



FEC 添加剂提升预锂化石墨负极的循环稳定性

孙文轩¹, 刘钰昭¹, 董鹏远¹, 吕少茵¹, 陈 柱¹, 邓啟熙¹, 李明飞¹, 饶睦敏¹,
廖友好², 李伟善²

(¹广东能源集团科学技术研究院有限公司, 广东 广州 510000; ²华南师范大学化学学院,
广东 广州 510006)

摘 要: 以商业化石墨为负极的锂离子电池 (LIBs) 的能量密度与循环稳定性仍有提升空间。石墨本体预锂化及电解液添加剂改善界面是突破石墨基 LIBs 性能瓶颈的最有效策略。本工作采用氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 电解液成膜添加剂, 通过界面动力学调控改善预锂化石墨负极的电化学性能。预锂化石墨/Li 半电池中, 使用基础电解液体系在 0.2 C 倍率经 300 次循环后容量保持率为 43.0% (未预锂化电池仅为 27.9%)。在电解液中添加 1% FEC 后, 电池在循环 600 次后容量几乎没有衰减。在 25℃ 转至 0℃ 低温时, 电池容量降幅从 39.5% (不含添加剂) 减少至 15.7%。石墨||LiFePO₄ 全电池中, 未预锂化石墨添加 1% FEC 后, 0.5 C 循环 200 次容量保持率从 71.6% 提升至 73.7%, 而预锂化石墨添加 1% FEC 后, 容量保持率从 94.2% 提升至 97.1%。实验结果证实了 FEC 添加剂协同负极补锂作用可以显著提升电池的循环稳定性。因此, FEC 诱导预锂化石墨负极表面形成高性能 SEI 膜, 改善了石墨 LIBs 在常温和低温环境下的电化学性能, 为极端环境下高能量密度 LIBs 的应用提供了可行的解决方案和理论支撑。

关键词: 锂离子电池; 预锂化石墨; 氟代碳酸乙烯酯; 成膜添加剂; 固体电解质界面膜

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0391

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3489-08

Enhanced cycling stability of prelithiated graphite anodes by FEC additive

SUN Wenxuan¹, LIU Yuzhao¹, DONG Pengyuan¹, LYU Shaoyin¹, CHEN Zhu¹, DENG Qixi¹,
LI Mingfei¹, RAO Mumin¹, LIAO Youhao², LI Weishan²

(¹Guangdong Energy Group Science and Technology Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510000,
Guangdong, China; ²School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, Guangdong,
China)

Abstract: The energy density and cycling stability of commercial graphite anode-based lithium-ion batteries (LIBs) still have considerable potential for improvement. Prelithiation of graphite and the incorporation of electrolyte additives to enhance interfacial stability are among the most effective strategies for overcoming the performance limitations of graphite-based LIBs. Herein, fluoroethylene carbonate (FEC) is employed as a film-forming electrolyte additive to improve the electrochemical performance of prelithiated graphite anodes by

收稿日期: 2026-05-08; 修改稿日期: 2026-07-05.

第一作者: 孙文轩 (1993—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为电化学储能, E-mail: sunwenxuan@geg.com.cn; 通信作者: 刘钰昭, 博士, 工程师, 研究方向为储能与新能源技术, E-mail: liuyuzhao@geg.com.cn; 廖友好, 副研究员, 研究方向为动力与储能电池材料, E-mail: liaoyh@scnu.edu.cn.

引用本文: 孙文轩, 刘钰昭, 董鹏远, 等. FEC 添加剂提升预锂化石墨负极的循环稳定性[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3489-3496.

Citation: SUN Wenxuan, LIU Yuzhao, DONG Pengyuan, et al. Enhanced cycling stability of prelithiated graphite anodes by FEC additive[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3489-3496.

modulating interfacial kinetics. The prelithiated graphite/Li half-cell utilizing the baseline electrolyte retains 43.0% of its capacity after 300 cycles at a rate of 0.2 C, compared with only 27.9% for the non-prelithiated counterpart. Upon the addition of 1% FEC, the battery demonstrates negligible capacity decay after 600 cycles. Furthermore, when the operating temperature is reduced from 25°C to 0°C, the capacity loss of the battery decreases from 39.5% without FEC to 15.7% with FEC. In graphite||LiFePO₄ full cells, the capacity retention of the non-prelithiated graphite increases from 71.6% to 73.7% after 200 cycles at 0.5 C with the addition of FEC, whereas that of the prelithiated graphite electrode rises from 94.2% to 97.1%. These experimental results confirm that the synergistic effect of graphite prelithiation and the FEC additive significantly enhances the cycling stability of the battery. Therefore, FEC induces the formation of a high-quality solid electrolyte interphase on the surface of the prelithiated anode, improving the electrochemical performance of graphite-based LIBs under ambient and low-temperature conditions. This strategy provides a practical approach and theoretical basis for the development of high-energy-density LIBs capable of operating reliably in extreme environments.

Keywords: lithium-ion battery; pre-lithiated graphite; fluorinated ethylene carbonate; film-forming additive; solid electrolyte interphase film

石墨负极具有高理论容量、低成本和优异的循环稳定性,已成为锂离子电池(LIBs)的主流负极材料^[1-2]。然而,在充放电过程中,石墨表面的固体电解质界面(SEI)的动态演变和活性锂的不可逆损失,仍是限制其长循环性能,特别是在低温环境下性能的关键挑战^[3-4]。传统电解液添加剂(如碳酸乙烯酯溶剂)虽能还原形成一定保护性SEI膜,但其有机成分易溶解或破裂,导致界面阻抗增大和电解液持续分解,最终引发容量衰减和安全风险。氟代碳酸乙烯酯(FEC)因其独特的分子结构和界面调控能力受到广泛关注^[5-6]。FEC分子中氟原子的强吸电子效应显著降低其最低未占据分子轨道(LUMO)能垒,使其在石墨表面优先还原生成富含LiF的无机/有机复合SEI膜,显著提升界面稳定性和锂离子传输效率^[7-8]。

通过预先向石墨负极补充活性锂的预锂化技术,有效补偿首次循环形成界面膜时损耗的锂,改善电池的首次库仑效率和循环寿命^[9-10]。直接接触预锂化操作简便、兼容性强,具有较好的工程化潜力。然而,单一的预锂化策略难以完全抑制SEI膜在长循环周期中的动态劣化^[11-12]。针对传统FEC添加剂优化SEI组成却无法解决锂损失的根本问题,本工作提出将FEC与预锂化协同技术应用于石墨负极,旨在通过两者的互补效应实现SEI优化与活

性锂补偿的双重目标。通过系统研究协同作用机制,发现FEC诱导的高稳定性富LiF基SEI可显著抑制电解液分解,而预锂化则精准调控了界面锂离子通量,共同降低了电极极化程度并延缓了结构衰退。因此,电解液成膜添加剂协同预锂化策略,不仅为石墨负极的长寿命设计提供了新思路,也为高能量密度电池的商业化应用奠定了理论基础,具有一定的理论和实际意义。

1 实验部分

1.1 制备

正负极极片的制备是将活性物质[石墨(Gr)或磷酸亚铁锂(LiFePO₄, LFP)]、黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和导电剂乙炔黑以8:1:1的质量比加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂均匀混合后,分别涂覆在铜箔或铝箔集流体表面,然后在80°C烘箱中干燥1 h,再转移至120°C真空烘箱中干燥12 h。极片经辊压后,裁剪至直径12 mm圆片备用。石墨负极平均载量为1.5 mg/cm², LFP正极为3.3 mg/cm²。

石墨负极的热接触预锂化是在手套箱中完成^[13]。具体为:将直径12.5 mm锂箔放在石墨电极上,在3.5 MPa的压力下放置15~30 s后,在100°C温度下加热2 h,再静置12 h后,分离锂箔

与石墨极片得到预锂化石墨负极, 命名为pGr-2h。

基础电解液配方为1 mol/L 锂盐 LiPF_6 溶解于质量比为1:1的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂。在基础电解液中加入1% 氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加剂, 获得1% FEC电解液。在2025型号的扣式电池配件中, 用60 μL 电解液和Celgard 2500隔膜在手套箱中分别组装石墨/Li半电池和石墨 $\parallel\text{LiFePO}_4$ 全电池。

1.2 性能表征

充放电测试在LAND测试系统上进行。室温(25 $^{\circ}\text{C}$)石墨/Li半电池在0.005~3.0 V电压区间进行循环和倍率性能测试。首先0.1 C倍率(1 C=372 mAh/g)充放电活化三个循环, 再以0.2 C倍率进行长循环测试。倍率测试则分别在0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C的梯度倍率下循环5次, 之后恢复0.2 C倍率循环15次。高温自放电测试是将石墨/Li半电池在室温下以0.1 C电流充放电一次后, 再以0.5 C下循环3次并放电至0.005 V后, 置于80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中, 记录电池开路电压随时间的变化。低温0 $^{\circ}\text{C}$ 下石墨/Li半电池的循环测试采用0.1 C倍率在0.005~3.0 V电压区间进行, 低温测试前将电池在25 $^{\circ}\text{C}$ 室温下以0.1 C倍率活化5次循环。室温下, 石墨 $\parallel\text{LiFePO}_4$ 全电池首先在0.2 C(1 C=170 mAh/g)倍率活化循环3次后, 再以0.5 C倍率进行长循环, 电压范围为2.5~3.8 V。

使用Autolab电化学工作站(PGSTAT30, 荷兰)对石墨/Li半电池循环1次和50次后进行电化学交流阻抗(EIS)测试, 测试频率范围为100 kHz~0.01 Hz, 振幅为10 mV。循环后的电极用EMC溶剂冲洗三次后浸泡1分钟, 随后在真空条件下干燥12 h, 用于原子力显微镜(AFM, Oxford MFP-3D Origin, 英国)、X-射线光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA, 日本)和场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI-Quanta-250-FEG, 美国)表征。

2 结果与讨论

2.1 FEC对预锂化石墨负极电化学性能的影响

图1(a)展示了石墨/Li半电池在0.005~3.0 V电压区间的循环性能。其中Gr/Li半电池采用基础电解液, 而Li/pGr-2h半电池分别测试了不含及含1% FEC的电解液体系。在0.1 C活化阶段, 预锂化体系(含/不含FEC)的容量均显著高于未预锂

化的石墨体系, 印证了预锂化对石墨电极活化过程的优化作用。当倍率提升至0.2 C时, 石墨/Li半电池容量骤降57.4 mAh/g, 可能是因为基础电解液生成的SEI膜阻抗较高, 导致石墨利用率下降。随着循环进行(第6次后)石墨利用率逐渐增大, 其容量逐渐回升。使用基础电解液的未预锂化石墨体系经300次循环后容量保持率仅27.9%, 而预锂化体系提升至43.0%, 表明预锂化可延缓容量衰减, 但改善幅度有限。当预锂化体系引入1% FEC添加剂后, 电池在0.2 C下循环600次后容量几乎没有衰减, 证实了FEC的协同作用显著提升了预锂化石墨的循环稳定性。

如图1(b)所示的首次充放电曲线, 未预锂化石墨负极的开路电位(OCP)为3.1 V, 而预锂化后石墨电极在两种电解液中OCP均低于0.5 V, 证实已成功预锂化。未预锂化石墨、预锂化石墨和含FEC预锂化石墨电池首次的可逆比容量分别为303.5 mAh/g、357.3 mAh/g和362.4 mAh/g。显然, 预锂化体系的首次容量高于未预锂化体系, 表明预锂化技术有效提升了电极的初始可逆容量。预锂化的影响还体现在首次库仑效率(ICE)的变化。采用基础电解液时, 预锂化体系的ICE接近100%, 而未预锂化体系为85.8%, 说明预锂化补偿了不可逆容量损失。添加1% FEC后, 预锂化体系的ICE升至109.5%, 推测FEC与预锂化的协同作用促进了更致密的SEI膜, 进一步抑制不可逆副反应。图1(c)显示了不含和含FEC及预锂化石墨组装的半电池的倍率性能。在测试的所有倍率下, 预锂化石墨电极加入1% FEC后, 电池容量发挥及倍率性能最好。然而FEC体系在1 C时, 容量存在轻微下降, 可能是由于FEC的用量较低, 形成的SEI稳定性不够强, 循环过程中SEI存在溶解-重构过程, 预示着实际应用中预锂化FEC的用量不能太低。

通过对比未预锂化与预锂化后添加FEC的石墨负极性能, 发现预锂化体系中加入1% FEC可显著提升电池电化学性能, 但无法明确这一提升源于FEC自身作用还是预锂化与FEC的协同效应。为此, 实验增设了未预锂化石墨体系中添加1% FEC比例以区分两者贡献。使用自放电测量评估不同体系衍生的SEI的稳定性, 将石墨/Li半电池循环1次后再进行0.5 C循环3次, 然后放电到0.005 V, 在80 $^{\circ}\text{C}$ 高温下静置, 通过监测静置期间电压上升幅度

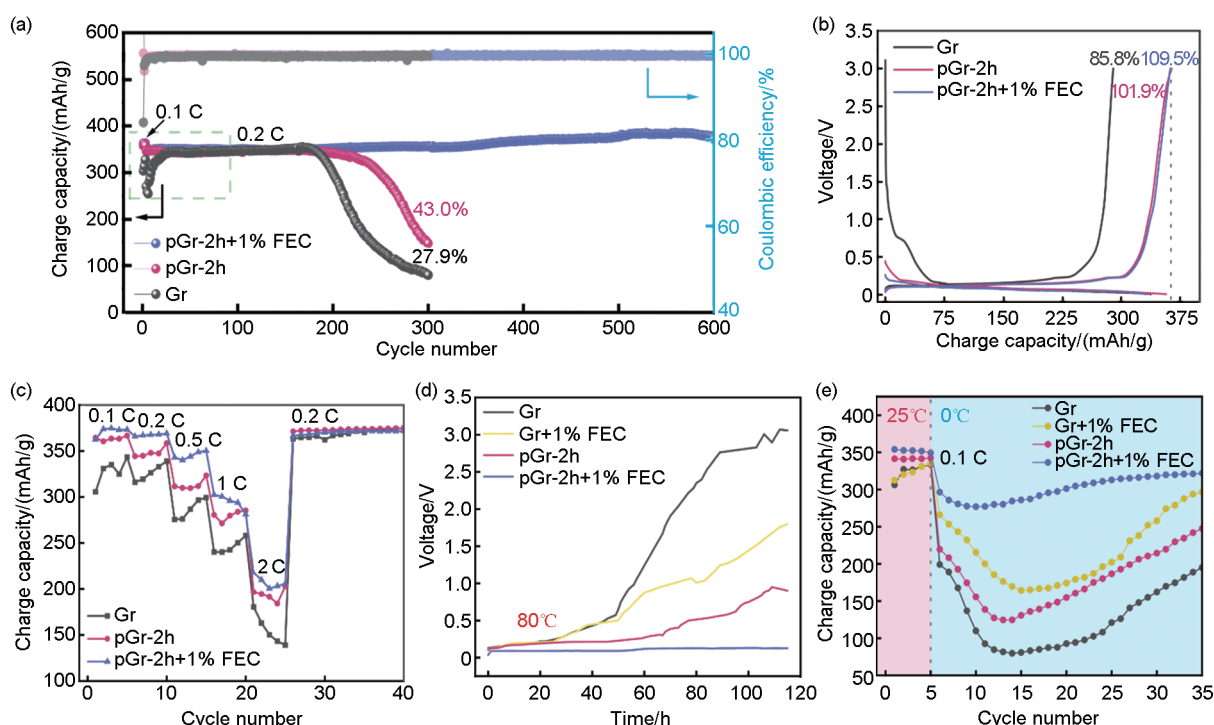


图1 石墨/Li半电池在0.005~3.0 V电压区间: (a) 室温以0.1 C倍率循环3次后,再0.2 C长循环充电容量, (b) 0.1 C倍率的初始充放电曲线, (c) 倍率性能; (d) 80°C下的自放电曲线, (e) 0°C下以0.1 C倍率循环的充电容量

Fig. 1 Graphite/Li half-cells assembled with different electrolytes in the voltage range of 0.005 V to 3.0 V:

(a) Charge capacity during long-term cycling at 0.2 C after 3 cycles at 0.1 C rate, (b) Initial charge-discharge curves at 0.1 C rate, and (c) Rate capability under room temperature; (d) Self-discharge curves at 80°C, (e) Charge capacity during cycling at 0.1 C rate at 0°C

来评估电极/电解液界面的稳定性,从而判断是否形成了稳定的SEI膜。从图1(d)中可以看出,各电池体系的荷电保持能力从强到弱分别为:预锂化+ FEC >预锂化> FEC >空白体系,证实了预锂化技术与 FEC 添加剂协同作用显著提升SEI膜的化学稳定性。

在低温条件下,石墨的嵌锂动力学较慢,极化较大,因此限制了石墨电池在低温环境中的应用。图1(e)展示了将石墨/Li在常温以0.1 C活化5次后转至0°C的低温循环性能。常温循环后,不含和含 FEC 及补锂电池的容量差距不大。但低温环境下区别明显:未添加 FEC 的体系出现严重容量衰减(未预锂化:199.1 mAh/g,降幅40.2%;预锂化:219.6 mAh/g,降幅39.5%)。相比之下,含 FEC 体系容量保持率显著提升(未预锂化:266 mAh/g,降幅17.8%;预锂化:296.5 mAh/g,降幅15.7%)。这主要源于 FEC 对SEI膜稳定性的优化。前期研究表明, FEC 在电解液中优先分解形成更薄、更致密且富含无机成分的SEI膜,有效降低界面阻抗和电

荷转移阻抗,缓解 Li^+ 脱嵌过程中的极化现象,提升石墨负极的低温充放电效率^[5-6]。低温环境下,稳定的SEI膜可抑制电解液进一步分解,缓解 Li^+ 嵌入石墨时的动力学缓慢问题。此外, FEC 能降低电解液的黏度并提升其低温离子电导率,从而增强 Li^+ 在石墨表面的传输效率。值得注意的是,尽管预锂化可以提升石墨负极在常温 and 高温环境下的电化学性能,但单独预锂化技术无法克服低温嵌锂动力学缓慢的情况,需 FEC 配合实现“SEI膜-电解液-电极”三相界面的综合优化,这为高寒环境LIBs设计提供了参考,二者协同可实现电池的宽温域适用性。

2.2 FEC 对预锂化石墨|| LiFePO_4 全电池性能的影响

为探究预锂化协同 FEC 对全电池性能的影响,将无/有预锂化的石墨负极组装成正负极容量比为1.05的石墨|| LiFePO_4 全电池,分别使用不含和含1% FEC 的电解液,先在0.2 C下活化3次,随后在0.5 C进行循环。图2(a)展现了全电池的首次库仑效率(ICE),使用Gr、Gr+ FEC 、pGr-2h、

pGr-2h+FEC 负极的 ICE 呈现出递增的趋势, 分别为 74.6%、75.8%、90.6% 和 92.3%。未预锂化体系中, 加入 FEC 使 ICE 从空白的 74.6% 小幅提升至 75.8%, 这与石墨/Li 半电池中 FEC 降低 ICE 的现象相反。其根源在于 FEC 对全电池的作用原理不同: 在锂源接近无限的半电池中, ICE 主要反映首次 SEI 形成的锂消耗强度, FEC 因强化 SEI 而增加首次不可逆容量损失, 导致 ICE 下降。虽然 FEC 主要作用于负极, 但其对电解液氧化稳定性的提升也间接减少正极界面副反应 (如过渡金属溶解), 避免正极活性物质损失对 ICE 的负面影响。

如图 2(b) 所示, 经过 200 次循环后, 未预锂化电池中, 容量保持率从不含 FEC 的 71.6% 提升至含 FEC 的 73.7%; 而预锂化体系引入 FEC 进一步将容量保持率从 94.2% (不含 FEC) 提升至 97.1%。

循环过程中选择性充放电曲线展示在图 2(c)。尽管 FEC 在不同体系下均表现出对容量保持率的轻微提升作用, 但预锂化本身对容量保持率的改善具有决定性影响。在基础电解液体系中, 预锂化技术使电池容量保持率从 71.6% 跃升至 94.2%。这种差异源于预锂化的作用机制: 通过预先向石墨负极补充形成 SEI 膜所需的活性锂, 直接降低首次循环中正极活性物质的不可逆消耗, 从而有效缓解电池循环过程中的锂库存衰减。相比之下, FEC 主要通过优化电极/电解液界面稳定性产生协同效应, 但其作用强度高度依赖于预锂化提供的基础锂源。因此, 预锂化技术是突破全电池锂耗瓶颈的关键策略, 而 FEC 作为界面修饰剂, 在预锂化构建的高稳定性前提下发挥精细化调控作用, 二者协同实现了从锂源供给到界面动力学的多层级性能优化。

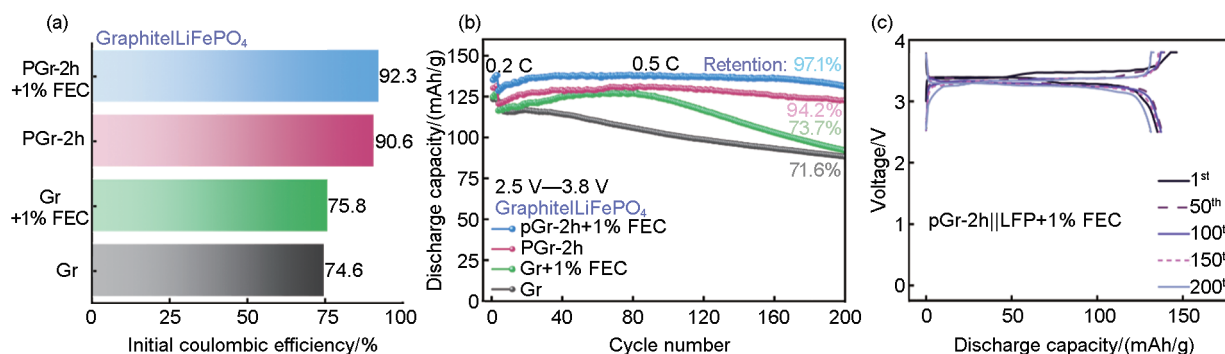


图2 石墨||LiFePO₄全电池在 2.5~3.8 V 电压区间以 0.2 C 倍率活化 3 次后: (a) 首次循环的库仑效率, (b) 0.5 C 倍率下循环性能和库仑效率, 和 (c) 含预锂化石墨及 1% FEC 电池的选择性充放电曲线

Fig. 2 Graphite||LiFePO₄ full cell after 3 cycles of activation at 0.2 C rate in voltage range of 2.5—3.8 V: (a) Coulombic efficiency at first cycle, (b) Cycling performance and Coulombic efficiency at 0.5 C rate, and (c) Selective charge-discharge curves of cells with pre-lithiated graphite and 1% FEC

2.3 FEC 构筑的预锂化石墨负极的界面膜性能

为了探究不同条件下形成 SEI 的差异对电池电化学性能的影响, 首先测试了不同电解液组装的石墨/Li 半电池经过 1 次和 50 次循环后, 放电到 0.005 V 时的电化学交流阻抗谱。如图 3(a) 所示, 经过 1 次循环后, 四组电池都呈现出相似的两个半圆的阻抗行为, 很好地与插图的等效电路拟合, 拟合结果见图 3(c)。阻抗结果验证了预锂化补偿 FEC 的锂消耗, 且通过协同作用生成了更薄的 SEI 膜, 进一步提高了 ICE。循环 50 次后[图 3(b)], 含 FEC 的预锂化体系也显示了最小的阻抗值[图 3(d)]。因此, 预锂化和 FEC 协同构建了更有利于 Li⁺ 传输和电荷转移的 SEI。

使用 AFM 评估石墨负极形成界面膜的机械稳定性: 石墨极片的表面形貌如图 4(a)~(d) 所示, 对应的杨氏模量如图 4(e)~(h) 所示。在同样的坐标尺中, 颜色越亮表明杨氏模量越高, 刚性越强。其中, 图 4(a) (b) (e) (f) 为不同电解液组装石墨/Li 半电池在 0.1 C 倍率首次循环后拆解的石墨样品。图 4(c) (d) (g) (h) 则为新鲜预锂化石墨极片分别在不含及含有 FEC 添加剂的电解液中浸泡 12 h 后样品的杨氏模量图。结果表明, 含添加剂的预锂化石墨负极具有最高的杨氏模量, 而不含添加剂的未预锂化石墨的值最低。未预锂化体系中, FEC 添加剂衍生了富含 LiF 无机层的 SEI 膜, 从而提升电极表面的机械强度。预锂化体系模量进一步升高, 归因于锂化石墨

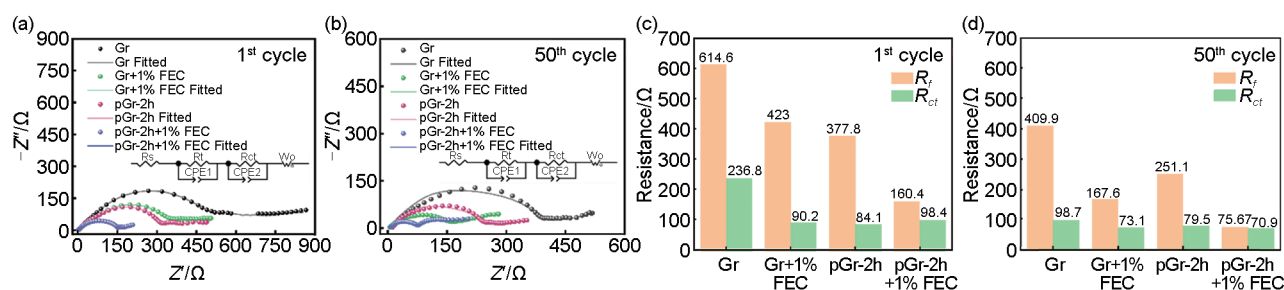


图3 含不同电解液的石墨/Li半电池0.1 C倍率下: (a) (c) 循环1次和 (b) (d) 50次后放电到0.005 V时, (a) (b) 电化学阻抗抗谱及采用插图等效电路图拟合的线, (c) (d) 拟合的阻抗值

Fig. 3 (a) (b) Electrochemical impedance spectra with fitted lines using inserted equivalent circuit diagram, (c) (d) fitted impedance values for graphite/Li half-cells discharged to 0.005 V with different electrolytes after (a) (c) 1 cycle and (b) (d) 50 cycles under 0.1 C rate

表面的活性锂优先还原 LiPF_6 , 生成高强度无机 LiF 层。当预锂化体系引入 FEC 后, FEC 因较低的 LUMO 能级 (-0.19 eV) 接触富锂环境后, 可能加速 FEC 的脱氟及开环反应, 从而进一步增加 LiF 的含量, 显示了最高的杨氏模量值。

采用 SEM 分别观察不含及含 FEC 电解液组装的石墨/Li 半电池在 0.5 C 循环 400 次后拆解的石墨电极的表面形貌。图 4(i) 显示不含 FEC 的未预锂化石墨电极表面沉积的分解产物最多, 厚度最大, 表明其构建的 SEI 难以抑制电解质的持续分解。长循环后, 厚的分解产物使得电池的循环稳定性下降, 与电化学测试结果一致。其他含 FEC 添加剂或/和预锂化后的石墨颗粒表面分解产物均较少。特别地, 使用基础电解液的石墨电极表面较为光滑 [图 4(i) (k)], 而 1% FEC 体系的石墨颗粒表面的颗粒物更多 [图 4(j) (l)], 可能源于 FEC 分解产生更多的无机产物。

对石墨/Li 半电池在 0.1 C 倍率循环 1 圈后, 有无 FEC 的未预锂化 Gr 电极和在基础电解液中浸泡 12 h 的 pGr-2h 电极进行 XPS 深度剖析对比, 分析其形成 SEI 的组成。图 5(a)~(c) 依次为 Li 1s, F 1s 和 O 1s 谱。可以发现, 未预锂化体系 (Gr) 在基础电解液中循环一圈后, SEI 无机组分以 Li_2CO_3 为主 (Li 1s 峰位于 55.8 eV), 主要源于溶剂 EC/EMC 的还原分解。在未预锂化体系加入 1% FEC 添加剂后, LiF 含量显著增加 (F 1s 峰 684.8 eV), 但电极表面的无机产物 Li_2CO_3 仍占主导, 表明 FEC 仅部分抑制溶剂分解^[14-15]。在预锂化体系 (pGr-2h) 中, LiF 占比显著增加, 而 Li_2CO_3 大大下降, 证实预锂化通过直接补充活性锂促进 LiPF_6 优先还原, 从而

高效生成 LiF 主导的无机 SEI 膜^[16]。预锂化体系的补锂源作用, 使 LiF 生成量远超仅添加 FEC 的体系, 表明其对构建富 LiF 界面具有不可替代性。该结果与 AFM 测得的杨氏模量梯度 (pGr-2h>Gr+1% FEC) 高度一致, 印证 LiF 含量与界面机械强度呈正相关。

在图 5(c) 的 O 1s 谱中, Gr 体系有较多的 C—O 和 C=O 信号, 主要来源于电解液分解形成的 Li_2CO_3 和有机碳酸锂, O 含量占总元素含量的 22.98% [图 5(d)]。加入 FEC 后, FEC 参与构筑的 SEI 对电极的保护作用比基础电解液好, 溶剂分解更少, O 含量占总元素含量的 12.97%。预锂化体系中, 石墨电极在基础电解液中浸泡 12 h 后, O 信号极低, 主要来源于电解液的少量分解, O 含量占总元素含量的 3.88%, 表明预锂化形成稳定的 SEI 膜, 有效抑制了电解液的分解反应, 与高温自放电测试中预锂化体系的荷电保持能力较好相对应。因此, XPS 结果验证了界面化学稳定性是电池长循环稳定性的决定因素。

3 结 论

为提高预锂化石墨负极的电化学稳定性, 尤其是改善其低温嵌锂动力学缓慢的问题, 本工作采用氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 实现界面成膜与石墨负极补锂的协同技术, 实现了界面优化与活性锂补偿的双重效果。含 1% FEC 的预锂化石墨/Li 半电池在常温和 0°C 低温条件下均表现出最佳循环性能。石墨 ||LiFePO_4 全电池在常温长循环测试中展现出优异的性能, 低温循环的容量衰减率也显著降低。电化学性能提升主要归因于 FEC 在预锂化石墨负极表

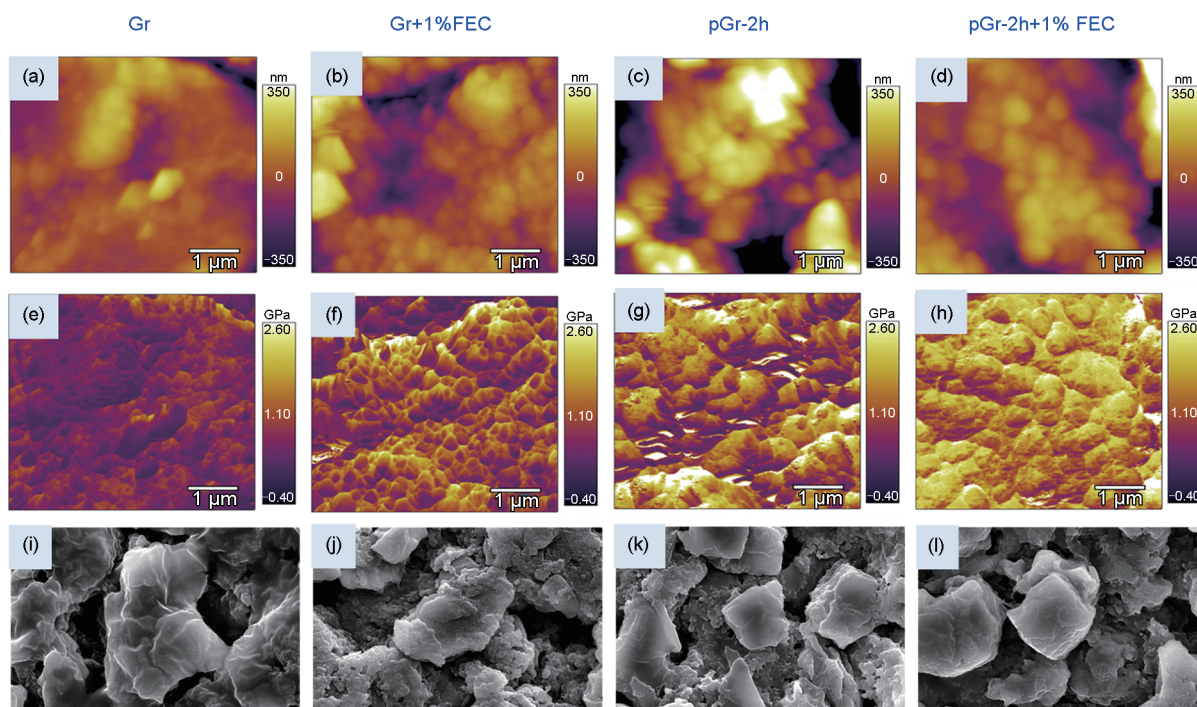


图4 石墨负极: (a)~(d) AFM图和对应; (e)~(h) 杨氏模量图 (从石墨/Li半电池拆出的首次循环后石墨, 及电解液浸泡 12 h后的预锂化石墨; (i)~(l) 表面SEM图 (循环400次后)

Fig. 4 Graphite anode: (a)—(d) AFM images and corresponding; (e)—(h) Young's modulus mappings (graphite disassembled from graphite/Li half-cells after initial cycle, pre-lithiated graphite after soaked in electrolytes for 12 h); (i)—(l) Surface SEM images (after 400 cycles)

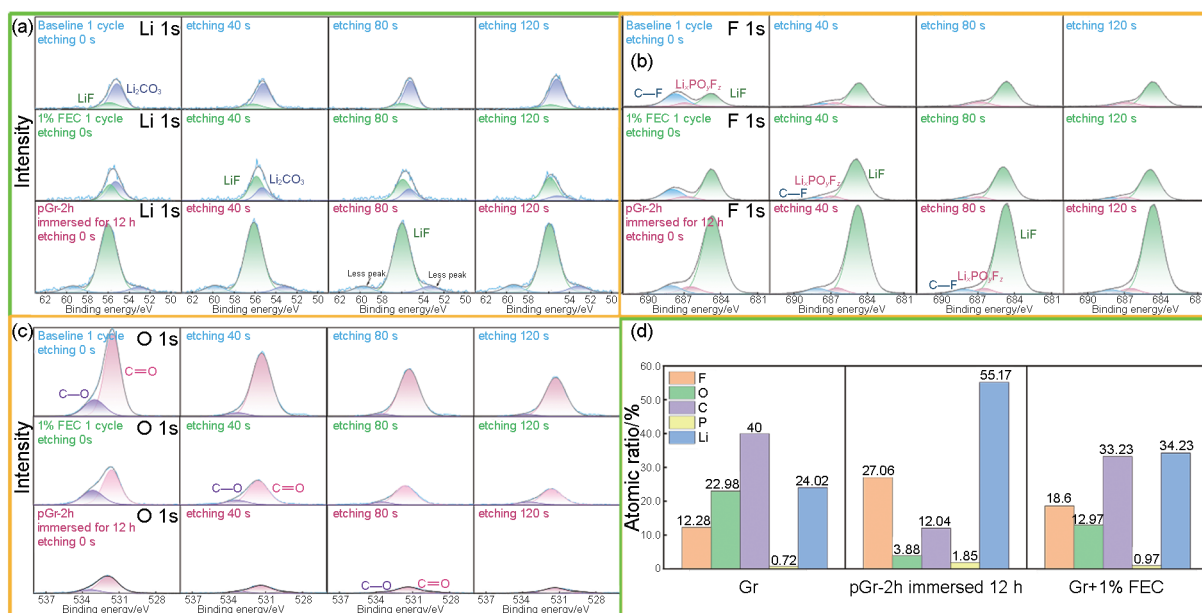


图5 在基础电解液和含 1% FEC 电解液中 0.1 C 倍率循环 1 次后的 Gr 电极, pGr-2h 后在基础电解液中浸泡 12 h 的石墨电极的深度剖析 XPS 谱: (a) Li 1s, (b) F 1s, (c) O 1s, (d) 表面 XPS 元素占比图

Fig. 5 depth profiling of XPS spectra for (a) Li 1s, (b) F 1s, (c) O 1s, and (d) surface elemental composition diagrams for Gr electrodes after cycled at 0.1 C for 1 cycle in the baseline electrolyte and 1% FEC-containing electrolyte, and pGr-2h electrodes immersed in the baseline electrolyte for 12 h

面形成的SEI膜有利于Li⁺传输和电荷转移,具有更高的杨氏模量,能有效抑制电解液的持续分解。因此,FEC与预锂化技术的协同作用显著优化了石墨电极/电解质界面性能。该研究结果从电解液添加剂协同预锂化技术的角度为宽温域环境下电池的设计提供了理论指导,对推动高性能石墨负极材料的健康发展具有一定的理论和实际意义。

参考文献

- [1] 李圆圆,刘欣,刘超辉,等. 4 C快充锂离子电池的石墨负极和电解液设计[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(1): 31-37. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0841.
- LI Y Y, LIU X, LIU C H, et al. Graphite anode and electrolyte design for 4 C fast-charging lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(1): 31-37. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0841.
- [2] 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.
- [3] CAI Q Q, LI G J, KONG D W, et al. Synergistic effects of film-forming and film-modifying additives for enhanced all-climate performance of graphite/NMC622 pouch cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159156. DOI: 10.1016/j.cej.2024.159156.
- [4] LI Z H, YAO Y X, ZHENG M T, et al. Electrolyte design enables rechargeable LiFePO₄/graphite batteries from -80°C to 80°C [J]. Angewandte Chemie, 2025, 137(2): e202409409. DOI:10.1002/ange.202409409.
- [5] HUANG L L, CHEN S, ZHAN J Q, et al. Insight into the role of fluoroethylene carbonate in solid electrolyte interphase construction for graphite anodes of lithium-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(23): 9586-9594. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c02475.
- [6] 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.
- [7] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(16): 2100046. DOI:10.1002/aenm.202100046.
- [8] CHEN Y L, XIE Z, HUANG L L, et al. Revolutionizing multifunctional electrolyte additive design and synthesis for high-voltage nickel-rich batteries in diverse climates[J]. Energy Storage Materials, 2024, 71: 103642. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103642.
- [9] HUANG Z Y, DENG Z, ZHONG Y, et al. Progress and challenges of prelithiation technology for lithium-ion battery[J]. Carbon Energy, 2022, 4(6): 1107-1132. DOI:10.1002/cey2.256.
- [10] LU Y Y, ZHENG J S, LV X R, et al. Direct contact pre-lithiation for practical lithium ion batteries: Focus review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 102: 820-833. DOI: 10.1016/j.jchem.2024.11.026.
- [11] STUMPER B, MAYR A, REINHART G. Application of thin lithium foil for direct contact prelithiation of anodes within lithium-ion battery production[J]. Procedia CIRP, 2020, 93: 156-161. DOI:10.1016/j.procir.2020.05.159.
- [12] YANG C, MA H C, YUAN R C, et al. Roll-to-roll prelithiation of lithium-ion battery anodes by transfer printing[J]. Nature Energy, 2023, 8(7): 703-713. DOI:10.1038/s41560-023-01272-1.
- [13] LI C F, DENG Y K, WANG K, et al. Insight into the enforced stability of the solid electrolyte interphase on the graphite anode by prelithiation[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2024, 15(35): 9105-9112. DOI:10.1021/acs.jpcclett.4c01891.
- [14] GAN J, CHEN S, LI Y Q, et al. Unlocking stable operation of all-climate 4.6 V high-rate LiCoO₂ batteries by potential-dependent interphase engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(21): e22509. DOI:10.1002/adfm.202522509.
- [15] CHEN S, HUANG L L, LIANG J J, et al. Single fluorosilane ester additive for F/Si-enriched inorganic interphases enabling durable high-voltage graphite/LiCoO₂ pouch cells[J]. Energy Storage Materials, 2025, 81: 104501. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104501.
- [16] HUANG H N, HUANG L L, CHEN S, et al. Dual-interface film manipulated by single electrolyte additive containing -CF/-SO₂F for cycling stability of graphite||NCM622 full cells[J]. Journal of Power Sources, 2026, 674: 239741. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239741.