

2018-10-28

Effects of Sulfur-Containing Additive on Low Temperature Performance of Graphite Anode

Ze-li WU

Ye-zhen ZHENG

Zhong-ru ZHANG

Yong YANG

State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; yyang@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Ze-li WU, Ye-zhen ZHENG, Zhong-ru ZHANG, Yong YANG. Effects of Sulfur-Containing Additive on Low Temperature Performance of Graphite Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(5): 529-537.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180322

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss5/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180322

Artical ID:1006-3471(2018)05-0529-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(5): 529-537

Http://electrochem.xmu.edu.cn

含硫添加剂对石墨负极低温性能的研究

吴则利, 郑焯珍, 张忠如, 杨 勇*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 锂离子电池的低温性能主要取决于石墨负极, 通过添加剂来改善负极的低温性能是研究的焦点之一. 本文比较了 3 种具有不同含硫官能团的添加剂 DTD(ethylene sulfate)、1,3-PS(1,3-propane sultone)和 ES(ethylene sulfite)对传统商业化材料人造石墨负极低温性能的影响. DFT(密度泛函理论)计算、扫描伏安法(CV)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学测试结果表明, 3 种含硫添加剂均可在人造石墨负极表面参与成膜, 并对其低温性能产生比较大的影响. 其中, DTD 对石墨负极低温性能改善最为明显, 1,3-PS 对石墨负极的低温性能造成不利影响, 而 ES 则没有明显作用. 电化学交流阻抗(EIS)和 X 射线光电子能谱(XPS)表明, 这 3 种添加剂的不同作用主要在于其所形成的电极界面膜在电化学阻抗方面存在着明显的差异.

关键词: 锂离子电池; 人造石墨; 含硫添加剂; 低温性能
中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池由于其具有开路电位高、能量密度大、循环性能优异以及无记忆效应等特点, 自 1991 年 Sony 公司首次将其市场化以来, 目前正在消费类电子产品、新能源汽车领域和储能电网方面取得了重大进展. 目前, 石墨类材料由于其放电平台平稳、循环寿命长以及价格低廉等特点依旧是锂离子电池最常用的负极材料, 但石墨类材料工作电位低, 受极化影响大, 其电池低温性能较差, 因此应用受到了一定的限制^[1].

电解液的组成能显著影响锂离子电池的低温性能. 通过电解液的有机溶剂、锂盐和添加剂可以对电池的低温性能进行改善^[2], 其中由添加剂入手来改善低温性能已经被证明是有效的技术途径^[3-4], 相比于其他方法, 添加剂的改善要更加方便、经济.

在锂离子电池中, 含硫添加剂的应用已有较多的研究. 目前的研究主要集中在高温产气和高压循环等方面, 如 Jian Xia 等人^[5]发现将 TMS (Trimethylene sulphate)与 VC(Vinylene carbonate) 联用, 在软包电池化成阶段几乎没有气体生成, Lee 等人^[6]发现 1,3-PS 添加剂可提高 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/graphite 电池的高电压循环性能, 李伟善课题组^[7]

发现 PTS (phenyl trifluoromethyl sulfide)可提高 Li-Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的常温与高温循环性能. 总之, 文献中关于硫系添加剂低温性能的研究甚少, 其对电池的低温性能的影响规律认识还不清楚.

本文采用 Artificial graphite/Li 电池体系, 研究了 3 种具有不同含硫官能团的添加剂(结构式如图 1 所示)对石墨负极低温性能的影响, 并对其产生差异的原因进行了初步的分析.

1 实验

1.1 电解液的配制

电解液在氩气气氛手套箱中(H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm)进行配制, 以商用电解液(1 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC:EMC(3:7, w/w, 东莞杉杉电池材料有限公司, 电池级))为基准电解液, 往其中分别加入 1%

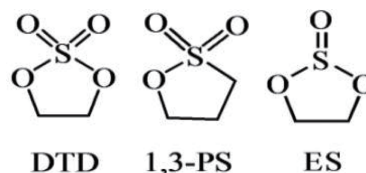


图 1 DTD、1,3-PS 和 ES 的结构式

Fig. 1 Structure formula of DTD, 1,3-PS, and ES

收稿日期: 2018-03-22, 修订日期: 2018-04-28 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

福建省科技创新领军人才项目及福建省科技重大专项(No. 2014HZ0002-1)资助

DTD(硫酸亚乙烯酯,福建创鑫科技开发有限公司), 1% 1,3-PS(1,3-丙磺酸内酯,福建创鑫科技开发有限公司)和 1% ES(亚硫酸乙烯酯,福建创鑫科技开发有限公司).

1.2 电极片的制备

将人造石墨(AG)材料(江西紫宸科技有限公司,电池级)、粘结剂 PVDF(聚偏氟乙烯,东莞杉杉电池材料有限公司)和导电剂乙炔黑按照 8:1:1 的质量比进行混合,接着在其中加入一定量的 NMP 溶剂并以 $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速球磨混合 3 h,得到浆料.将得到的浆料均匀地涂覆在预先处理过的铜箔上,并转移至真空干燥箱中于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干干燥 12 h.之后用压片工具在 10 Mpa 下压片,得到负极片.

1.3 电池的组装与测试

电池的组装和拆卸都在氩气气氛的手套箱中进行.以负极片为工作电极,2 mm 厚的锂片(天津中能锂业有限公司)为对电极,Celgard 2300 为隔膜,滴加 3 滴预先配制好的电解液,采用 coin2025 扣式电池组装成半电池,静置 10 h 后采用武汉金诺公司生产的 CT2001A 充放电系统进行电化学性能测试.电池充放电电压范围为 $0.005 \text{ V} \sim 3.0 \text{ V}$.低温放电(石墨嵌锂)是电池在常温下以 0.1C 循环 1 周后再转移至对应环境中并静置 2 h 后进行的,而低温充电(石墨脱锂)则是电池在常温下以 0.1C 循环 1.5 周后再转移到对应温度环境下并静置 2 h 后进行测试的.电池的循环性能以 0.2C 倍率进行,循环测试前电池同样在常温下先以 0.1C 循环 1 周.使用 VersaSTAT MC 型电化学工作站(Priceton Applied Research)进行循环伏安法(CV)测试和电化学交流阻抗(EIS)测试.CV 测试电压范围为 $0.005 \text{ V} \sim 3 \text{ V}$,扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,交流阻抗交流激励信号振幅为 5 mV ,频率范围为 $10^5 \text{ Hz} \sim 0.01 \text{ Hz}$.

1.4 材料表征

扫描电子显微镜(SEM)照片采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型高分辨场发射电子显微镜进行收集,X 射线光电子能谱(XPS)数据采用美国 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 型 X 光电子能谱仪,使用 $\text{Al}(1486.6 \text{ eV})$ 为激发源,操作功率为 23.2 W ,过程中样品真空度 $< 10^{-8} \text{ Torr}$,测量谱图中的结合能以腔体中残留的碳氢化合物的 $\text{C}1\text{s}(284.8 \text{ eV})$ 为标准加以校正.SEM、XPS

测试极片所用的电池是 CR2025 型扣式电池,极片在手套箱中进行拆卸,之后用 EMC 溶剂冲洗 3 次,并浸泡在新鲜的 EMC 溶剂中 12 h 后晾干待用.

1.5 理论计算

使用 Gaussian 09 软件,计算方法 B3LYP,基准 6-311+G(d,p),密度泛函理论对溶剂及添加剂分子进行理论计算.

2 结果与讨论

2.1 电导率测试

图 2 比较了含不同添加剂的电解液的离子电导率随温度的变化.从图中可以看出,离子电导率与温度呈正比,温度越低,离子电导率也越低. Ref 组电解液在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 下所对应的离子电导率分别为 10.3 、 6.88 和 $5.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 3 种添加剂的加入均能使离子电导率有一定的提升,加入 1% DTD 后对应的离子电导率分别为 11.06 、 7.39 和 $5.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 这是由于硫系添加剂通常具有比较高的介电常数^[8],使体系的电导率得到一定程度的提高.尽管如此,作者发现各个组分之间的电导率数值相差并不大,这也说明了在本体系中,影响锂离子电池低温性能的最主要因素不应该是电导率上的差异.与此同时,也有不少文献^[9-11]证明,电解液的离子电导率并不是影响锂离子电池低温性能的最主要因素.

2.2 DFT 计算结果

本文对溶剂及添加剂分子的最低未占据分子轨道(LUMO)能量进行了计算.如表 1 所示,与溶剂分子相比,添加剂 DTD、1,3-PS 和 ES 具有更低

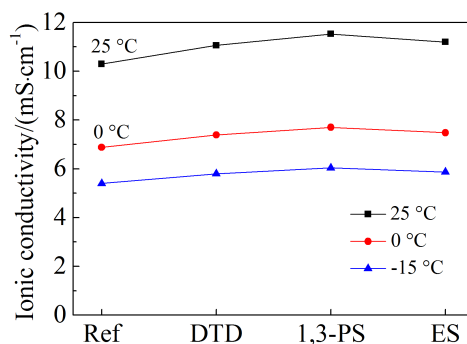


图 2 各组分电解液在不同温度下的离子电导率

Fig. 2 A comparison in ionic conductivities of different electrolytes with and without additives at different temperatures

表 1 溶剂和添加剂分子的 LUMO 值
Tab. 1 LUMO values of solvents and additives

| Molecule | EC | EMC | DTD | 1,3-PS | ES |
|----------|-------|-------|-------|--------|-------|
| LUMO/eV | -0.60 | -0.26 | -0.81 | -0.67 | -1.25 |

的 LUMO 值. 根据分子前线轨道理论, LUMO 值越低, 越容易得电子发生还原反应, 这意味着理论上这 3 种添加剂分子相比基准电解液要更加容易被还原, 对应的还原电位更高. 根据理论计算的结果推测还原难易顺序(由易到难)为: ES > DTD > 1,3-PS > EC > EMC.

2.3 电池的循环伏安和首次充放电实验

图 3 是 AG/Li 半电池在四组电解液中的首周循环伏安法测试曲线和首次充放电曲线. 从图 3-(A) 可以观察到 Ref 组在 0.8 V 左右观察到一个小峰, 对应的是溶液中 EC 的还原分解. 在 ES 组可以观察到一个很明显的还原峰, 该峰在 1.7 V 左右开始出现, 对应的是体系中添加剂 ES 的还原, 与之对应的图 3-(B) 中, ES 组的首次放电曲线在下降到 1.7 V 左右后又迅速上升到 2.0 V, 并在 2.0 V 左右出现了一个小平台, 电位的回升可能是诱发 ES 还原分解需要一定的活化能. 通过观察 3-(A) 的内插图, 可以看到 DTD 和 1,3-PS 均会先于基准电解液被还原, 并且 DTD 的起始峰位置在 1.4 V 左右, 要比 1,3-PS 组更高, 这与 2.2 部分的理论计算结果相

符合. 图 3-(B) 的结果表明, 由于添加剂在石墨表面优先于基准电解液被还原, 因此贡献了一定的容量, DTD 组、1,3-PS 组和 ES 组的首次放电容量分别为 466、472 和 451 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于 Ref 组的 437 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但是四组电池的首周充电容量相差无几, 四组电池 Ref 组、DTD 组、1,3-PS 组和 ES 组的首周库仑效率分别为 81.9、77.6、77.2 和 77.9%.

2.4 不同温度下的电化学性能测试

图 4-(A) 和 4-(B) 分别是四组电池在 25 °C 下放电和 25 °C 下放电 -30 °C 下充电的曲线, 所有电池均在常温下先以 0.1C 循环 1 周. 其中, 图 4-(B) 的放电曲线是在 25 °C 下以 0.1C 进行的, 充电曲线是在 -30 °C 下以 0.1C 进行的. 从图 4-(A) 可以看出, 常温下, 四组电池的充电平台位置接近, 最终的充电容量也相差无几. 从图 4-(B) 可以看出当环境温度为 -30 °C 时, 四组电池的充电平台整体上升, 其中 DTD 组表现出最小的极化, ES 组表现出最大的极化. 尽管如此, 作者发现温度对石墨脱锂容量影响并不是很大. 如图 4-(C) 所示, 随着温度的降低, 四组电池容量不断下降, Ref 组、DTD 组、1,3-PS 组和 ES 组仍具有脱锂容量 357、352、348 和 348 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对常温容量保持率 97.2%、94.9%、94.2% 和 94.2%. 这是由于充电截止电位相对石墨脱锂平台电位高得多, 有一定的电压空间来减缓低温极化所带来的影响.

图 5 是首周以 0.1C 在常温下完成 1 周循环

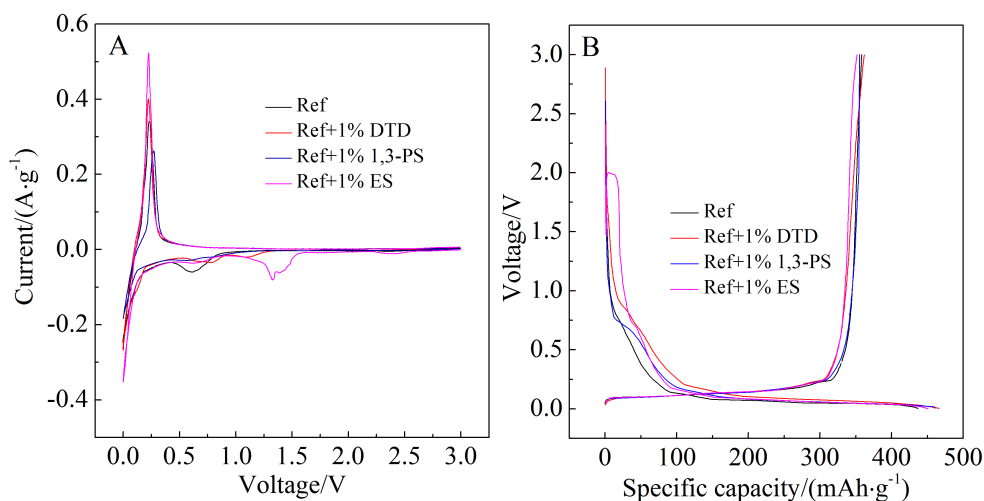


图 3 四组不同电解液的 AG/Li 电池的首周 CV 曲线, 扫速为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A) 和首周充放电曲线, 充放电倍率为 0.1C, $1\text{C} = 170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (B)

Fig. 3 The electrochemical data of AG/Li batteries with different electrolytes. (A) The first CV curves at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and (B) the initial discharge-charge curves at 0.1C, $1\text{C} = 170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$

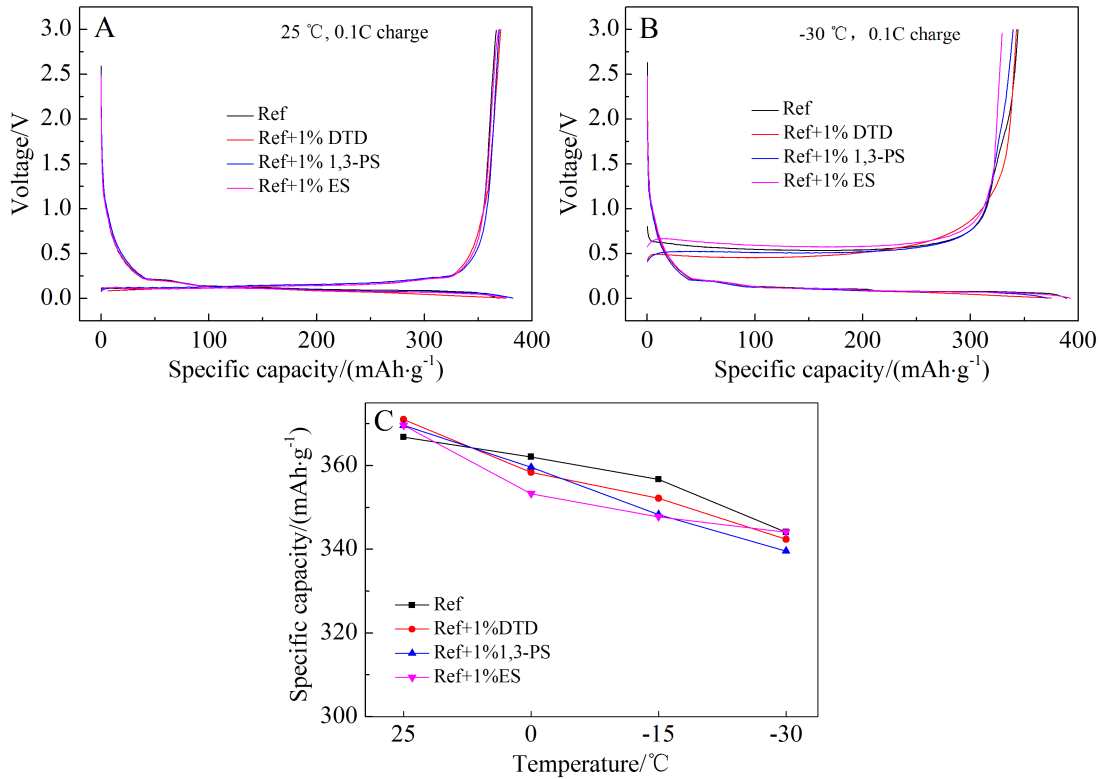


图 4 AG/Li 半电池在不同电解液中的 25 °C 下充放电曲线(A)、25 °C 放电、-30 °C 下充电的曲线(B)及不同温度下的充电容量(C)
 Fig. 4 The electrochemical data of AG/Li half cells with different electrolytes. (A) charged/discharged at 25 °C; (B) discharged at 25 °C, charged at -30 °C and (C) temperature dependent charge capacity

后,在不同温度下进行 0.1C 放电(石墨嵌锂)的电化学性能图,图 5 的充电曲线都是在 25 °C 下以 0.1C 进行的,而放电曲线则是在对应的测试温度条件下进行的.图 5-(A)是四组电池在常温下的放电曲线,不难发现,常温下四组电池的脱锂平台非常接近,最终容量也较为接近.而在低温下,差别明显变大.在本实验所研究的 3 种低温条件下,DTD 组电池均表现出最小的极化,在图 5-(B-D)中对应的嵌锂平台位置最高,Ref 组和 ES 组平台位置较为接近,而 1,3-PS 组则表现出最大的极化,对应的嵌锂平台位置最低.当环境温度为 -15 °C 时(图 5-(C)),所表现出的差异最大,此时 Ref 组、DTD 组、1,3-PS 组和 ES 组的容量分别为 100、186、33 和 108 mAh·g⁻¹ 对应的相对常温容量保持率为 28.9%、51.2%、8.9%和 29.4%(图 6).图 6 为四组电池在低温下相对于常温容量的保持率,由图可见,DTD 组电池在 3 种低温环境中,具有最高的容量保持率,Ref 组和 ES 组的容量保持率较为接近,而 1,3-PS 组最差,此时锂离子在石墨材料内

的嵌入最为困难.

以上结果表明,低温下石墨的嵌锂要难于脱锂,而 DTD 对石墨的低温嵌锂具有明显的改善作用.

2.5 不同温度循环性能测试

作者对四组电池在常温和低温下的循环性能也进行了测试.如图 7 所示,四组电池在常温下的循环性能没有明显差异,但在低温下差异明显,如图 7-(B)所示,当环境温度为 0 °C 时,四组电池 Ref、DTD、1,3-PS 和 ES 组在 0.2C 下的可逆容量由首周的 274、309、166、212 mAh·g⁻¹ 下降至 20 周后的 191、292、199 和 115 mAh·g⁻¹.当环境温度为 -15 °C 时,差异更加明显,四组电池在 20 周循环过后的容量分别为 39、106、16 和 51 mAh·g⁻¹,循环结果表明 DTD 可以明显改善石墨电极的低温性能.

2.6 电化学交流阻抗结果分析

图 8 为石墨半电池在不同温度下以 0.1C 放电至 0.005 V 后进行的电化学交流阻抗(EIS)测试.从图中可以看出,随着测试温度的降低,四组电池

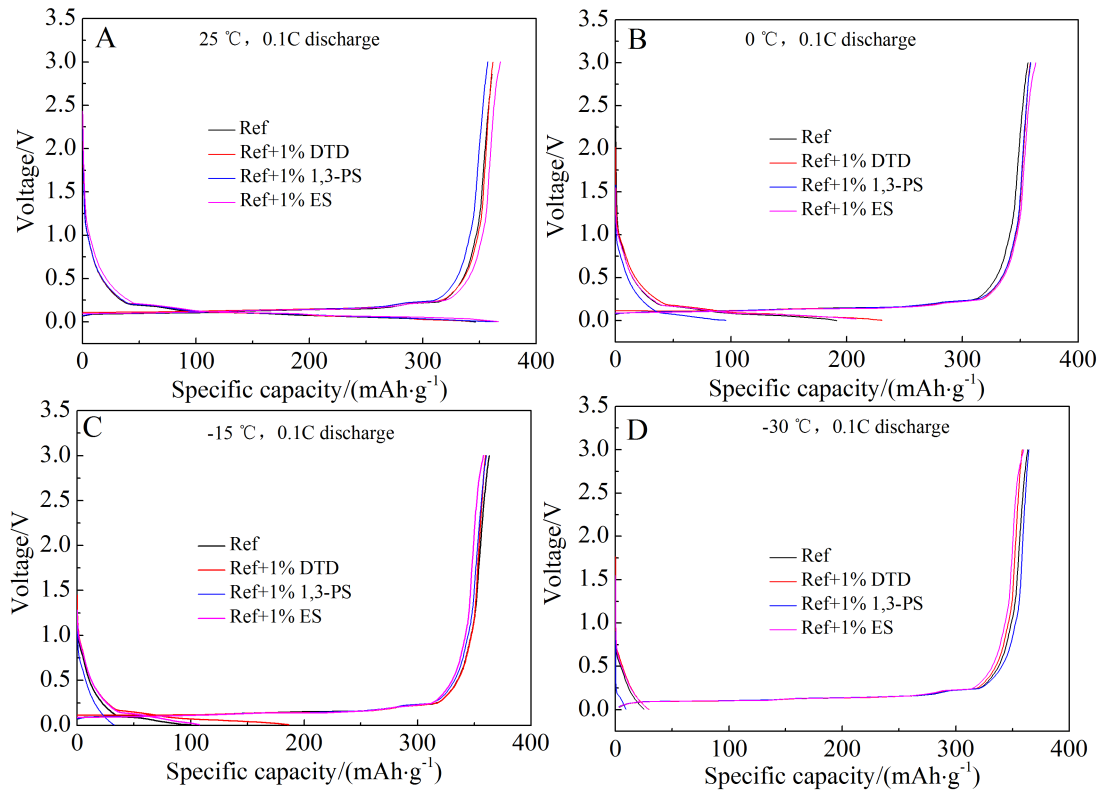


图 5 AG/Li 半电池在室温下充电、不同温度下放电的电化学曲线

Fig. 5 The electrochemical data of AG/Li half cells with different electrolytes charged at 25 °C, and discharged at (A)25 °C; (B) 0 °C; (C) -15 °C; (D) -30 °C

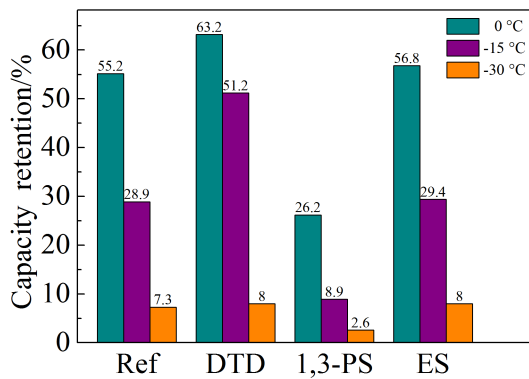


图 6 不同电解液组分的 AG/Li 电池在低温下的容量保持率(相对常温容量)

Fig. 6 The capacity retention graphs of the AG/Li batteries with various electrolytes at low temperatures (compared to the capacity at room temperature)

所表现出的阻抗值越来越大. 常温时, 四组电池的阻抗差值较小, 因此对电池的影响也较小. 而随着温度的降低, 阻抗值急剧增大. 从图 8-(B-D) 可以直观地看出, 在低温下四组电池阻抗值由大到小排

列顺序为: 1,3-PS 组 > ES 组 > Ref 组 > DTD 组, 阻抗的结果也与图 5 放电曲线的平台位置相对应, 阻抗小的电池所表现出的极化也小. 较小的阻抗可能是导致 DTD 组电池在低温下有较好表现的原因. 有一点需要注意的是图 8-(C) 中 Ref 与 DTD 阻抗相差并不大, 但在图 5-(C) 中的容量差异相当明显.

对于石墨负极而言, 随着嵌锂量的升高, 电极的阻抗会逐渐增大, 并且该趋势在温度越低的时候越明显^[12], 因此 DTD 组形成的膜具有更小的阻抗, 抵消了因嵌锂量大造成的阻抗上升的影响, 而在 -30 °C 下时, 电池的荷电阻抗非常大, 可以认为是由于存在特别大的阻抗使得电池难以进行正常放电.

2.7 扫描电镜测试

图 9 为 Ref 组与分别加入 1% DTD、1% 1,3-PS 及 1% ES 添加剂的电极材料在常温下经过首周循环后放大 20000 (20K) 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 从图中可以看出, 相对于 Ref 组 (图 9-

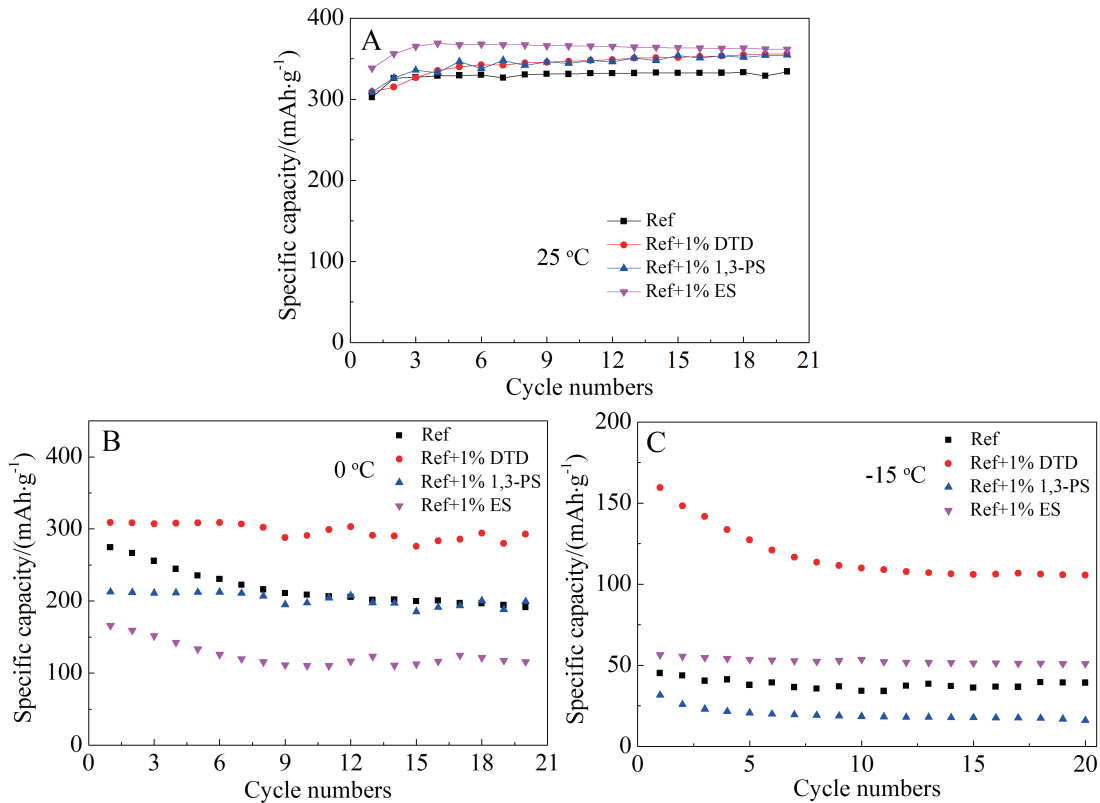


图 7 具有不同电解液组分的 AG/Li 电池在不同温度下的循环容量图

Fig. 7 Cycling performances of AG/Li half cells using different electrolytes at different low temperatures

(A), DTD、1,3-PS 和 ES 组的电极表面更为粗糙, 这说明了添加剂在石墨负极表面参与了成膜, 使得界面膜变得更粗糙. 从图 9- (B) 可以看出, DTD 组的界面膜最为明显, 也最为致密, 较好地保护了电极表面, 而 1,3-PS 和 ES 组在石墨表面形成的界面膜则均一性较差. 3 组添加剂组电池均在 Mapping 上检测到了 S 元素, 这进一步证明了添加剂参与了成膜.

2.8 X 射线光电子能谱分析

为进一步分析添加剂的引入对石墨材料界面组成的影响, 作者对其进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 的 S2p 谱的分析. 图 10 是经过常温化成后各组正极片表面的 S2p 谱图, 从图中可以看出, Ref 组表面没有检测到关于 S 谱的任何信号, 而引入了添加剂分子的 3 个极片表面均有检测到关于 S 的信号, 这也直接证明了 3 种添加剂分子均在石墨电极表面参与了成膜. 从 S2p 谱可以看出, 不同添加剂的分解产物有明显的区别. 在 DTD 组中, 只存在结合能为 169.2 eV 的峰, 对应的是 ROSO₂Li^[13], 它也被认为是 DTD 分解的主要产物^[14]. 在 1,3-PS 组

表面也观察到了这个峰, 同时在 167.1 eV 也检测到了一个峰, 它对应的是 Li₂SO₃^[13]. 在 ES 组中除了观察到这两个峰之外, 还在结合能为 163.6 eV 的位置观察到一个峰, 对应的物质是 RSSO₃ 类, 如 Li₂S₂O₃ 或者其他的一些硫类化合物, 如 C-S-C 信号等^[12]. 有文献报道 Li₂SO₃ 既不利于离子的传导也不利于电子的传导^[15], 而在低温下界面膜的离子电导率至关重要, 在 1,3-PS 和 ES 组极片中观察到了 Li₂SO₃ 等无机组分的存在, 而在 DTD 组的表面仅检测了 ROSO₂Li 的组分, 没有其它的无机成分, 这可能就是 DTD 低温下阻抗较小的原因之一.

3 结 论

本文研究了 3 种具有不同含硫官能团的添加剂 DTD、1,3-PS 和 ES 对石墨负极低温性能的影响. 研究表明, 3 种不同的添加剂分子均可以在石墨负极表面参与成膜, 但它们对石墨负极低温性能的影响有很大差异. DTD 分子参与形成的界面膜主要由有机物硫化物组成, 而这些有机物硫化物具有较小的阻抗, 因此 DTD 分子对石墨负极的低温性能具有明显的改善作用; ES 和 1,3-PS

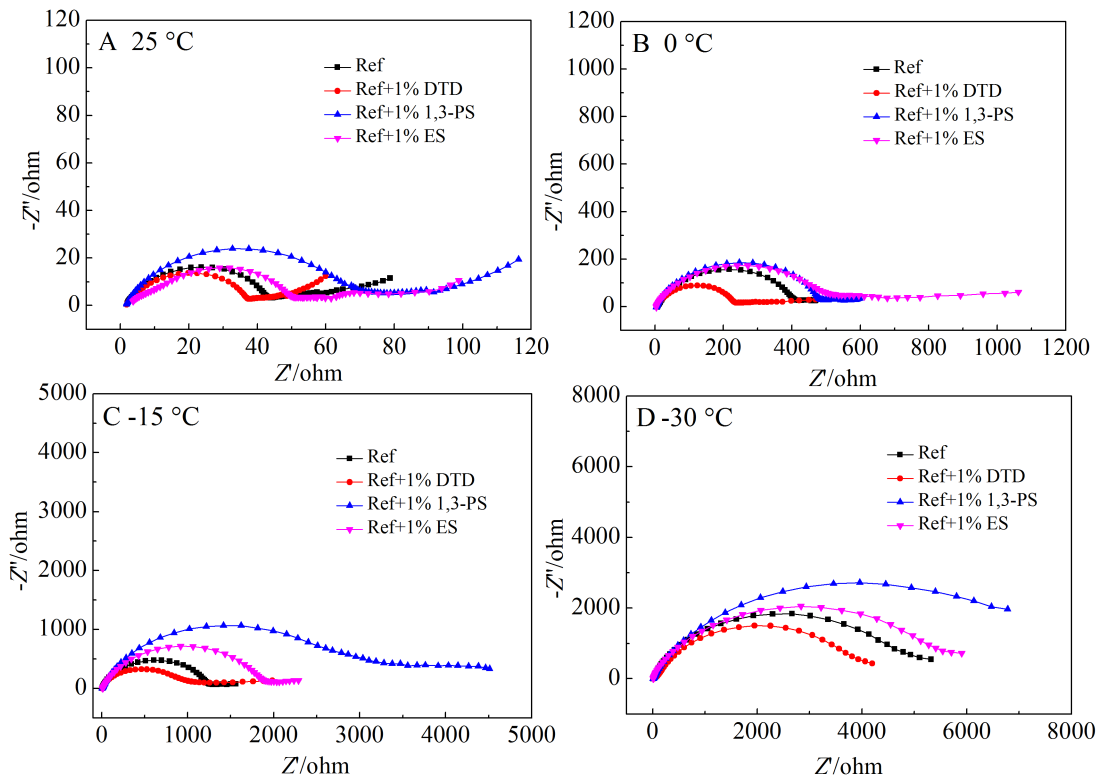


图 8 不同电解液组分的 AG/Li 电池在不同温度下的 EIS 曲线

Fig. 8 EIS results of AG/Li batteries with various electrolytes at different temperatures

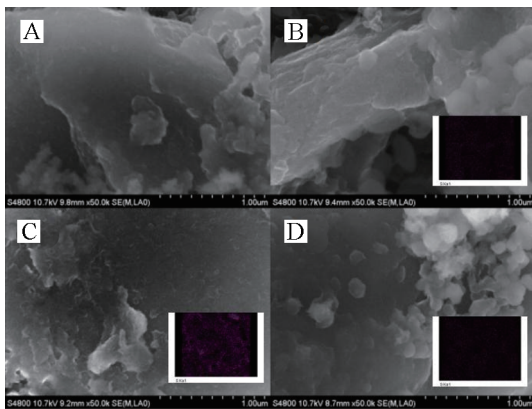


图 9 首周循环后的石墨表面 SEM 照片:

- A. Ref; B. Ref+1% DTD; C. Ref+1% 1,3-PS; D. Ref+1% ES

Fig. 9 SEM images of graphite electrodes after the first cycle:

- A. Ref; B. Ref+1% DTD; C. Ref+1% 1,3-PS; D. Ref+1% ES

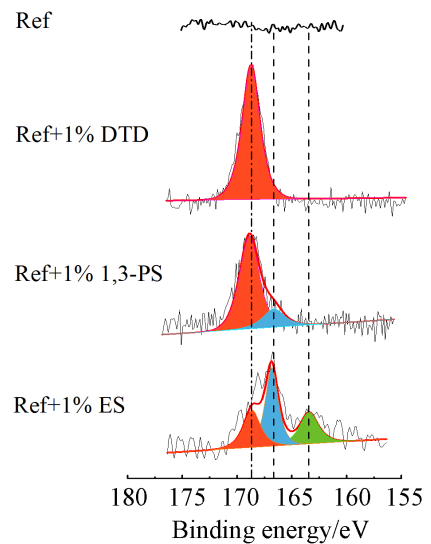


图 10 常温化成后的 AG 表面的 S2p 谱图

Fig. 10 S2p spectra of AG electrodes after the formation process

分子参与形成的界面膜中含有其它大量的无机组分,这些无机组分会导致界面膜阻抗较大,因此,ES 分子对石墨负极的低温性能没有明显作用,而

1,3-PS 甚至会对石墨负极的低温性能造成不利影响,这一研究结果对在商业化电池中使用含硫添加剂具有一定的指导意义。

参考文献(References):

- [1] Jung S, Park S, Yoon T, et al. Low-temperature performance improvement of graphite electrode by allyl sulfide additive and its film-forming mechanism[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(8): A1798-A1804.
- [2] Zhang G Q(张国庆), Ma L(马莉), Ni P(倪佩), et al. Research progress of low temperature electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(2): 209-213.
- [3] Bian F J(卞锋菊), Zhang Z R(张忠如), Yang Y(杨勇). Effect of fluoroethylene carbonate additive on low temperature performance[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(4): 355-360.
- [4] Yang C W(杨春巍), Wu F(吴锋), W B R(吴伯荣), et al. Low temperature performance of Li-ion battery with fluoroethylene carbonate electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2011, 17(1): 63-66.
- [5] Xia J, Sinha N N, Chen L P, et al. A comparative study of a family of sulfate electrolyte additives[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(3): A264-A274.
- [6] Xu M, Li W, Lucht B L. Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 804-809.
- [7] Huang W N, Xing L D, Zhang R Q, et al. A novel electrolyte additive for improving the interfacial stability of high voltage lithium nickel manganese oxide cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 71-77.
- [8] Bi T Y, Wei H Q, Fu S L, et al. A study on sulfites for lithium-ion battery electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1373-1378.
- [9] Jaguemont J, Boulon L, Dubé Y. A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures[J]. *Applied Energy*, 2016, 164: 99-114.
- [10] Zhang S S, Xu K, Allen J L, et al. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1): 216-221.
- [11] Huang C K, Sakamoto J S, Wolfenstine J, et al. The limits of low-temperature performance of Li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(8): 2893-2896.
- [12] Mendoza-Hernandez O S, Ishikawa H, Nishikawa Y, et al. State of charge dependency of graphitized-carbon-based reactions in a lithium-ion secondary cell studied by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 131(S1): 168-173.
- [13] Madec L, Petibon R, Tasaki K, et al. Mechanism of action of ethylene sulfite and vinylene carbonate electrolyte additives in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite pouch cells: Electrochemical, GC-MS and XPS analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(40): 27062-27076.
- [14] Hall D S, Allen J P, Glazier S L, et al. The solid-electrolyte interphase formation reactions of ethylene sulfate and its synergistic chemistry with prop-1-ene-1,3-sultone in lithium-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): A3445-A3453.
- [15] Kang B, Jung Y J. Understanding abnormal potential behaviors at 1st charge in Li_2S cathode material for rechargeable Li-S battery[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(31): 21500-21507.

Effects of Sulfur-Containing Additive on Low Temperature Performance of Graphite Anode

WU Ze-li, ZHENG Ye-zhen, ZHANG Zhong-ru, YANG Yong*

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The low temperature performance of lithium ion battery mainly depends on the graphite anode, and one of the research focuses is to improve the low temperature performance of the anode by additives. In this paper, the effects of different sulfur-containing functional groups such as DTD (ethylene sulfite), 1,3-PS (1,3-propane sultone) and ES (ethylene sulfite) on low temperature performances of artificial graphite materials were systematically studied. The results in density functional theory (DFT) calculations, cyclic voltammetry (CV), scanning electron microscopy (SEM) and charge-discharge measurement clearly demonstrated that all three sulfur-containing additives could participate in formation of films on the surface of electrode, which had a greater impact on the low temperature properties. The apparent enhancement was achieved with DTD because of the film formed with a smaller resistance. In contrast, the reduced performance was observed with 1,3-PS due to its non-conductive film formed at low temperatures, while no obvious effect with ES. The data in electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that these three kinds of additives influenced differently the low temperature performances of lithium ion battery due mainly to their significantly different impedances resulted from the films formed at the interfaces of electrodes.

Key words: lithium ion battery; artificial graphite; sulfur-containing additive; low temperature performance