



石墨和电解液界面研究进展：现状，挑战，未来

殷秀平¹，任晓英¹，何 坤²，席 博²，夏永高³，乔永民¹

(¹宁波杉杉新材料科技有限公司，浙江 宁波 315000；²上海杉杉新材料有限公司，上海 201306；³中国科学院宁波材料技术与工程所，浙江 宁波 315000)

摘 要：锂电池石墨负极材料以其低的成本、较高的理论容量和较低的嵌锂电位等优点，被广泛地应用在各种能源领域。而石墨在快充、长循环及高低温下的界面传输及其稳定性限制了其更广泛的应用。基于此，本文分析了如今石墨负极材料发展所面临的挑战，全面系统地介绍了石墨和电解液调控对SEI界面的影响，重点从石墨负极的表界面（表面包覆、孔隙结构调控、元素掺杂）和电解液（锂盐、溶剂、添加剂）调控两方面总结了提升石墨负极在快充、长循环和高低温性能方面的有效策略。通过对石墨表面结构和电解液成分的有效调控以及后期化成工艺的优化等，构建界面保护结构、增强锂离子界面的传输、诱导形成稳定的SEI等助力性能的提升。展望未来，通过表征手段（原子级-纳米级-电极级多尺度多模态原位表征技术）、材料结构创新（高石墨化度、低膨胀、高离子扩散、掺硅/硬炭等）、界面工程优化（包覆、人造SEI、固态）及制备工艺（连续化、低成本、绿色低碳环保）的持续升级，石墨负极材料的性能将得到进一步提升，能够满足下一代动力电池对能量密度、快充能力及循环寿命的要求。

关键词：石墨；SEI界面；表面包覆；电解液调控

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0335

中图分类号：O 646.54

文献标志码：A

文章编号：2095-4239（2026）09-3510-15

Research progress on the interface between graphite and electrolyte: Current status, challenges, and perspectives

YIN Xiuping¹, REN Xiaoying¹, HE Kun², XI Bo², XIA Yonggao³, QIAO Yongmin¹

(¹Ningbo Shanshan New Material Tech Co., Ltd., Ningbo 315000, Zhejiang, China; ²Shanghai Shanshan New Material Co., Ltd., Shanghai 201306, China; ³Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, CAS, Ningbo 315000, Zhejiang, China)

Abstract: Owing to its low cost, high theoretical capacity, and low lithium intercalation potential, graphite has enabled the widespread application of lithium-ion batteries in various energy fields. However, limitations associated with interfacial lithium-ion transport and interfacial stability under conditions such as fast charging, prolonged cycling, and extreme temperatures currently limit the broad application of graphite anode materials. Against this background, this review analyzes the current challenges associated with the development of graphite anode materials and systematically summarizes the influence of graphite and electrolyte regulation on the solid electrolyte interphase (SEI). This review focuses on effective

收稿日期：2026-04-20；修改稿日期：2026-05-30。

第一作者：殷秀平（1992—），男，博士，研究方向为锂/钠碳基负极材料的开发和机理研究，E-mail: xiupingyin1@163.com；通信作者：乔永民，教授级高级工程师，研究方向为锂离子电池负极材料，E-mail: qiao.yongmin@shanshantech.com。

引用本文：殷秀平，任晓英，何坤，等. 石墨和电解液界面研究进展：现状、挑战、未来[J]. 储能科学与技术，2026，15(9): 3510-3524.

Citation: YIN Xiuping, REN Xiaoying, HE Kun, et al. Research progress on the interface between graphite and electrolyte: Current status, challenges, and perspectives[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3510-3524.

strategies for enhancing the fast-charging, long-cycle, and high-/low-temperature performance of graphite from two main approaches: regulating the surface and interface of graphite anodes (i.e., surface coating, pore structure engineering, and elemental doping) and optimizing electrolyte composition (i.e., lithium salts and solvents, additives). Through effective regulation of graphite surface structures and electrolyte composition, together with optimization of subsequent formation processes, protective interfacial layers can be constructed, lithium-ion transport across the interface can be enhanced, and the formation of stable SEI layers can be promoted, thereby boosting electrochemical performance. Looking forward, continued advancements in characterization techniques (i.e., multiscale and multimodal in situ characterization technologies), material structure innovation (e.g., highly graphitized structures, reduced volume expansion, enhanced ionic diffusivity, and silicon/hard carbon incorporation), interface engineering optimization (i.e., surface coatings, artificial SEI construction, and solid-state interface adaptation), and improved manufacturing processes (e.g., continuous, low-cost, green and low-carbon production) will further enhance the performance of graphite anode materials. These developments will enable graphite-based anodes to meet the stringent requirements of next-generation lithium-ion batteries in terms of energy density, fast-charging capability, and long cycle life.

Keywords: graphite; SEI interface; surface coating; electrolyte regulation

目前, 我国的能源体系主要是以石油、天然气、煤炭等化石能源为主, 核能及水、风、光等可再生能源为辅的主体能源架构。其中, 风、光、水等可再生能源的不连续和不稳定性大幅增加了电力系统的运行风险和消纳难度, 从而制约了这些清洁能源的利用。因此, 在碳达峰碳中和目标下迫切需要构建“新能源+储能”系统, 从而实现可再生能源的普及应用。石墨负极具有较高的理论比容量(372 mAh/g)、良好的电子/离子导电性、长循环寿命及较低嵌锂电位(<0.2 V vs Li⁺/Li)等特性, 因此以石墨材料作为负极的锂电池已经被广泛应用在电子产品、电动交通工具、大规模储能等领域^[1]。此外, 低廉的成本、高可靠性和易加工等优点也使得石墨负极材料占据了商用锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)负极材料绝大部分(98%)的市场。

随着新能源及电动汽车的蓬勃发展, 人们对锂电池的能量密度、快充、长循环和宽温域性能及安全性提出了更高的要求^[2]。但是, 石墨材料在锂离子电池商业化应用已超过30年的时间, 现有产品容量随着石墨负极的不断更新迭代已基本接近其理论容量, 后续提升空间非常有限^[3], 难以满足下一代高能量密度动力电池(>300 Wh/kg)的需求。硅基负极虽具有更高的理论容量, 但巨大的体积膨胀

(>300%)导致其循环稳定性差, 目前仅能以低比例(<10%)与石墨复合使用。此外, 继续提升容量所消耗的资源及成本远高于容量提升带来的收益。因此, 人们对于石墨在快充、长循环、高低温等应用领域的性能提出了更高的要求^[4]。而现有石墨材料在快充和长循环等方面的性能主要受限于界面动力学、电极/电解液界面处电解液的还原副反应及膨胀所导致的界面稳定性等, 从而导致容量快速衰减甚至析锂及热失控等失效问题^[5]。首先, 快充与低温性能不足成为关键短板。石墨负极的层状结构导致锂离子嵌脱具有显著的各向异性, 大电流充电时锂离子在石墨片层间的扩散阻力急剧增大, 电荷转移阻抗显著升高, 极易在快充过程中产生不规则且存在严重安全隐患的锂枝晶^[6]; 低温下电解液黏度增加、SEI膜离子电导率下降, 锂枝晶的生长和缓慢的离子扩散导致析锂风险进一步加剧, 严重限制了动力电池在寒冷地区的应用。其次, 长循环及高温环境中界面稳定性问题亟待解决。高温下不稳定的材料和界面结构以及电芯的产气鼓包等诸多因素限制了其在更广泛领域中的应用^[6]。第三, 产业化一致性与成本控制压力巨大。天然石墨因产地、矿质不同, 其结晶度、杂质含量及表面性质存在显著的批次差异, 即使经过严格的提纯与改性处理, 仍难以保证产品性能的高度一致。人造石墨虽

性能一致性较好,但高温石墨化过程(2800~3000℃)能耗极高,生产成本约为天然石墨的1.5~2倍。此外,化成工艺参数的微小波动也会导致电芯间SEI膜性能差异,进一步放大电池组的整体性能离散性。

基于此,研究者广泛地研究了石墨在快充、长循环以及高低温下的材料结构,固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)界面及电解液匹配等因素对电芯整体性能发挥的影响及其潜在的构效关系。其中,不难发现石墨材料的结构及其与电解液的界面(SEI膜)对于电芯性能的发挥至关重要^[7-9]。目前,常见的策略是通过将功能性材料修饰在石墨表面并构建稳定且均匀、快速的锂离子通道,促进表界面处的电荷传输;使用低黏度、高电子电导率的电解液体系及对应功能性电解液添加剂,促进锂离子的输运及稳定SEI的形成,进而改善锂离子电池的快充、长循环及高低温等性能,这也成为当前石墨负极改性的主流技术策略^[10]。值得注意的是,这些手段大都通过调控石墨材料结构(增大层间距、氧化刻蚀造孔、有机/无机的功能性包覆等)、成分(官能团/元素掺杂、复合)和电解液体系来优化本征电子/离子扩散,而对石墨和电解液两相界面的内在影响机理了解不够深入。基于此,本文全面综述了石墨负极材料及其电解液界面方向面临的主要挑战、最新的进展及其界面改善的相关技术策略,详细并系统地分析了石墨材料表界面的结构调控、电解液配方优化对SEI界面和电化学性能的影响,并分别从石墨表界面的结构/成分设计、电解液体系调控以及其他辅助调控策略共同解析石墨负极材料和电解液界面调控的内在机理,最后展望了未来石墨负极材料的发展方向,旨在为下一代石墨负极材料的设计提供新的思路。

1 石墨和电解液界面(SEI膜)形成机制

众所周知,锂离子电池中SEI膜的存在和其组成对整个电池性能的发挥具有至关重要的影响。通常,对于负极端的石墨而言,SEI膜的结构及成分差异极大程度上和电解液(溶剂种类、锂盐阴离子种类、锂盐浓度、添加剂等)及负极表界面结构(表面电子结构、孔隙结构、包覆层等)的特性息息相关^[11]。早期,第一代商用锂电池负极材料并

未使用石墨的原因是碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)基电解液中溶剂化的锂离子会共嵌入石墨的层状结构,从而导致循环过程中石墨层的不断剥离及性能的急速衰减。Ferrero等人^[12]使用EC(ethylene carbonate)来钝化石墨负极界面,从而抑制了PC溶剂化锂离子的共嵌入并形成了稳定的SEI膜。自此之后,石墨材料在锂电中的商业化应用便迅速推广开来。

一般来说,SEI膜主要是由电解液中的锂盐(主要为六氟磷酸根、高氯酸根、双氟磺酸根等阴离子)、溶剂(环状和线性碳酸酯为主)和添加剂(FEC、VC、PS、DTD等)在首次充放电过程(即化成)中分解而在固液两相界面上形成的固体电解质界面膜^[4]。首次放电过程中石墨表面的电位不断降低,当低于溶剂的最低未占有分子轨道能级(LUMO)时电解液的组分会被还原分解并形成有机(ROLi、ROCO₂Li等)和无机的锂盐化合物(Li₂CO₃、Li₂O、LiF、LiOH),这些产物逐渐沉积在石墨负极材料的表面从而形成了所谓的SEI膜,其厚度通常为5~120 nm^[13]。如图1所示,当电位低于1.50 V时电解液中HF等杂质优先反应,生成稳定的无机LiF,初步钝化石墨表面。电位降低至0.88 V后溶剂化PF₆⁻阴离子会嵌入石墨层间,导致层间距扩大,为后续溶剂分解提供反应位点。电位0.74 V至0 V阶段:碳酸酯溶剂在石墨边缘面和层内逐步发生还原分解,生成有机锂盐、乙烯气体,形成SEI膜的有机组分并持续增厚,最终形成无机-有机复合的致密钝化层,阻止电解液进一步分解。而当电位高于0.30 V时,SEI膜中的部分有机锂盐和锂氧化物发生再氧化,释放CO₂、O₂等气体,导致SEI膜发生轻微重构与分解,体现了其电化学不稳定性。该图直观呈现了SEI膜“先无机后有机、先边缘后整体、先生长后动态演化”的完整电位依赖反应路径,揭示了其形成机制与循环过程中的界面稳定性问题。由此可见,石墨和电解液之间稳定的SEI界面是锂离子电池性能发挥及提升的关键点。

其中,普遍观点认为SEI膜中的无机组分在离子电导中起着主导作用,而有机组分则更多的是提供SEI膜的结构韧性,从而维持其在循环过程中的结构稳定性。更重要的是,SEI膜可以有效地将石墨的活性表面和电解液隔离开来,防止电解液和石

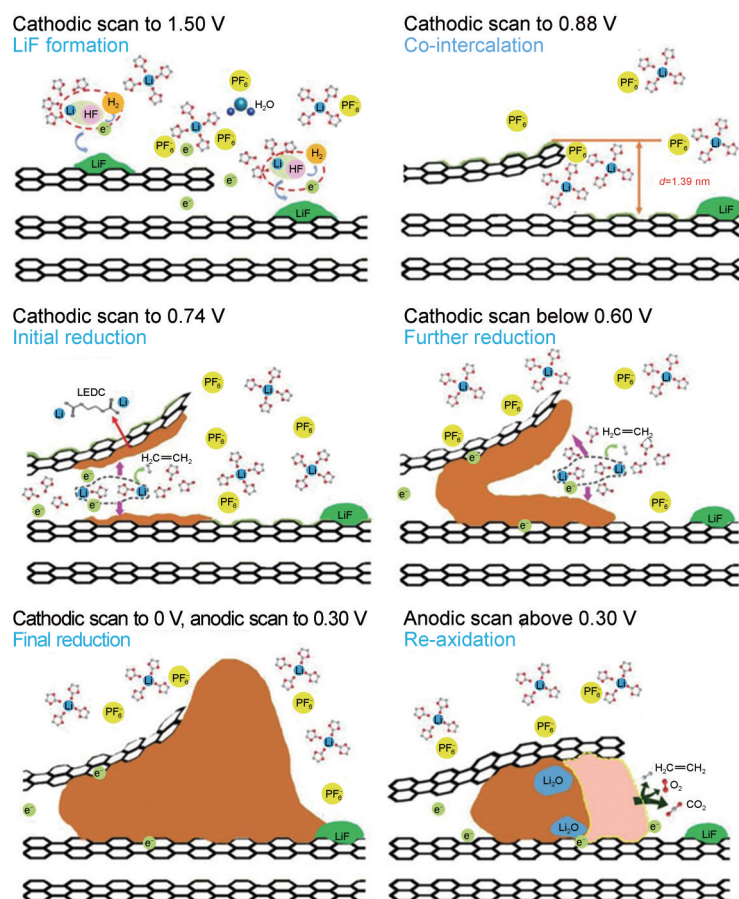


图 1 SEI成分在界面形成的早期经历演变和自我稳定化^[11]

Fig. 1 The SEI components undergo evolution and self-stabilization at the early stage of interphasial formation^[11]

墨的进一步接触并分解，因此其是锂离子电池中不可或缺的一部分。

理想的SEI膜应该具备 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ 的离子电导率，与活性材料（例如石墨）表面紧密结合，薄且坚固，具有一定韧性。其多种组分、空位、缺陷以及晶界等都会对离子传输能力产生影响，而锂离子在SEI界面的传输动力学直接影响锂电池的循环稳定性、快充性能及稳定性。因此，调控并优化石墨负极材料的表界面结构、成分以及电解液体系对于形成稳定的石墨负极材料和电解液的界面，提升石墨的快充、长循环等性能是极其重要的。

2 石墨表界面结构调控

天然石墨与人造石墨因晶体结构、表面缺陷及形貌差异，二者表界面行为存在明显区别。天然石墨结晶度高与容量高，鳞片单晶特征显著，表面以基面为主，边缘活性位点少且分布不均，各向异性突出；SEI膜成膜均匀性较差、局部偏厚，在循环

过程中其随片层各向异性膨胀易发生膜层开裂重构，界面阻抗增长较快，低温及大倍率下析锂与电解液副反应风险更高。人造石墨为多晶团聚结构，晶粒细小、边缘活性位点分布均匀，球形度与结构各向同性更优，可形成薄而致密稳定的SEI膜，嵌脱锂动力学极化小、电荷转移阻抗低，电解液适配性更好，循环与高温界面稳定性显著优于天然石墨。目前，石墨材料的表界面优化策略主要是通过表面包覆、材料结构和孔隙的调控以及元素掺杂等调控方式对石墨负极宏观的表面结构和成分以及微观的电子结构等进行有效调控^[2, 7-9]。其中，表面包覆则主要用于构建具有特定功能的表界面，例如有机/无机层的表面包覆技术能够赋予负极材料优异的离子/电子导电性、弹性性能和惰性界面层，从而改善石墨负极材料与电解液的兼容性，同时也会间接影响电解液分解生成SEI膜的结构和成分。因此，通过表面包覆技术可以调控石墨负极材料和电解液界面处的物质/电荷的选择性传输，从而构筑

离子传输动力学快、电化学性能稳定的石墨负极表面,达到改善石墨快充及长循环寿命等性能的目的^[9]。此外,负极表面的结构和孔隙也是影响石墨负极材料的一个重要参数,通过合理调节孔隙结构可以增加石墨负极材料与电解液之间的浸润性。例如,通常认为微孔提供储锂活性位点,介孔提升锂离子传输动力学,大孔增加电解液浸润性。通过微孔-介孔-大孔的多级孔道结构可以缩短锂离子的传输路径,并为石墨负极材料的机械应变提供足够的膨胀空间,从而有效提高其快充、长循环等性能。元素掺杂一般是通过调控金属/非金属等有益元素的元素掺杂来改变石墨表界面的电子局域分布结构,从而促进锂离子在石墨和电解液界面的传输,优化石墨和电解液形成界面结构(SEI膜)的成分及稳定性。

2.1 表面包覆

时至今日,常见的石墨表面包覆材料主要有各种高分子聚合物及石油化工衍生物碳化形成的无定形碳^[13-14]、石墨烯^[15]、CNT和金属及其金属氧化物、氟化物等无机物^[16-23]以及各种特性高分子^[24-27]及有机-无机复合物^[28]等。其中树脂、沥青等包覆剂是商业化生产中最广泛使用的无定型碳前驱体。通过表面包覆策略可以针对性地调控石墨负极的界面成分和结构及孔隙,一方面通过表面包覆能够降低石墨表面的缺陷活性位点、比表面积来抑制电解液的过多分解,从而减少不可逆副反应的发生,同时利用功能性的包覆层降低界面 Li^+ 低扩散势垒,构建快速输运 Li^+ 的SEI界面。此外,这些有机/无机人工包覆层中的纳米孔隙结构也可以作为一种特殊的“分子筛”用于筛分溶剂化的锂离子,利用分子尺寸的限域作用来加速界面处溶剂化锂离子的脱溶剂化过程,从而保证锂离子的快速传输,同时避免了溶剂化锂离子的共嵌对石墨层状结构的破坏。

值得注意的是,无定形碳作为表面包覆层时能够减少石墨表面暴露的缺陷位点,降低比表面积,此外其石墨域微晶结构短、层间距大、有利于锂离子的快速传输^[13-14, 29]。因此,无定形碳包覆层在改善石墨的界面稳定性、抑制溶剂共嵌、降低比表面积和提升性能方面展现出巨大潜力。其中沥青是目前最主流的包覆材料,软化点则是其核心参数,高软化点的包覆材料、更均匀的包覆是提升负极材料性能的关键^[14]。对比不同软化点的电化学性能,发

现在高倍率条件下,高软化点沥青的负极材料放电容量更高,同时随着软化点的提升,首圈放电容量和首效均呈提升的趋势^[30]。近年来,通过工艺创新与材料优化,无定形碳包覆技术已实现向工业应用迈进^[31]。尤其是四川杉杉新材料有限公司独创的液相包覆技术(CN116314785A),通过液相浸渍与碳化工工艺,在石墨微米级颗粒表面构筑了均匀的包覆层,有效加速了锂离子的界面传输,实现锂电池充放电倍率从4 C向5 C、6 C提升。从麒麟电池到刀片电池,快充负极正使得充电10分钟续航400公里成为现实。并且该包覆技术赋予锂电池优秀的低温充放电能力,能够有效解决锂电池在寒冷环境($-10\sim 30^\circ\text{C}$)的应用难题。

除了碳基包覆层之外,还有大量的金属及其金属氧化物等无机物被应用于石墨表面的功能化处理^[18-21, 23, 32-34]。如图2(a)~(b)所示,Niu等^[19]利用双相 $\text{MoO}_x\text{-MoN}_x$ (MoON)的纳米层修饰石墨表面,该涂层具有高离子电导率(5 mS/cm)、高电子功函数(4.66 eV)、低 Li^+ 扩散能垒(0.91 eV)及去溶剂化能垒(1.18 eV)等特性。一方面在石墨/电解液间形成 Li^+ 快速导通并阻挡溶剂分子共嵌入以及电子泄露的高选择透过性界面,提高物质/电荷传输动力学;另一方面通过调节界面在电化学过程中的动态结构演化及反应稳定性,巧妙兼顾了石墨负极的快充和长循环寿命(6 C下循环4000次保持容量340.3 mAh/g)。

除此之外,如图2(c)所示,Tu等人^[23]在石墨表面构建了一层约为4.4 nm厚的超薄S桥磷层,在电池首次充放电时其原位转化为具有高离子电导率的 Li_3P 基SEI。而且在 Li_3P 界面的内Helmholtz平面附近可以形成一个低溶剂配位数的溶剂化鞘,有利于 Li^+ 的快速去溶剂化。这种石墨负极的软包电池显示出了优异的快充性能(6 C和10 C充电分别为91.2%和80%容量),以及在6 C充电倍率下循环超过2000次的82.9%容量保持率。这揭示了快充锂离子电池的SEI成分和结构调控的重要性。类似的,Huang等人^[32]利用高反应电位的黑磷与石墨之间的键合作用,在石墨界面构建了具有高离子电导率的磷化锂(Li_3P)包覆层,不仅增强了锂离子在SEI中的传输,而且通过电子转移机制促进锂离子脱溶剂化,避免低熔点溶剂PC的共插层。此外,低熔点溶剂PC在低温下仍能保持较低的黏度,从而实

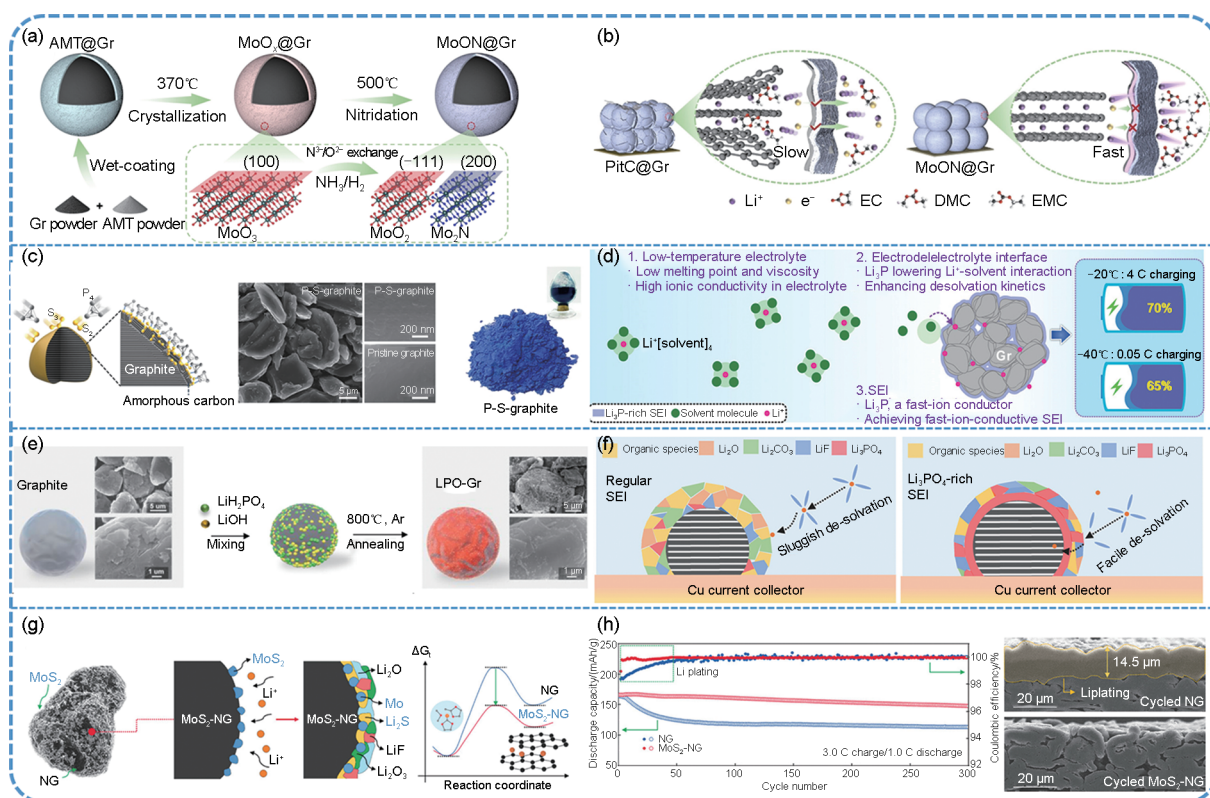


图2 (a) MoON@Gr 负极合成工艺示意图^[19]; (b) 快充过程中 PitC@Gr 和 MoON@Gr 负极对 SEI 影响示意图^[19]; (c) P-S 石墨的结构, SEM 和外观^[23]; (d) Li₃P 修饰石墨负极在低温电解液中的作用机理示意图^[32]; (e) 石墨负极表面 Li₃PO₄ 界面层构建过程示意图, 以及石墨和 LPO-Gr 负极的扫描电镜^[21]; (f) 原始石墨电极与 LPO-Gr 电极上 SEI 结构的示意图^[21]; (g) MoS₂-NG 的 SEI 组成及其反应能垒示意图^[18]; (h) NG 和 MoS₂-NG 的循环性能对比及其循环 300 次后的截面扫描电镜图^[18]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the synthesis process for MoON@Gr anode^[19]; (b) Schematics showing the evolution process of PitC and MoON-modified Gr anode during fast charging^[19]; (c) The structure, SEM image and appearance of P-S graphite^[23]; (d) Illustration of the mechanism of Li₃P-engineered graphite anode in low-temperature electrolyte^[32]; (e) Schematic illustration of the Li₃PO₄ interphase construction process on the graphite anode, and SEM images of graphite and LPO-Gr anode^[21]; (f) Schematic illustrations delineating the solid-electrolyte interphase (SEI) structure on pristine graphite and LPO-Gr electrode^[21]; (g) Schematic description of the SEI composition and reaction coordinates for MoS₂-NG^[18]; (h) Cycling performance and Cross-sectional SEM images of NG and MoS₂-NG anodes after 300 cycles^[18]

现了石墨材料在低温下优异的倍率性能[-20℃下, 4 C 充电 70%; -40℃下, 0.2 C 充电 65%, 图 2(d)]。这为推动低温快充锂离子电池的深入研究和开发发挥了重要作用。

值得注意的是, Li₃PO₄ 作为促进 SEI 中 Li⁺ 脱溶剂化的关键组分, 由于其明显的低功函数, 成为溶剂化 Li⁺ 吸附的电子供体^[34]。这种特性减轻了 Li⁺ 与溶剂的相互作用, 并先发制人地保护石墨免受低熔点溶剂 (如碳酸丙烯酯、PC) 造成的有害共嵌^[21]。如图 2(e)~(f) 所示, Wang 等人^[21] 在石墨负极上原位合成了 Li₃PO₄ 界面, 利用其促进锂离子的脱溶剂化, 减少电解液分解, 并增强锂离子传导, 从而提

升材料的快充和低温性能。Dong 等人^[20] 通过表面活性调控成功在天然石墨表面构建了内层为氮掺杂碳, 外层为 Li₃PO₄ 的层级共形的离子/电子导电界面, 诱导高模量无机 SEI 界面的形成。该包覆层能够有效促进脱溶剂化和离子/电子的传输, 抑制膨胀等应变累积导致的石墨结构剥离和锂枝晶的形成, 从而使得该改性石墨材料在 10 C 大倍率下的容量保持率高达 71.8%。通过水热法在天然石墨 (NG) 表面生长二硫化钼 (MoS₂) 纳米片, 也能成功实现对 SEI 层成分的调控, 其中 MoS₂ 在与锂离子的插层和转化反应中会自发地转化形成富含硫化锂 (Li₂S) 和钼纳米簇的 SEI 层, 从而改变 NG

表面SEI层的化学组成和稳定性^[18]。其中的金属钼纳米簇作为电催化剂能够有效降低溶剂化锂离子的脱溶剂化能,促进锂离子的快速传输。该SEI层优异的离子导电性显著降低了界面电阻,同时其较高的机械强度,能够有效抑制锂枝晶的生长,从而提高电芯的快充能力和长循环稳定性。

与上述无机包覆层类似,研究者利用特性有机物构建人工SEI膜来改善材料性能^[25-27, 35]。针对低温环境下锂枝晶析出严重的问题,Luo等人^[26]在石墨颗粒上包覆高极性 β 相聚偏氟乙烯(PVDF),与未包覆石墨相比,其高倍率充放电过程中更不容易产生锂枝晶过度生长刺穿隔膜的危害,这有利于石墨负极在高倍率或者低温环境下的安全使用。Da等人^[27]通过低温聚合反应将甲基丙烯酸甲酯(MMA)包覆在废旧石墨负极表面,形成了PMMA的人工SEI层。在连续嵌入/脱出锂离子过程中,PMMA人工包覆层能有效调节外层天然SEI沉积,从而形成稳定且均一的双层SEI结构。该双层SEI结构可以有效缓解EC基商用电解液的分解,防止天然SEI的不规律生长及严重的锂源消耗。使用这种退役石墨二次处理后的材料所制备的全电池在1 C倍率下循环500圈后容量保持率高达86.7%。Jia等人^[35]利用硫化聚丙烯腈(SPAN)在酯类电解液中的优异循环稳定性,在石墨表面原位构建稳定的富锂界面层,通过富锂层构建更大的浓度梯度来加速锂在石墨层间的扩散速率,这不仅增加了大电流密度下石墨本身的嵌锂容量,更有效解决了高倍率下的析锂难题。

2.2 材料结构和孔隙的调控

除了表面包覆和电解液对SEI界面的影响,SEI膜的形成也受到粒径^[36]、晶粒尺寸、端面缺陷占比^[37]、表面孔隙结构^[38-39]和结晶度等因素影响。例如,闻文等人^[36]参考SEI膜的生长反应模型建立了一维锂离子电池老化模型。模拟结果表明石墨颗粒粒径越大,SEI的厚度增加速度就越快,电池循环寿命显著降低。但到了循环的中后期,较大颗粒粒径的石墨具有更稳定的SEI膜,能够有效延缓界面有害副反应的发生,从而提升了电芯的循环性能。

值得注意的是,一般粒径小的石墨具有更短的离子扩散路径和更佳电子传输能力,因此其快充性能更优。同时粒径的大小也会影响石墨表面的端

面占比,同样质量条件下小颗粒的比表面更大,会存在更多的端面,相应形成的SEI膜的区域也会更大,这是由于端面具有比基面更高的活性,因此电解液的分解优先发生在端面;而缺乏端面的石墨也更容易因为形成的SEI膜不足以防止溶剂共嵌入而发生剥离。类似地,石墨表面的缺陷也会影响其SEI的形成。例如,如图3(a)、(b)所示,Zhu等^[37]利用原位电化学原子力显微镜比较了有序石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)和缺陷石墨(pseudo graphite from University of Idaho thermolyzed asphalt reaction, GUITAR)表面SEI的形成与其形貌的动态变化。HOPG的表面会有少量的纳米级端面与基面共存,缺陷石墨的表面是个相对完整的平面,没有发现端面,但其含有大量结构缺陷且均匀分布。从SEI的初始形成电位侧面分析石墨表面的电化学活性发现,缺陷石墨(1.5 V) > 有序石墨端面(1.5 V) > 有序石墨基面(0.8 V)。此外,通过XPS分析了不同电位的SEI化学组成,结果表明缺陷石墨表面的SEI没有 Li_2CO_3 组分,而LiF的相对含量比有序石墨的表面要高很多,这可能是缺陷石墨比有序石墨表面SEI稳定的最主要原因。此外,其利用理论计算对SEI形成的机理进行进一步解析,为通过设计碳材料的结构而控制固体电解质界面的功能性提供了一定参考。

Cheng等人^[38]利用KOH对石墨表面进行刻蚀处理,从而形成了大量的纳米孔,这些纳米孔隙所构建的多孔通道提供了额外的锂离子传输通道,使锂离子也可以从石墨的基面嵌入到体相中,从而有效缩短了迁移路径。蚀刻处理后的石墨负极在3 C倍率充放电下容量保持率(93%)比原始石墨(85%)高出8%,即使在6 C的倍率下其容量保持率仍能达到74%,这充分说明刻蚀产生的纳米孔隙的增加能够有效提高石墨负极的快充性能。此外,Xu等人^[39]设计合成了带有通孔的薄石墨片(PGN)和碳纳米管(CNT)构建的复合材料。其中PNG上的通孔能够缩短锂离子的传输距离,CNT可以有效防止石墨片的重新堆叠,而复合材料中的介孔和少量的微孔能够促进 Li^+ 在石墨/电解质界面的传输。因此该复合材料所制造的电芯在室温下表现出优异的倍率性能,同时低温性能也得到了显著提升。

2.3 元素掺杂

除了包覆技术外,采用元素掺杂及氧化处理等

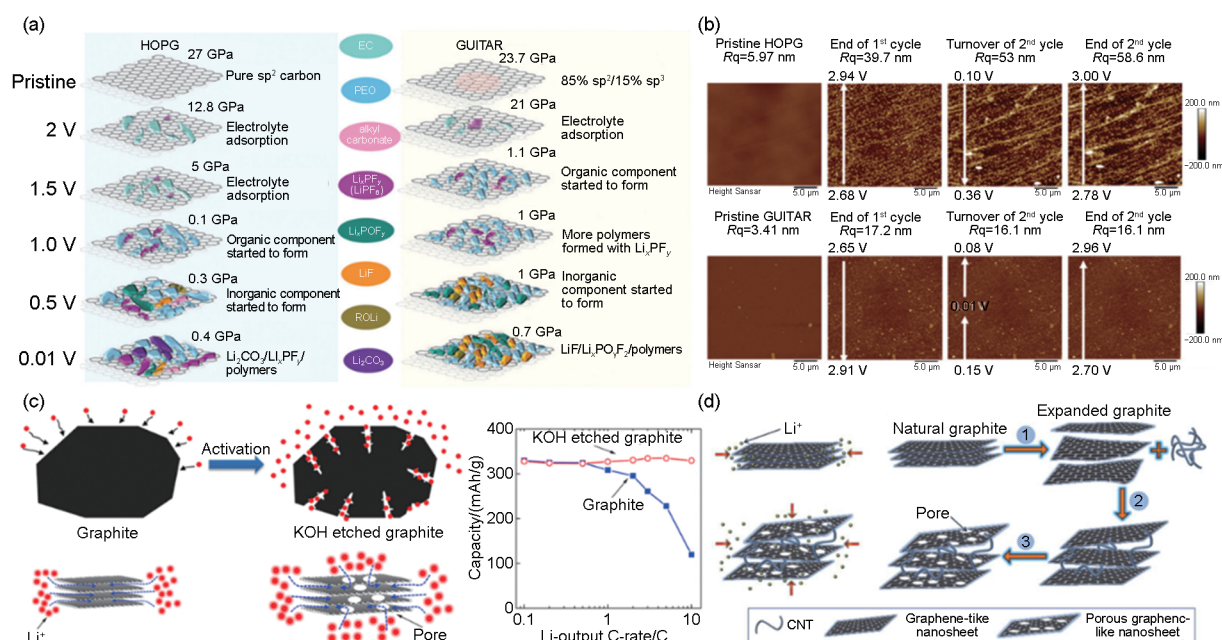


图3 (a) 不同电位下HOPG与GUITAR样品表面SEI的组分分布及力学性能示意图^[37]; (b) 不同状态下HOPG与GUITAR的原子力显微镜图^[37]; (c) KOH氧化刻蚀石墨提升倍率性能示意图及循环性能^[38]; (d) 天然石墨和多孔石墨纳米片(PGN)中锂离子插入过程的示意图及多孔石墨纳米片/碳纳米管(PGN/CNT)的制备过程^[39]

Fig. 3 (a) Scheme of the compositional distribution and mechanical property of the SEI on HOPG and GUITAR sample at different potentials^[37]; (b) AFM images (25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) of HOPG and GUITAR^[37]; (c) Schematic illustration of KOH etched graphite for improved rate capability, as well as the difference in cycling performance^[38]; (d) Schematic illustration of Li⁺ insertion process for natural graphite and porous graphite nanosheet (PGN) and the preparation process for PGN/CNT^[39]

改性方法对石墨负极材料进行化学成分的调控也是改善其SEI界面和提高快充性能的有效途径。目前，常规的掺杂元素主要为硼(B)^[40]、氮(N)^[41]、氧(O)^[42]、氟(F)^[43-45]、磷(P)^[40, 45]等，利用元素的掺杂可以有效改变石墨的微观结构和电子结构，提高电子和离子传输速率，从而调控SEI膜的结构和成分，提升其电化学综合性能。此外，表面官能团能通过影响电解液的浸润性、交换的电流密度和电位，从而影响SEI膜的形成，如石墨表面存在含氧官能团时会提高电解液的分解电压并促进SEI膜在嵌锂之前形成，这些含氧官能团能够成为电解液分解的活性位点和SEI膜的成核位置，缺乏含氧官能团则不利于电解液的分解成膜，造成石墨层的剥离。例如，使用气相/液相氧化剂对石墨进行氧化改性处理，将石墨表面的烷基基团($-\text{CH}_3$ 等)转化为酸性基团($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 基团)，这些酸性基团会诱导更稳定的SEI膜的形成，从而有效提升石墨负极的快充和循环稳定性^[42]。Kang等人^[43]通过在石墨表面原位包覆聚四氟乙烯(PTFE)，高温热处理后得到F掺杂石墨。如图4(c)

所示，PTFE衍生的表面包覆碳层中的F掺杂能够提升介孔含量，同时扩大石墨的层间距，促进锂离子的扩散，从而提升快充性能。此外，所形成的C—F键也有利于诱导形成薄且稳定的SEI膜，最终获得0.5 C下循环100圈仍保持319.3 mAh/g的比容量。Ko等人^[44]使用高温氟化工艺将氟原子修饰在片状石墨上，片状石墨比球形石墨具有更多的锂活性位点暴露的特点和氟化处理后改善的锂离子动力学，同时含F掺杂诱导形成更薄且均匀的SEI层，从而在提升倍率性能的同时有效抑制锂沉积和枝晶的生长。

Park等人^[40]通过 H_3PO_4 和 H_3BO_3 在高温下的热分解，成功在天然石墨表面掺杂P、B原子并与碳直接键合从而形成C—P和C—B键，这诱导形成了更稳定的SEI，因此提高了其热稳定性和快充性能。除此之外，有研究者通过使用六氟磷酸铵(NH_4PF_6)处理石墨也能够天然石墨表面引入磷，在稳定SEI膜的同时显著提高了其电化学性能^[45]。

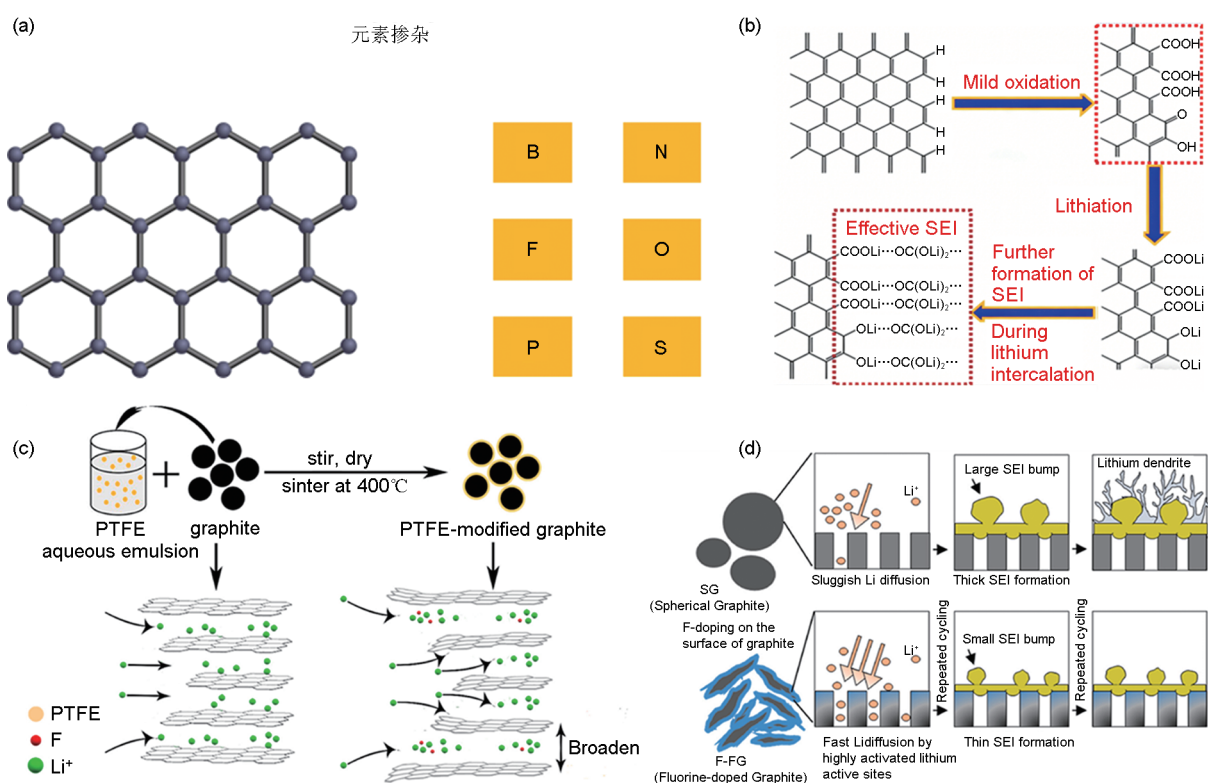


图4 (a) 目前常见的石墨掺杂元素种类; (b) 石墨氧化改性及SEI影响的示意图^[42]; (c) 原始石墨和PTFE改性石墨的合成示意图^[43]; (d) SG表面和F-FG表面的SEI形成及其形貌演变的示意图^[44]

Fig. 4 (a) Commonly doped elements in graphite at present; (b) Schematic illustration of the oxidative modification of graphite and its influence on SEI^[42]; (c) Schematic illustration for the pristine and PTFE-modified graphite^[43]; (d) Schematic representation of SEI formation and its morphological change on the surface of SG and F-FG^[44]

3 电解液调控(锂盐、溶剂、添加剂、浓度)

众所周知, SEI膜主要由电解液中各类锂盐、溶剂和添加剂等组分还原分解形成的, 因此电解液的组分对形成稳定的SEI是至关重要的^[6, 46]。其中溶剂极性/供体数(DN)是影响SEI溶解最核心的因素。近年来兴起的“弱溶剂化电解液”策略, 其核心理念就是通过使用低DN溶剂(或混合溶剂)来稳定SEI膜, 减少其溶解的损失。例如, Tian等人^[47]通过选择低DN溶剂有选择性地溶解SEI中低分子量聚合物和有机锂盐组分, 保留有较高弹性形变的氟化锂和聚碳酸酯等组分, 从而构筑高韧性的SEI膜。此外, Wang等^[48]开发了一种弱溶剂化醚类电解液(LMFE), 通过调控Li⁺溶剂化结构, 抑制溶剂共嵌入, 促进阴离子优先分解形成富含LiF、Li₃N的无机组分主导SEI, 同时消除了传统醚类电解液中溶剂嵌入石墨层间的问题。除了对SEI膜的

化学组成有影响外, 溶剂对SEI膜的形成电位也有影响。通常来说, 常规溶剂在碳基负极材料界面的还原电位由大到小依次为链状醚、环状醚、开链碳酸酯、普通酯、环状碳酸酯。此外, 同类溶剂的分子结构中烷基基团的体积越大, 其氧原子上的电子云密度越高, 氧原子的分子活性越小, 这也使得其结构越稳定。

值得注意的是, 溶剂的介电常数也是影响电解液中离子对的解离和溶解的关键参数之一。高介电常数溶剂(如EC约为89.6)更利于离子溶解, 加速SEI的溶解。例如, 曹余良等人^[49]通过采用四亚甲基砜(TMS)为主溶剂, 可以有效抑制丙烯碳酸酯(PC)衍生SEI的溶解, 从而显著增强了SEI界面的稳定性, 进而提升了电芯的循环稳定性。值得注意的是, SEI的晶粒尺寸和电解质的溶剂化结构也能影响锂离子在SEI上的传输, 并控制快充过程中溶剂化锂离子的脱溶剂化动力学。Song等人^[50]用弱溶剂化的腈基溶剂代替强溶剂化效应的碳酸亚

乙酯（EC）溶剂来控制脱溶剂化动力学。通过改变电解质中的溶剂化结构，可以实现SEI小晶粒尺寸的演化，从而为锂离子供应提供更多的传输路径。此外，内阻较小的SEI成分和低黏度的isoBN溶剂也有益于锂离子的扩散动力学，从而提升快充性能。

通常，电解质中的锂盐承担着传导锂离子、维持电池充放电功能的核心职责。其种类和浓度能直接影响锂离子迁移速率、SEI膜组成和稳定性，进而影响电芯倍率和循环寿命。在常规的酯类电解液

中（碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯），不同锂盐电解液的电导率由大到小依次为LiFSI、LiPF₆、LiTFSI、LiClO₄、LiBF₄，其中LiFSI具有最高的电导率且其含氟量较低，因此被视作最有潜力替代LiPF₆的锂盐，尤其是在快充领域。此外，不同锂盐间的协同效应也能提升石墨的快充性能。例如，在LiPF₆基电解液中添加少量的双草酸硼酸锂（LiBOB），可以产生大量的含硼聚合物诱导更为稳定SEI膜的形成，从而提升石墨负极的快充性能和循环稳定性^[51-53]。

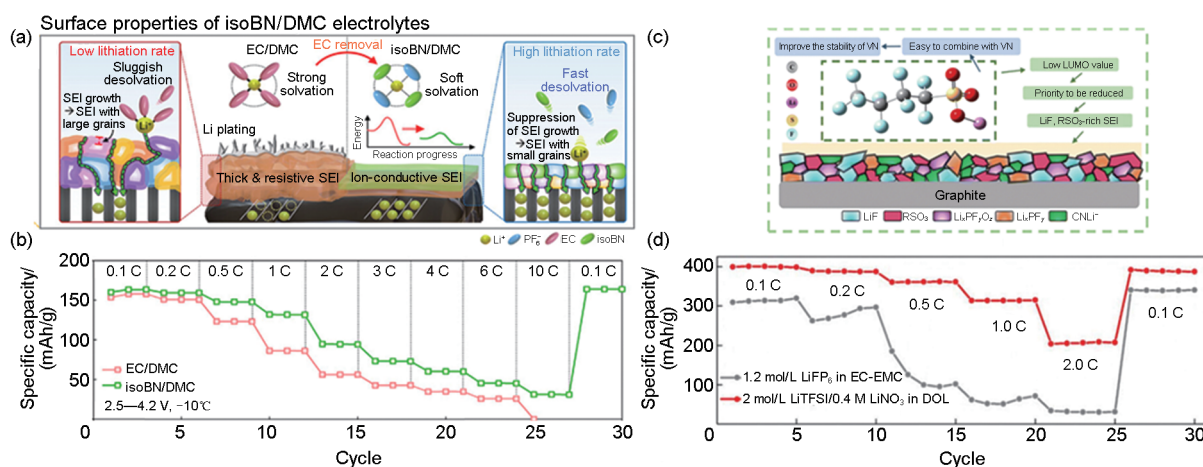


图5 (a) 弱溶剂化的isoBN溶剂在快充锂电中的作用示意图^[50]；(b) 采用EC/DMC与isoBN/DMC电解液的NCM811/石墨全电池的倍率性能^[50]；(c) 引入NFSALi后电化学性能提升机理的示意图^[54]；(d) 石墨负极在1.2 mol/L LiPF₆/EC-EMC电解液与2 mol/L LiTFSI/0.4 mol/L LiNO₃/DOL电解液中的倍率性能^[55]

Fig. 5 (a) Impact of isoBN-based electrolytes on fast charging performance of battery^[50], (b) Rate performance of NCM811/Gr full cells with EC/DMC and isoBN/DMC^[50], (c) Schematic illustration of the electrochemical performance enhancement of the incorporation of NFSALi^[54]; (e) Rate performance of graphite electrode in 1.2 mol/L LiPF₆ in EC-EMC electrolyte and 2 mol/L LiTFSI/0.4 mol/L LiNO₃ in DOL electrolyte^[55]

虽然添加剂在电解液成分中仅占2%~5%，但至关重要。它们通过与电极表面发生特定反应，达到稳定SEI界面、缓解电解液分解、改善SEI膜离子电导率、降低界面内阻等作用来改善石墨的倍率及循环。常见的添加剂主要有：氟代碳酸乙烯酯（FEC）、亚硫酸乙烯酯（VC）、碳酸亚乙烯酯（VEC）、丙烯磺酸酐（PS）、硫酸二乙酯（DTD）等。添加少量FEC，能够降低去溶剂化能垒并诱导形成富含LiF的SEI膜，加快锂离子在SEI膜中的输运动力学，从而提升石墨负极的倍率性能。赵岩等人^[56]研究了FEC与VC在锂离子电池石墨负极的界面行为差异发现：VC在0.77 V还原形成富含有机物的SEI，可显著降低石墨界面的阻抗，但其与锂金属的相容性较差会导致电池总阻抗增加。而

FEC在1 V电压下还原，在石墨表面形成富含LiF的SEI，虽然使得石墨界面阻抗增加，但会显著优化锂金属对电极的稳定性。

除此之外，部分的功能性电解液添加剂通过改变溶剂化结构来避免溶剂化分子共嵌入到石墨中。武汉大学艾新平教授团队^[57]通过引入吸附六氟苯（HFB）分子层来削弱Li⁺-PC配位强度并促进界面去溶剂化过程，使得本质上不兼容的碳酸丙烯酯（PC）基电解质变得与石墨阳极完全兼容。Wang等人^[54]发现在VN基电解液中引入1% NFSALi（九氟-1-丁烷磺酸锂）后，其诱导衍生的薄、富氟和含硫的SEI能够有效抑制正丁腈溶剂在高倍率循环和宽温操作（-40~55℃）期间的分解，增强SEI的界面稳定性并改善界面的离子传输动力学，从而显

著提升电池的高倍率、循环性能与宽温域适应性。

除了溶剂和添加剂, 锂盐浓度也对石墨的稳定起着关键作用^[55, 58-59]。通过增加电解液中锂盐的浓度, 电解液中的溶剂化结构部分被接触离子对和聚集体取代, 阴离子的高浓度导致阴离子优先被还原形成以无机成分为主的SEI膜, 可以极大地改善石墨负极的电化学性能。Yu等^[65]研究发现通过高浓度长链锂盐形成规则的阴离子纳米网状结构, 该结构能够限制溶剂分子与石墨的相互作用, 从而抑制溶剂分子共嵌导致的石墨负极失效。这些理解对于提高石墨在有机溶剂中的稳定性, 从而为锂离子电池解锁更多电解液选择, 实现更好的快充/低温性能提供了理论基础。

4 化成工艺

通常, SEI膜的形成主要在电芯的化成工艺阶段。而化成工艺中影响SEI的因素主要包括化成温度^[60-62]、化成电压^[62]、电流密度^[63-64]等, 其中的化成电压主要影响不同溶剂和锂盐的分解及形成SEI膜的反应路径, 而化成温度和电流密度会影响成膜反应的速率和结构。化成参数波动易造成批次间SEI膜厚薄不均、成膜完整性差异拉大, 进而引发电芯首次库仑效率、初始容量及内阻出现明显分化; 同时会加剧单体间嵌脱锂动力学差异, 放大循环过程中的容量衰减、电压平台偏移与自放电离散性。稳

定且标准化的化成参数能够统一负极界面演化行为, 抑制批次与单体间性能偏差, 是保障动力电池量产良率、循环一致性及批次稳定性的关键工艺控制点。通常在不同的充电电压下, 电解液发生的分解反应各不相同, 当负极在1.0 V (vs. Li⁺/Li) 以上时只有锂盐会分解产生少量LiF, 而溶剂或添加剂分子在0.8 V以下才开始还原分解。Rodrigues等^[61]研究发现使用离子液体电解液并将化成温度提高到90℃时, 会使得石墨表面形成的SEI膜更厚, 热稳定性更好, 但是倍率性能会下降。

如图6(a)所示, 温度升高导致Li⁺的初级溶剂化结构中Li⁺-阴离子相互作用增强, Li⁺-溶剂相互作用减弱。随着温度的升高, 容易产生以阴离子为主的溶剂化鞘和相应的富无机SEI。然而, 在高温下更多的溶剂倾向于被还原, 导致界面中有机物质明显增加。在温度响应的溶剂化结构和热还原的协同作用下, 在25℃下形成的SEI作为一种稳定的富LiF无机膜, 具有中等厚度和低的能垒, 有利于Li⁺的扩散^[60]。类似地, 最近研究者提出了温度-电位耦合化成(TPCF)工艺, 利用80℃高温和2.28 V (vs. Li⁺/Li) 的协同条件, 驱动LiPF₆特异性分解, 在石墨表面原位构筑富LiF晶界的梯度SEI (无机内层+有机外层), 显著降低了锂离子的去溶剂化与界面传输能垒, 从而实现石墨/铁锂全电池的6 C快充稳定循环, 3300次循环后容量保持率80%^[62]。

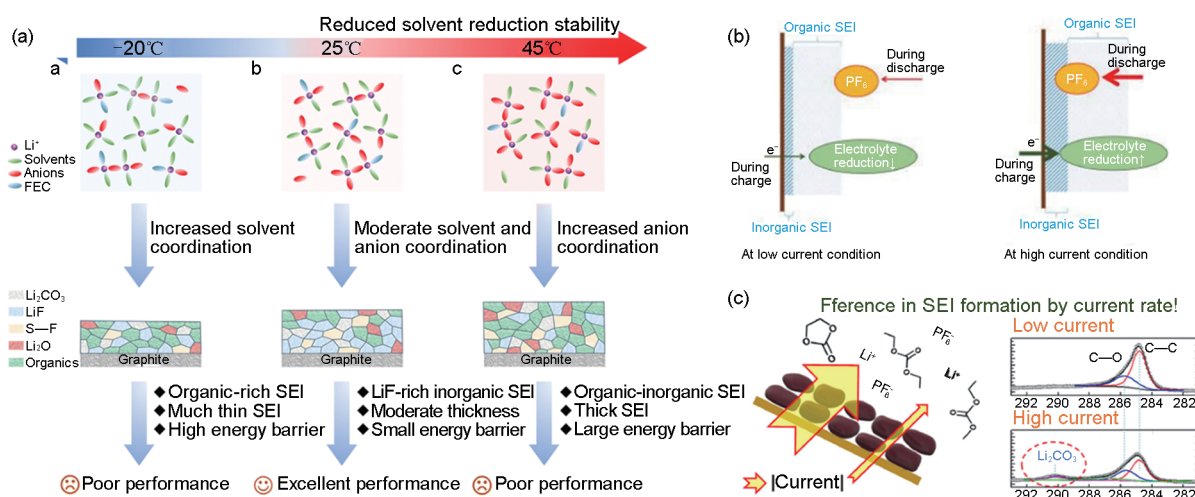


图6 (a) 温度影响Gr负极溶剂化结构、形成的SEI和电化学性能的示意图^[60]; (b) (c) 在低、高电流倍率条件SEI的形成示意图^[63]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the effects of the temperatures on the solvation structures, the as-formed SEIs and the electrochemical performance of the Gr anodes^[60]; (b) (c) Schematic illustration of the difference in SEI formation by current rate^[63]

此外，不同的电流倍率也会改变石墨负极上SEI的组成和电化学性能，如图6(b)~(c)描绘了在低、高电流密度下电解液的分解和带电物种的运输原理图。在SEI层的外表面发现了各种有机和无机物种和锂盐成分，其中在高的电流条件下发现了离子电导率较高的 Li_2CO_3 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 和 Li_2O ^[63]。在高电流密度下可以诱导形成有利于锂离子扩散的SEI纳米结构（薄且小的SEI无机组分尺寸和堆叠密度），减小无机物尺寸（约4.4 nm），并增加堆叠（33%），从而提高石墨的倍率性能^[64]。值得注意的是，Li等^[65]首次利用反射模式原位光学显微镜，通过SEI诱导的折射率匹配效应，实现了石墨负极SEI成核与生长的实时可视化。通过直接观测到SEI生长的横向不均匀性与异步性，验证了“边缘优先、基面滞后”的成核机制。这颠覆了“低电流利于形成均匀SEI”的传统认知：高电流化成可同步SEI成核、减少局部过厚，形成更致密、无机组分占比更高的界面，同时将化成时间缩短为原来的1/10。

5 结 论

近年来，针对石墨负极与电解液的界面研究取得了显著的突破，极大地推动了锂离子电池性能的提升。但要实现下一代高性能、安全、长寿命电池的目标，仍需在石墨负极和电解液界面的均匀性、稳定性、兼容性等方面不断创新。而石墨负极与电解液的界面极大程度上受到石墨表界面的结构、成分以及电解液组成的影响。基于此，本文系统地综述了目前石墨与电解液界面所面临的挑战，并从石墨表界面和电解液的优化调控这两方面综述了对应的优化策略。

其中，对于石墨表界面的结构和成分的调控主要通过以下几个方面进行。①表面包覆（无定形碳、金属及非金属化合物、有机物等）：其主要作用是提供功能性的界面，例如通过包覆减少石墨表面的缺陷和比表面积，减少界面副反应的发生；防止溶剂分子的共嵌入而导致石墨剥离和粉化；提高了锂离子在界面的迁移速率；抑制石墨电极表面的镀锂，提高其安全性能；诱导稳定的SEI形成等。此外，也会对石墨的体积膨胀起到一定的制约和缓冲作用，从而达到增加循环的稳定性的效果。②体相结构和孔隙调控：除了表面包覆和电解液对SEI界面的影响，SEI膜的形成还受到石墨的粒径、晶

粒尺寸、端基面比、孔结构和结晶度等的影响。颗粒粒径越大，SEI膜厚度增加速度越快；电解液在端面优先发生分解，缺乏端面的石墨更容易因为形成的SEI膜不足以防止溶剂共嵌入而发生剥离。③元素掺杂：利用杂元素的掺杂改变石墨表面的局域电子结构，提高电子和离子传输速率，调控SEI膜的结构和成分，从而提升其循环稳定性和快充能力。

电解液的优化则主要通过优化锂盐的种类和浓度、主溶剂和添加剂的种类等进行锂离子溶剂化结构的调控，促进稳定且快速传导离子界面的形成。全面提升石墨的快充、长循环和宽温域性能。除此之外，也有通过化成工艺的调控电压、电流和压力等手段来改善SEI的结构和成分，从而提升石墨电芯循环和倍率性能。

总体而言，石墨与电解液界面作为影响锂离子电池性能的关键环节，其基础研究和工程应用已取得丰硕成果。但当前SEI膜研究多依赖非原位表征技术，难以捕捉其在充放电过程中的动态演化、界面应力传递及失效过程。未来应突破非原位表征的局限性，重点发展原子级-纳米级-电极级多尺度多模态原位表征技术。例如，高时间分辨率原位透射电子显微镜（*in-situ* TEM）追踪SEI膜成核、生长与重构的原子级过程；原位原子力显微镜（*in-situ* AFM）定量表征SEI膜的机械强度、黏弹性与界面应力分布；原位拉曼光谱/同步辐射X射线衍射联用技术，可同时获取SEI膜的化学组分与晶体结构演变信息。尤其要攻克全电池真实工况下的原位表征瓶颈，揭示快充、低温及长循环条件下的界面失效机制。

此外，实验室阶段的界面改性技术（如原子层沉积ALD、化学气相沉积CVD）虽能精确控制包覆层厚度与组分，但存在设备投资大、生产效率低、难以规模化等问题。未来工业化界面改性工艺应朝着连续化、低成本、绿色环保方向发展：开发连续式气相沉积与喷雾热解包覆技术，实现石墨颗粒的均匀、高速包覆；研究干法表面改性技术（如等离子体处理、机械化学改性），避免溶剂使用与后续干燥过程，降低能耗与碳排放；建立界面改性工艺-化成工艺协同优化体系，通过调控包覆层的孔隙率、官能团种类与含量，引导化成过程中SEI膜的定向生长，实现界面性能的精准调控。同时，

开发在线质量检测技术,对改性石墨的表面形貌、包覆层厚度及均匀性进行实时监控,保障量产批次的一致性,为高能量密度、长循环寿命动力电池的产业化提供支撑。

最后,面对复杂多变的工艺需求和极端工况的挑战,未来需要跨学科整合多方面的创新,持续推动界面材料与体系的优化升级。通过理论-实验-模拟的密切结合,以及智能化和信息化技术的赋能,界面研究将在下一代高性能、安全、长寿命的锂离子电池开发中发挥更加关键的作用,为全球能源转型和可持续发展目标提供坚实支撑。展望未来,石墨负极材料在未来相当长的一段时间内仍将是锂离子电池的主流负极材料。通过材料结构创新(高石墨化度、低膨胀、高离子扩散、掺硅/硬炭等)、界面工程优化(包覆、人造SEI、固态)及制备工艺(绿色低碳与回收再利用)升级,石墨负极材料的性能将得到进一步提升,能够满足下一代动力电池对能量密度、快充能力及循环寿命的要求。

参考文献

- [1] BHATTACHARYYA S, ROY S, LIN X D, et al. Graphite: The new critical mineral[J]. *Nature Reviews Materials*, 2026, 11(1): 65-78. DOI:10.1038/s41578-025-00848-5.
- [2] DONG Y, LIU C, RUI M X, et al. Review on graphite anodes for fast-charging lithium-ion batteries: Mechanism, modification and characterizations[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(45): 2506190. DOI:10.1002/adfm.202506190.
- [3] CHEN S, LIU C, FENG R C, et al. Natural graphite anode for advanced lithium-ion batteries: Challenges, Progress, and Perspectives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503: 158116. DOI:10.1016/j.cej.2024.158116.
- [4] ZHAO D H, DING M F, TAO M M, et al. Advanced interfacial engineering of graphite anodes for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2026, 22(4): e12150. DOI: 10.1002/smll.202512150.
- [5] SHU W L, ZENG Z Q, QIN M S, et al. Perspective on fast-charging lithium-ion batteries: Mechanism, detection, and suppression of graphite anode lithium plating[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 81: 104479. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104479.
- [6] YIN Y, DONG X L. Electrolyte engineering and material modification for graphite-based lithium-ion batteries operated at low temperature[J]. *Interdisciplinary Materials*, 2023, 2(4): 569-588. DOI:10.1002/idm.2.12105.
- [7] 邢宝林, 鲍倜傲, 李旭升, 等. 锂离子电池用石墨类负极材料结构调控与表面改性的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(15): 15063-15068. DOI:10.11896/cldb.19080114.
- [8] XING B L, BAO T A, LI X S, et al. Research progress on structure regulation and surface modification of graphite anode materials for lithium ion batteries[J]. *Materials Review*, 2020, 34(15): 15063-15068. DOI:10.11896/cldb.19080114.
- [8] YAO Y X, YAN C, ZHANG Q. Emerging interfacial chemistry of graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(93): 14570-14584. DOI: 10.1039/d0cc05084a.
- [9] CAO B, DU M J, GUO Z R, et al. The future of carbon anodes for lithium-ion batteries: The rational regulation of graphite interphase [J]. *Carbon Future*, 2024, 1(3): 9200017. DOI: 10.26599/cf.2024.9200017.
- [10] WANG X C, CHEN Z H, LIU S Y, et al. Anode interphase design for fast-charging lithium-based rechargeable batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, 18(6): 2648-2667. DOI:10.1039/d4ee06107a.
- [11] YAN C, XU R, XIAO Y, et al. Toward critical electrode/electrolyte interfaces in rechargeable batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(23): 1909887. DOI:10.1002/adfm.201909887.
- [12] FERRERO G A, AVALL G, JANSEN K, et al. Solvent co-intercalation reactions for batteries and beyond[J]. *Chemical Reviews*, 2025, 125(6): 3401-3439. DOI: 10.1021/acs.chemrev.4c00805.
- [13] XIAO Z H, ZHENG F Z, WANG Z A, et al. Regulating hard carbon microstructures on graphite anode toward splendid lithium-ion storage performance below 0.5 V[J]. *Energy Storage Materials*, 2026, 84: 104777. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104777.
- [14] YUE J X, ZHU Y M, WEN X L, et al. High softening point isotropic coating pitch prepared by oxidative co-polymerization for enhanced electrochemical performance of graphite anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(39): e74634. DOI: 10.1002/adfm.74634.
- [15] ROBINSON B, YANG J, TAN R, et al. Rethinking the roles of graphite and graphene in lithium-ion batteries from environmental and industrial perspectives[J]. *Carbon Energy*, 2026, 8(1): e70099. DOI:10.1002/cey.2.70099.
- [16] SHENG Y L, YUE X Y, et al. Heterojunction-coated graphite anode enables fast charging via built-in electric field-regulated interfacial Li-ion transport[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(10): 5075-5083. DOI:10.1021/acsenerylett.5c02653.
- [17] SUH J H, SHIN H R, KIM T, et al. Mitigating the fast-charging limitations of graphite anodes via g-C₃N₄ surface engineering[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 82: 104596. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104596.
- [18] SUH J H, HAN S A, YANG S Y, et al. Toward fast-charging and dendritic-free Li growth on natural graphite through intercalation/conversion on MoS₂ nanosheets[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(7): 2414117. DOI:10.1002/adma.202414117.
- [19] NIU M, DONG L W, YUE J P, et al. A fast-charge graphite anode with a Li-ion-conductive, electron/solvent-repelling interface[J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 136(21): e202318663. DOI:10.1002/ange.202318663.
- [20] DONG Y, WU F, CHEN T R, et al. Hierarchically conformal Li⁺/

- electron conductive and mechanically robust interface enabling natural graphite anodes for fast-charging and long-cycling operation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(34): 2500978. DOI:10.1002/aenm.202500978.
- [21] WANG C N, XIE Y S, HUANG Y S, et al. Li_3PO_4 -enriched SEI on graphite anode boosts Li^+ de-solvation enabling fast-charging and low-temperature lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(21): e202402301. DOI: 10.1002/anie.202402301.
- [22] NAGENDRA K, NIKGOFTAR K, MADIKERE RAGHUNATHA REDDY A K, et al. Challenges and issues in using coated and uncoated graphitic anodes in lithium-ion batteries[J]. *Batteries*, 2026, 12(5): 154. DOI:10.3390/batteries12050154.
- [23] TU S B, ZHANG B, ZHANG Y, et al. Fast-charging capability of graphite-based lithium-ion batteries enabled by Li_3P -based crystalline solid-electrolyte interphase[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(12): 1365-1374. DOI:10.1038/s41560-023-01387-5.
- [24] SABAGHI D, WANG Z Y, BHAKURIYAL P, et al. Ultrathin positively charged electrode skin for durable anion-intercalation battery chemistries[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 760. DOI: 10.1038/s41467-023-36384-5.
- [25] LI F S, WU Y S, CHOU J, et al. A mechanically robust and highly ion-conductive polymer-blend coating for high-power and long-life lithium-ion battery anodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 130-137. DOI:10.1002/adma.201403880.
- [26] LUO J, WU C G, SU L Y, et al. A proof-of-concept graphite anode with a lithium dendrite suppressing polymer coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 406: 63-69. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.002.
- [27] DA H R, PAN S S, LI J, et al. Greatly recovered electrochemical performances of regenerated graphite anode enabled by an artificial PMMA solid electrolyte interphase layer[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 457-467. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.01.038.
- [28] 王灿, 马盼, 祝国梁, 等. 丙烯酸锂包覆天然石墨对其电化学性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1706-1714. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0556.
- WANG C, MA P, ZHU G L, et al. Effect of lithium acrylic-coated nature graphite on its electrochemical properties[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(6): 1706-1714. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0556.
- [29] CHEN K H, GOEL V, NAMKOONG M J, et al. Enabling 6C fast charging of Li-ion batteries with graphite/hard carbon hybrid anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(5): 2003336. DOI:10.1002/aenm.202003336.
- [30] HAN Y J, KIM J, YEO J S, et al. Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: Effects of composition and softening points of coal tar pitch[J]. *Carbon*, 2015, 94: 432-438. DOI:10.1016/j.carbon.2015.07.030.
- [31] 刘澜涛, 殷松鹤, 刘子帅, 等. 液相包覆人造石墨负极材料的结构和性能研究[J]. *炭素技术*, 2025, 44(6): 111-115. DOI:10.14078/j.cnki.1001-3741.2025.06.016.
- LIU L T, YIN S H, LIU Z S, et al. Study on the structure and properties of liquid phase coated artificial graphite anode material[J]. *Carbon Techniques*, 2025, 44(6): 111-115. DOI: 10.14078/j.cnki.1001-3741.2025.06.016.
- [32] HUANG Y S, WANG C N, LV H F, et al. Bifunctional interphase promotes Li^+ de-solvation and transportation enabling fast-charging graphite anode at low temperature[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(13): 2308675. DOI:10.1002/adma.202308675.
- [33] WEI H M, LIU X L, PAN H H, et al. Interface modification resolves the fast-charging-thermal stability dilemma of graphite anodes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2026, 311: 113238. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.113238.
- [34] HUANG Z K, CUI C H, et al. Synergistic pore architecture and surface lithiation enable Li_3PO_4 -dominated interphases for ultrahigh-rate graphite anodes[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(44): 38583-38593. DOI:10.1021/acsnano.5c13044.
- [35] JIA A, GAO W J, WANG J, et al. Suppressed lithium plating in graphite anodes enabled by tailoring the interfacial lithium concentration[J]. *Joule*, 2026, 10(3): 102278. DOI:10.1016/j.joule.2025.102278.
- [36] 闻文, 王慧艳, 周静红, 等. 石墨负极颗粒对锂离子电池容量衰减及SEI膜生长影响的模拟研究[J]. *化工学报*, 2024, 75(1): 366-376. DOI:10.11949/0438-1157.20230659.
- WEN W, WANG H Y, ZHOU J H, et al. Simulation study on the impact of graphite anode particles on lithium-ion battery capacity fading and SEI film growth[J]. *CIESC Journal*, 2024, 75(1): 366-376. DOI:10.11949/0438-1157.20230659.
- [37] ZHU H Y, RUSSELL J A, FANG Z T, et al. A comparison of solid electrolyte interphase formation and evolution on highly oriented pyrolytic and disordered graphite negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2021, 17(52): 2105292. DOI: 10.1002/smll.202105292.
- [38] CHENG Q, YUGE R, NAKAHARA K, et al. KOH etched graphite for fast chargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 258-263. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.036.
- [39] XU J, WANG X D, HU B Q, et al. Oriented-etched graphite for low-temperature lithium-ion batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(4): e202200499. DOI:10.1002/batt.202200499.
- [40] PARK M S, LEE J, LEE J W, et al. Tuning the surface chemistry of natural graphite anode by H_3PO_4 and H_3BO_3 treatments for improving electrochemical and thermal properties[J]. *Carbon*, 2013, 62: 278-287. DOI:10.1016/j.carbon.2013.05.065.
- [41] LIU Y H, YANG S, GUO H R, et al. Low LUMO energy carbon molecular interface to suppress electrolyte decomposition for fast charging natural graphite anode[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 73: 103806. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103806.
- [42] FU L J, LIU H, LI C, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(2): 113-128. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.019.
- [43] KANG S X, LUN H, QI Y X, et al. Boosted electrochemical

- performance of graphite anode enabled by polytetrafluoroethylene-derived F-doping[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 261: 124214. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.124214.
- [44] KO M, JAYASUBRAMANIYAN S, KIM S, et al. Surface fluorinated graphite suppressing the lithium dendrite formation for fast chargeable lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2024, 219: 118808. DOI:10.1016/j.carbon.2024.118808.
- [45] PARK M S, KIM J H, JO Y N, et al. Incorporation of phosphorus into the surface of natural graphite anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(44): 17960. DOI:10.1039/c1jm13158c.
- [46] WANG D, KATAYAMA Y, VON HOLTUM B, et al. Revealing the lithium solid electrolyte interphase in liquid electrolytes *via in situ* Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Cell Press Blue*, 2026, 1(1): 100002. DOI:10.1016/j.cpbblue.2025.100002.
- [47] TIAN Y F, TAN S J, YANG C P, et al. Tailoring chemical composition of solid electrolyte interphase by selective dissolution for long-life micron-sized silicon anode[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 7247. DOI:10.1038/s41467-023-43093-6.
- [48] WANG Z W, GU X W, ZHU J C, et al. Weakly-solvated and co-intercalation-free ether-based electrolytes enhance the low-temperature and fast-charging performance of LiFePO_4 /graphite batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(1): e21171. DOI:10.1002/anie.202521171.
- [49] YAN X N, CHEN K A, CHEN H, et al. PC-derived SEI film to stabilize graphite|electrolyte interface in sulfone-based electrolyte for advanced lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, 15(22): 2404992. DOI:10.1002/aenm.202404992.
- [50] SONG C, HAN S H, CHOI Y, et al. Geometric design of interface structures and electrolyte solvation chemistry for fast charging lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(19): 2418773. DOI:10.1002/adma.202418773.
- [51] SHEN C Y, GUAN D C, LIU W C, et al. Synergistic solvent design for fluorine-free electrolytes in high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(38): 2503713. DOI:10.1002/adfm.202503713.
- [52] LI S Y, ZHANG Y L, WU S M, et al. Synchronized achieving amount reduction and efficiency increase of lithium salt-type additive by alternating current pulse discharge technology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 150095. DOI:10.1016/j.cej.2024.150095.
- [53] KARANTH P, WEIJERS M, LAVRINENKO A K, et al. Designing fluorine-free electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(50): 46008-46022. DOI:10.1021/jacs.5c12584.
- [54] WANG Z M, HE Z Y, WANG Z S, et al. Engineering the solid electrolyte interphase for enhancing high-rate cycling and temperature adaptability of lithium-ion batteries[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(8): 3571-3579. DOI:10.1039/d4sc07916g.
- [55] YU Y K, XU J Y, DUANMU K, et al. Stabilizing graphite anode in electrolytes with nanoscale anion networking for high-rate lithium storage[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(10): 5002-5011. DOI: 10.1021/acsenergylett.4c02011.
- [56] 赵岩, 刘浩, 易宗琳, 等. FEC与VC在锂离子电池石墨负极界面行为研究[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(9): 3249-3258. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0217.
- ZHAO Y, LIU H, YI Z L, et al. Interfacial behavior of FEC and VC at graphite anode of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(9): 3249-3258. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0217.
- [57] YANG M, CHEN K A, LI H, et al. Molecular adsorption-induced interfacial solvation regulation to stabilize graphite anode in ethylene carbonate-free electrolytes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(47): 2306828. DOI:10.1002/adfm.202306828.
- [58] YOON T, CHAPMAN N, SEO D M, et al. Lithium salt effects on silicon electrode performance and solid electrolyte interphase (SEI) structure, role of solution structure on SEI formation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): A2082-A2088. DOI:10.1149/2.1421709jes.
- [59] JEONG S K, INABA M, IRIYAMA Y, et al. Electrochemical intercalation of lithium ion within graphite from propylene carbonate solutions[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6(1): A13. DOI:10.1149/1.1526781.
- [60] MO Y B, LIU G P, CHEN J W, et al. Unraveling the temperature-responsive solvation structure and interfacial chemistry for graphite anodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(1): 227-237. DOI:10.1039/d3ee03176d.
- [61] RODRIGUES M F, SAYED F N, GULLAPALLI H, et al. High-temperature solid electrolyte interphases (SEI) in graphite electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 381: 107-115. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.01.070.
- [62] WANG Z Y, HAO W, DUAN T, et al. Temperature-potential coupled regulation of LiPF_6 decomposition to construct LiF grain boundary-rich interphase on graphite anode for fast-charging Li-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 65(10): e25822. DOI:10.1002/anie.202525822.
- [63] OH S M, SONG J J, LEE S, et al. Effect of current rate on the formation of the solid electrolyte interphase layer at the graphite anode in lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 397: 139269. DOI:10.1016/j.electacta.2021.139269.
- [64] ZHONG C, et al. Rapidly-formed interphase facilitating fast-charging lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10(9): 4627-4635. DOI:10.1021/acsenergylett.5c02398.
- [65] LI W L, SUN T X, SHAH S R, et al. Direct optical observation of solid electrolyte interphase formation dynamics in lithium-ion batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2026, 123(10): e2531794123. DOI: 10.1073/pnas.2531794123.