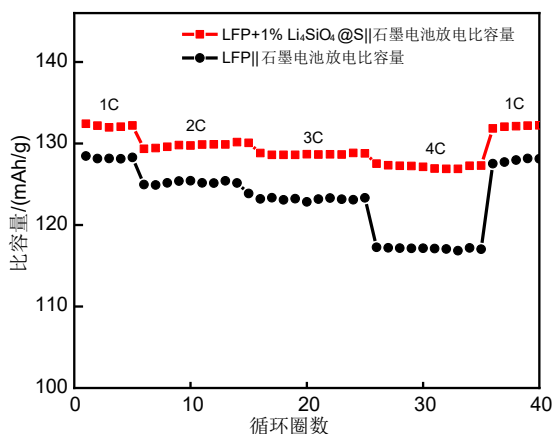


图9 LFP||石墨、LFP+1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池室温 1、2、3 和 4 C 倍率放电比容量图

Fig. 9 Discharge specific capacity at various rates (1 C, 2 C, 3 C, 4 C) and room temperature for LFP||Graphite and LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||Graphite pouch cells

除了长循环寿命的要求, 储能电池的日历寿命也至关重要。电力系统电网侧储能对日历寿命的需求普遍在 20 年以上, 要求储能电池拥有出色的存储特性。将满电态软包电池在 55℃ 高温下存储, 进行存储性能加速验证。高温存储会加剧电池内部副反应的发生, 对电池造成不可逆损害, 表现为电池容量出现不可逆损失。将 LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池和参比 LFP||石墨软包电池在 100% SOC 状态置于 55℃ 烘箱中静置 7 天, 之后转移到室温冷却后进行循环测试, 结果如图 10 所示。LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池首周放电容量保持率为 96.9%(与高温搁置前初始放电容量相比), 参比 LFP||石墨软包电池为 95.3%。在后续的循环中电池都表现出容量逐步恢复的现象, LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池循环 28 周后容量恢复到初始的 100%, 并在后续 200 周循环中保持稳定; 参比 LFP||石墨软包电池循环 60 周后容量恢复到最大值为初始的 99.3%, 表现出 0.7% 的不可逆容量损失, 之后呈现缓慢衰减趋势。高温存储测试表明, 添加 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ 后, 在极端高温环境下, 加锂胶体电池仍可保持性能稳定, 能够更好地满足储能

电池在复杂环境工况下对日历寿命的要求。

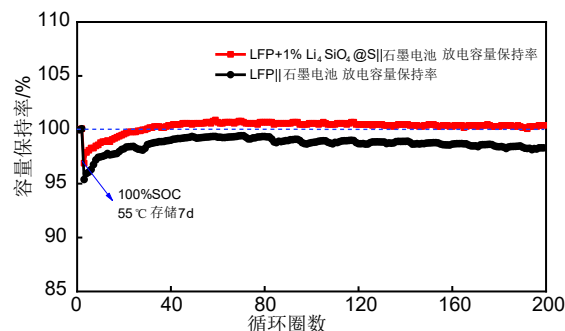


图10 LFP||石墨、LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||石墨软包电池 55℃ 7 天高温存储后室温循环放电容量保持率图

Fig. 10 Capacity retention during room-temperature cycling of LFP||Graphite and LFP + 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{@S}$ ||Graphite pouch cells after high-temperature storage at 55℃ for 7 days

2.5 320 Ah 胶体电池

基于上述研究, 东莞市嘉锂材料科技有限公司完成 71173 型号 320 Ah 胶体磷酸铁锂储能电池的开发, 产品如图 11 所示。图 11(c)71173 型号储能电池室温 0.5 P 循环测试, 胶体电池 1000 周放电能量保持率 97.6%, 放电能量随循环衰减趋势明显好于参比液态电池, 预测胶体电池循环寿命能够达到 12000 次(70% SOH)。相较同型号液态磷酸铁锂电池, 胶体电池能量密度进一步提升, 循环寿命大幅增加, 可将储能电站的服役寿命提升一倍以上, 显著降低储能系统全生命周期度电存储成本。更为重要的是胶体电池的电解液胶态化技术解决了液态储能电池长期搁置电解液层降和干化问题, 极大地提升了电池的安全性。

对胶体磷酸铁锂储能电池的安全性进行了分析表征。将循环 1000 周后的胶体 LFP 电池与参比 LFP 储能电池在 100% SOC 状态下进行拆解, 对负极片进行差示扫描量热分析(DSC)测试, 结果如图 12 所示。参比 LFP 储能电池负极片第一个放热峰位于 141.3℃, 放热量为 79.27 mJ/g; 胶体电池负极片第一个放热峰位于 146.2℃, 放热量为 58.72 mJ/g。一般认为, 负极片第一个放热峰代表电池负极 SEI 膜热分解温度和分解释放热量(热失控 T1 温度)。试验结果显示, 胶体电池的热失控 T1 温度相比参比 LFP 储能电池提高 4.9℃, 放热量降低 25.9%。胶体电池长循环后胶体电解质与电极形成稳定界面, 表现为热失控温度提高, 特别是触发热

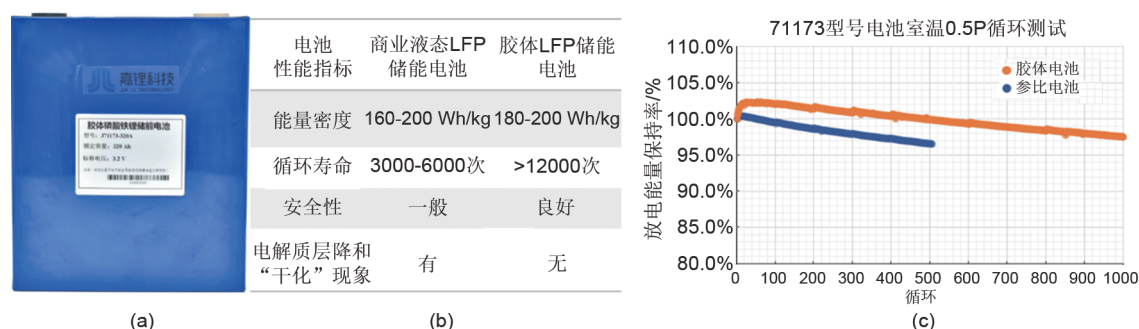


图 11 (a) 71173 型号 320 Ah 胶体磷酸铁锂储能电池图片; (b) 胶体 LFP 储能电池与商业液态 LFP 储能电池性能指标对照表; (c) 胶体电池与参比电池室温 0.5 P 循环测试图

Fig. 11 (a) Image of the Model 71173 320 Ah gel-type LiFePO₄ energy storage battery; (b) Performance comparison between the gel-type LFP energy storage battery and commercial liquid LFP energy storage batteries; (c) Comparative room-temperature 0.5 P cycle testing diagram of gel-type battery vs. reference battery

失控后的放热量大幅降低, 为其在储能电站超长生命周期内持续保持高安全性提供了保障。

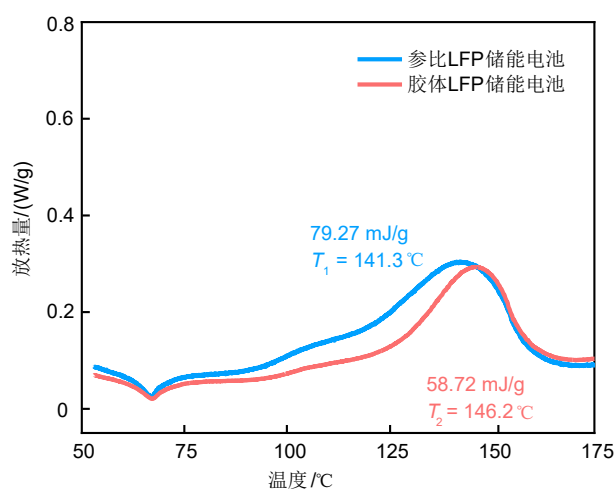


图 12 胶体 LFP 储能电池和参比 LFP 储能电池 1000 循环后满电态拆解负极片差示扫描量热分析 (DSC) 测试图谱

Fig. 12 Differential scanning calorimetry (DSC) curves of anodes disassembled from fully-charged gel-type LFP and reference LFP energy storage batteries after 1000 cycles

3 结 论

本工作开发并展示了一种新型加锂胶体磷酸铁锂储能电池技术。通过在磷酸铁锂电池正极极片中添加 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 复合材料, $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 在电池充放电循环过程中持续分解补充活性锂, 可大幅度提升磷酸铁锂电池循环寿命。同时利用 S 与电解液溶剂 EC 的聚合反应, 开发出了电解液胶体化技术。扣式全电池实验数据表明, 在磷酸铁锂正极中添加 2%

$\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$, 电池在充放电的前 10 周, $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 分解释放活性锂, 全电池容量从 146.2 mAh/g 爬到 152.5 mAh/g, 并保持 200 周循环无衰减。电池在充放电循环过程中界面逐步形成稳定的胶体电解质层, 前 25 周循环电池阻抗持续减小。同时对比了不同 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 添加量的软包电池室温和 45°C 下放电容量及循环寿命, 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 添加量的软包电池在容量和循环寿命综合性能最优, 室温 1000 周容量保持率 94.4%, 45°C 下 1000 周容量保持率 89.0%。同时, 1% $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 添加量的软包电池在 55°C 7 天高温存储中表现出更优的稳定性, 容量保持率和恢复率均明显优于参比电池。基于 $\text{Li}_4\text{SiO}_4@\text{S}$ 的加锂和胶体电池技术, 完成了 71173 型号 320 Ah 胶体磷酸铁锂储能电池的制造, 相较传统液态磷酸铁锂储能电池, 其安全性大幅提升。这种新型加锂胶体磷酸铁锂储能电池技术为构建更长寿命、更高安全性、更低全生命周期成本的下一代电力储能系统提供了可靠的技术路径, 对推动新型储能产业的高质量发展具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] CHEN Y Q, KANG Y Q, ZHAO Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59: 83-99. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [2] MAHESH M, BHASKAR D V, JISHA R K, et al. Lifetime estimation of grid connected LiFePO₄ battery energy storage systems[J]. Electrical Engineering, 2022, 104(1): 67-81. DOI: 10.1007/s00202-021-01371-w.
- [3] JIN Y, ZHAO Z X, MIAO S, et al. Explosion hazards study of grid-scale lithium-ion battery energy storage station[J]. Journal of

- Energy Storage, 2021, 42: 102987. DOI:10.1016/j.est.2021.102987.
- [4] 蒋志君. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂: 进展与挑战[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 365-368.
- JIANG Z J. Development and challenge of LiFePO_4 cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(3): 365-368.
- [5] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194. DOI:10.1149/1.1837571.
- [6] 程志翔, 曹伟, 卢波, 等. 储能用大容量磷酸铁锂电池热失控行为及燃爆传播特性[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(3): 923-933. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0690.
- CHENG Z X, CAO W, HU B, et al. Thermal runaway and explosion propagation characteristics of large lithium iron phosphate battery for energy storage station[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(3): 923-933. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0690.
- [7] DUBARRY M, DEVIE A. Battery durability and reliability under electric utility grid operations: Representative usage aging and calendar aging[J]. Journal of Energy Storage, 2018, 18: 185-195. DOI:10.1016/j.est.2018.04.004.
- [8] SUN S, GUAN T, SHEN B, et al. Changes of degradation mechanisms of LiFePO_4 /graphite batteries cycled at different ambient temperatures[J]. Electrochimica Acta, 2017, 237: 248-258. DOI:10.1016/j.electacta.2017.03.158.
- [9] RUIZ RUIZ V, KRISTON A, ADANOUJ I, et al. The effect of charging and discharging lithium iron phosphate-graphite cells at different temperatures on degradation[J]. Journal of Visualized Experiments, 2018(137): e57501. DOI:10.3791/57501.
- [10] ZHOU M Z, YAN J Y, REN Q F, et al. Strain-rate-dependent failure behavior of lithium-ion batteries: Role of liquid electrolyte in impact safety[J]. eTransportation, 2025, 26: 100490. DOI: 10.1016/j.etrans.2025.100490.
- [11] SCHULTE D, SAUER D U, EBNER E, et al. "Stratifiability index" - A quantitative assessment of acid stratification in flooded lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 704-715. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.06.155.
- [12] AIHARA S, FUKUMOTO H, SHIOTA H, et al. Polarization study of acid stratification in a vented lead-acid battery[J]. Electrochemistry, 2014, 82(11): 985-991. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.985.
- [13] CHERRY J. Battery durability in electrified vehicle applications: A review of degradation mechanisms and durability testing [R/OL]. <https://wiki.unece.org/download/attachments/29884985/EVE-18-04e.pdf?api=v2>.
- [14] JIA T Q, ZHONG G, LV Y, et al. Prelithiation strategies for silicon-based anode in high energy density lithium-ion battery[J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(5): 1325-1340. DOI: 10.1016/j.gee.2022.08.005.
- [15] JIANG Y H, AI L, JIA M, et al. Cyclic capacity fading of the power lithium ion battery based on a numerical modelling with dynamic responses[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(11): 118202. DOI: 10.7498/aps.66.118202.
- [16] KULOVA T L, SKUNDIN A M. Elimination of irreversible capacity of amorphous silicon: Direct contact of the silicon and lithium metal[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2010, 46(4): 470-475. DOI:10.1134/S1023193510040129.
- [17] SUN H, HE X M, REN J G, et al. Hard carbon/lithium composite anode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(13): 4312-4316. DOI:10.1016/j.electacta.2006.12.012.
- [18] XU H, LI S, ZHANG C, et al. Roll-to-roll prelithiation of Sn foil anode suppresses gassing and enables stable full-cell cycling of lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(10): 2991-3000.
- [19] 田孟羽, 詹元杰, 闫勇, 等. 锂离子电池补锂技术[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 800-812. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0066.
- TIAN M Y, ZHAN Y J, YAN Y, et al. Replenishment technology of the lithium ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(3): 800-812. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0066.
- [20] SHANMUKARAJ D, GRUGEON S, LARUELLE S, et al. Sacrificial salts: Compensating the initial charge irreversibility in lithium batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(10): 1344-1347. DOI:10.1016/j.elecom.2010.07.016.
- [21] SUN Y M, LEE H W, SEH Z W, et al. High-capacity battery cathode prelithiation to offset initial lithium loss[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15008. DOI:10.1038/nenergy.2015.8.
- [22] BIE Y T, YANG J, WANG J L, et al. Li_2O_2 as a cathode additive for the initial anode irreversibility compensation in lithium-ion batteries[J]. Chemical Communications, 2017, 53(59): 8324-8327.
- [23] ZHAN Y J, YU H L, BEN L B, et al. Application of Li_2S to compensate for loss of active lithium in a Si-C anode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(15): 6206-6211.
- [24] JOHNSON C S, KANG S H, VAUGHNEY J T, et al. Li_2O removal from Li_9FeO_4 : A cathode precursor for lithium-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 1263-1270.
- [25] PARK M S, LIM Y G, HWANG S M, et al. Scalable integration of Li_9FeO_4 towards robust, high-performance lithium-ion hybrid capacitors[J]. ChemSusChem, 2014, 7(11): 3138-3144. DOI: 10.1002/cssc.201402397.
- [26] PARK H, YOON T, KIM Y U, et al. Li_2NiO_2 as a sacrificing positive additive for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 108: 591-595. DOI:10.1016/j.electacta.2013.06.117.
- [27] JEŻOWSKI P, FIC K, CROSNIER O, et al. Lithium rhenium(VII) oxide as a novel material for graphite pre-lithiation in high performance lithium-ion capacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(32): 12609-12615.
- [28] JEŻOWSKI P, CROSNIER O, DEUNF E, et al. Safe and recyclable lithium-ion capacitors using sacrificial organic lithium salt[J]. Nature Materials, 2018, 17(2): 167-173. DOI: 10.1038/nmat5029.
- [29] YANG S Q, LI R H, CAI X Y, et al. Enhanced cycle performance and lifetime estimation of lead-acid batteries[J]. New Journal of

- Chemistry, 2018, 42(11): 8900-8904.
- [30] DAI C S, YANG S Q, LI R H, et al. Cycling life prediction by reaction depth index analysis of lead acid battery[C]//ECS Meeting Abstracts, 2017, MA2017-01(1): 69. DOI: 10.1149/ma-2017-01/1/69.
- [31] 赵宽林. 硅胶体电解质铅蓄电池的制备[J]. 蓄电池, 1980, 17(1): 24-26. DOI:10.16679/j.cnki.21-1121.1980.01.006.
- ZHAO K L. Preparation of silica gel electrolyte lead battery[J]. Chinese Labat Man, 1980, 17(1): 24-26. DOI:10.16679/j.cnki.21-1121.1980.01.006.
- [32] ALBERS J, MEISSNER E. Automotive absorptive glass-mat lead-acid batteries[M]//Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. Amsterdam: Elsevier, 2017: 185-211. DOI: 10.1016/b978-0-444-63700-0.00006-4.
- [33] TANG Z, WANG J M, MAO X X, et al. Investigation and application of polysiloxane-based gel electrolyte in valve-regulated lead-acid battery[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1): 49-57. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.12.031.
- [34] PÖSCH G. High gelled-electrolyte quality with polyacrylamide polymer: Limitation of cycle-life through water loss[J]. Journal of Power Sources, 1991, 33(1/2/3/4): 127-133. DOI:10.1016/0378-7753(91)85055-2.
- [35] 刘军贤, 杨秀敏. 蓄电池用胶体电解质[J]. 电池, 1995, 25(3): 132-135.
- LIU J X, YANG X M. Gelled-electrolyte used in storage batteries [J]. Battery Bimonthly, 1995, 25(3): 132-135.
- [36] NEWNHAM R H, BALDSING W G A. New operational strategies for gelled-electrolyte lead/acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1996, 59(1/2): 137-141. DOI: 10.1016/0378-7753(95)02314-3.
- [37] CHIKKATTI B S, SAJJAN A M, BANAPURMATH N R. The recent research progress and the prospect of gel polymer electrolytes in valve-regulated lead acid battery[J]. Journal of Power Sources, 2026, 662: 238769. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.238769.
- [38] TANTICHANAKUL T, CHAILAPAKUL O, TANTAVICHET N. Gelled electrolytes for use in absorptive glass mat valve-regulated lead-acid (AGM VRLA) batteries working under 100% depth of discharge conditions[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8764-8772. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.05.080.
- [39] TIAN M Y, YAN Y, YU H L, et al. Designer lithium reservoirs for ultralong life lithium batteries for grid storage[J]. Advanced Materials, 2024, 36(25): e2400707. DOI:10.1002/adma.202400707.
- [40] TIAN M Y, BEN L B, YU H L, et al. Designer cathode additive for stable interphases on high-energy anodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(33): 15100-15110. DOI: 10.1021/jacs.2c04124.

广告索引

封面 中储国能(北京)技术有限公司

封二 第十四届储能国际峰会暨展览会

封三 惠州亿纬锂能股份有限公司

封四 浙江南都电源动力股份有限公司

后插1 中科海钠

后插2 国家电网公司电力科学研究院电池储能技术

实验室

后插3 广西电化学能源材料与器件科技成果转化中
试研究基地

后插4 北京卫蓝新能源科技有限公司

后插5 天目湖先进储能技术研究院有限公司

后插6 上海交通大学中英国际低碳学院广告索引