

极端条件下电化学储能材料及器件关键问题及应用挑战

李勃森^{1,2}, 胡锦涛¹, 喻斌恺¹, 黎 晔¹, 王 卉^{1*}, 张胜利^{2*}, 陈明哲^{1*}

(1. 南京理工大学能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要:【目的】在能源结构向低碳化转型的背景下, 电化学储能技术凭借其高效能量转换效率, 已成为推动可再生能源规模化应用的关键支撑。然而, 极端环境下储能器件的性能退化问题, 显著限制了其实际应用潜力。为系统研究极端环境对电化学储能材料及器件的关键影响机制, 提出针对性优化策略, 提升储能器件的极端环境适应性。【方法】本文系统梳理了极端环境对电化学储能材料及器件的关键影响机制, 通过分析低温、高温、电解质及高盐度四类极端环境的作用机理, 聚焦于四类优化策略: 低温电解液改性、耐高温电极材料开发、仿生界面缓冲结构构建及抗盐腐蚀材料研发。【结果】改性策略显著提升了储能器件的极端环境适应性: 1) 低温电解液改性, 基于深共晶溶剂与高浓度锂盐的电解液, 在-50 °C下实现离子电导率4.8 mS/cm, 循环效率达92%; 2) 耐高温材料开发, 钠超离子导体型复合正极在80 °C下循环500次后容量保持率为91.3%; 3) 界面工程优化, 仿生梯度缓冲层设计使电极在15 MPa机械应力下界面分层率降低67%, 循环寿命延长3倍; 4) 抗盐腐蚀材料, 疏水性二维新型材料(MXene)/聚合物复合涂层在高盐度环境中将腐蚀速率抑制至0.02 mm/a, 电化学效率衰减率下降58%。【结论】未来研究应聚焦零应变合金电极、仿生离子通道电解质等关键材料, 构建多尺度失效分析模型与标准评估体系。通过跨学科融合, 推动电化学储能技术从实验室向深海、深空等极端环境规模化应用, 支撑全球能源转型。

关键词: 电化学储能; 极端条件; 界面失效; 材料设计; 电化学效率

中图分类号: TK01; TM911

文章编号: 1674-8069(2025)03-0426-11

文献标志码: A

DOI编号: 10.19944/j.epstep.1674-8069.2025.03.008

[引用本文格式] 李勃森, 胡锦涛, 喻斌恺, 等. 极端条件下电化学储能材料及器件关键问题及应用挑战[J]. 电力科技与环保, 2025, 41(3): 426-436.

LI Bosen, HU Jinqiao, YU Binkai, et al. Key issues and application challenges of electrochemical energy storage materials and devices under extreme conditions[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2025, 41(3): 426-436.

Key issues and application challenges of electrochemical energy storage materials and devices under extreme conditions

LI Bosen^{1,2}, HU Jinqiao¹, YU Binkai¹, LI Ye¹, WANG Hui^{1*}, ZHANG Shengli^{2*}, CHEN Mingzhe^{1*}

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu China)

Abstract: 【Objective】 Under the background of the transformation of energy structure to decarbonisation, electrochemical energy storage technology has become a key support to promote the large-scale application of renewable energy by virtue of its high energy conversion efficiency. However, the performance degradation of energy storage devices in extreme environments has significantly limited their practical application potential. In order to systematically study the key impact mechanisms of extreme environments on electrochemical energy storage materials

收稿日期: 2025-04-15 录用日期: 2025-06-10

Received: 2025-04-15 Accepted: 2025-06-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52202254); 江苏省自然科学基金项目(BK20220966); 江苏省自然科学基金重点项目(BK20243016); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(30922010708)

and devices, we propose targeted optimisation strategies to enhance the adaptability of energy storage devices to extreme environments. **[Methods]** This paper systematically investigates the key influence mechanisms of extreme environments on electrochemical energy storage materials and devices, and focuses on four optimisation strategies by analysing the mechanism of four types of extreme environments: low-temperature electrolyte modification, high-temperature-resistant electrode material development, biomimetic interfacial buffer structure construction, and salt corrosion-resistant material research and development. **[Results]** The modification strategy significantly improves the adaptability of energy storage devices to extreme environments: 1) low-temperature electrolyte modification, based on deep eutectic solvent and high concentration of lithium salt electrolyte, achieving ionic conductivity of 4.8 mS/cm at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a cycling efficiency of 92%; 2) development of high-temperature-resistant materials, the NASICON-type composite cathode has a capacity retention rate of 91.3% after cycling for 500 times at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. (3) interface engineering optimization, bionic gradient buffer layer design makes the electrode under 15 MPa mechanical stress interface delamination rate reduced by 67%, the cycle life is extended by 3 times; (4) anti-salt corrosion materials, hydrophobic two-dimensional new material (MXene)/polymer composite coatings in the high-salinity environment will be the corrosion rate suppressed to 0.02 mm/a, the electrochemical efficiency of the attenuation rate decreased by 58%. **[Conclusion]** Future research should focus on key materials such as zero-strain alloy electrodes and biomimetic ion-channel electrolytes, and build a multi-scale failure analysis model and standard evaluation system. Through interdisciplinary integration, electrochemical energy storage technology will be promoted from the laboratory to the extreme environments such as deep sea and deep space for large-scale application, supporting the global energy transition.

Key words: electrochemical energy storage; extreme conditions; interfacial failure; material design; electrochemical efficiency

0 引言

在能源结构低碳化转型的全球趋势下,电化学储能技术作为可再生能源规模化应用的核心技术支撑已经成为全球科技竞争的战略制高点。电化学储能系统(electrochemical energy storage systems, ESS)凭借其高效能量转换特性,在智能电网调频、新能源汽车动力系统、航空航天电源等领域展现出独特优势,特别是在极地科考、深空探测等极端服役环境中更凸显不可替代性^[1-2]。据国际能源署(International Energy Agency, IEA)预测,至 2030 年全球电化学储能装机容量将突破 $1.2\text{ TW}\cdot\text{h}$,其中极端环境应用场景的市场需求呈现快速增长趋势。

当下的电化学储能体系大部分在设计之初只考虑到在普通环境运行,对于极端环境下的运行仍存在许多亟待解决的科学问题,在极端工况下面临严峻挑战:如图 1 所示在超低温($<-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)环境下,电解液凝固与界面电荷传输迟滞导致容量骤降;高温($>60\text{ }^{\circ}\text{C}$)引发电极材料结构失稳与固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜分解;高机械应力($>10\text{ MPa}$)造成电极/电解质界面机械失效;强辐照($>100\text{ kGy}$)则加速电解液分解与集流体腐蚀。在

多物理场耦合作用下的材料失效机制,使得现有 ESS 在极端环境中的循环寿命不足常温条件的 30%,严重制约其在国家重大工程中的实际应用。因此,揭示极端条件下电化学储能材料的多尺度演变规律,建立跨尺度失效机理与性能调控理论,不仅具有重要的基础科学意义,更是突破全气候储能技术瓶颈、实现储能装备全域适用性的关键。

因此,无论从基础研究还是实际应用的角度,对电化学储能材料在极端条件下的研究进展的总结非常重要,这有助于推动储能材料产业的进一步发展。本文以储能材料的关键科学点和应用挑战为背景,从高/低温、高拉伸/剪切应力、电解质浓度、盐度环境角度梳理了极端环境下电化学储能材料的研究进展。最后讨论了电化学储能材料未来的发展方向和亟需解决的科学问题,为推进电化学储能材料在极端条件下的实际应用提供解决思路。

1 极端条件下电化学能量存储的关键科学点

1.1 极端温度下的热力学稳定性

近年来,锂离子电池在极端温度条件下的性能和热力学稳定性受到广泛关注。在低温环境下,锂离子电池的电荷转移电阻(R_{ct})显著增加,成为影响

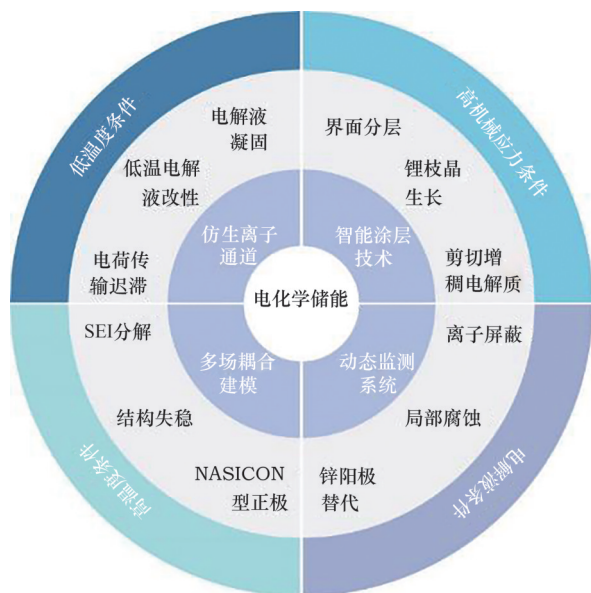


图1 极端条件下电化学储能材料及器件的关键挑战与应对策略

Figure 1 Key challenges and coping strategies of electrochemical energy storage materials and devices under extreme conditions

电池性能的主要因素,这主要归因于电极与电解质界面处的电荷转移过程热力学稳定性降低,导致电池反应动力学变慢^[3]。同时,电池内部电阻的增加使得充电时间延长,自加权平均充电功率(self weighted mean charging power, SWMCP)下降,尤其是在-10℃时,SWMCP比标准的20℃温度下降了15%^[4]。在高温环境下,传统的碳酸酯类电解质容易分解,层状氧化物正极(如 LiCoO_2)容易发生结构不稳定性和金属溶解,而尖晶石结构的 LiMn_2O_4 和磷酸铁锂(LiFePO_4)由于其高热稳定性和不易释放氧气的特性,在高温下表现出色。此外,石墨负极在高温下容易受到电解质分解的影响,形成不稳定的SEI膜,而硬碳和钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)在高温下表现出更好的稳定性^[5]。然而在电池的实际应用中,如电动汽车,极端温度不仅影响电池的充电和性能,还增加了舱室预调节和电池热管理(battery thermal management, BTM)系统的能耗,从而降低了车辆的效率和续航里程。通过使用主动电池热管理(BTM),可以显著改善车辆的充电性能和效率,减少充电时间和提高充电功率,同时在停车时进行电池加热和舱室预调节可以提高车队效率^[4,6]。

在低温环境下离子传输动力学变慢,电极反应

迟滞,容量与功率下降。因此探究对低温环境下离子在电解液、电极表面以及电极材料中的传输机制,对开发高性能低温电化学储能装置至关重要。低温对电解液性能的影响,使离子扩散动力学变慢,粘度增加,电导率下降^[7]。以往的研究通过添加防冻剂、提高盐浓度、引入共溶剂或设计新型电解液体系(如深共晶溶剂、局部高浓度电解液)等策略,有效降低了电解液的冰点,提升了低温下的离子传导性。例如,添加乙二醇或丙二醇等有机溶剂可显著降低水系电解液的冰点,而高浓度锂盐电解液则通过减少溶剂化分子数量,促进离子快速脱溶,增强低温性能^[8]。如图2所示,不同锂盐在低温下的性能对比,说明了优化锂盐组成对改善低温性能的重要性,为之后的研究提供了参考。

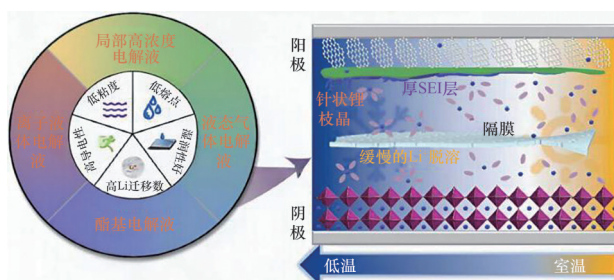


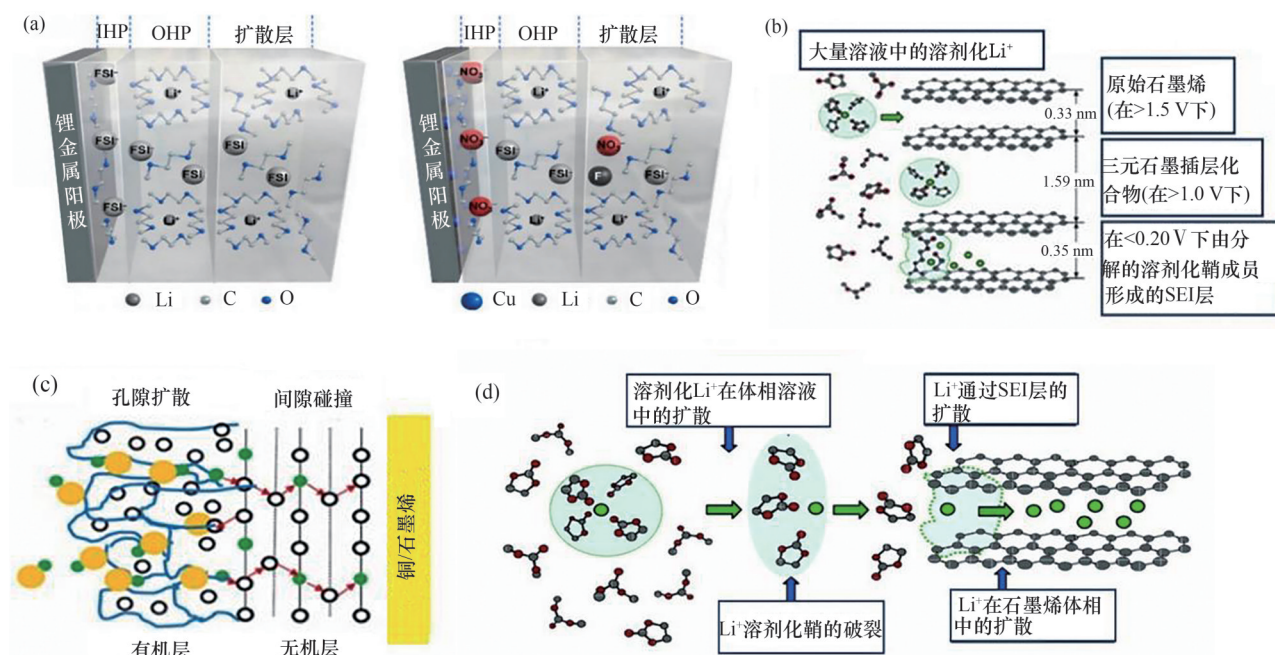
图2 低温对锂离子电池的负面影响和锂离子电池中低温电解质设计的总结^[8]

Figure 2 Illustration of the negative effect of low temperature on LIBs and summary of electrolyte design in LIBs for low temperature^[8]

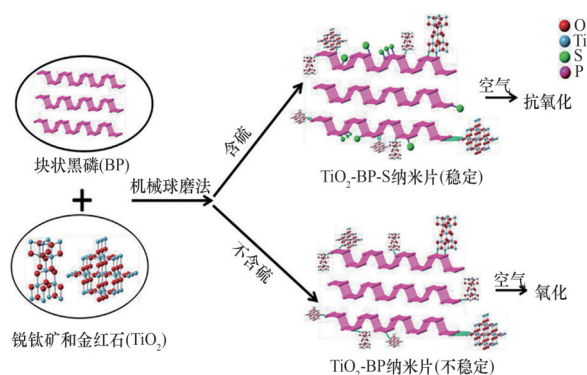
低温加剧了离子脱溶的难度,增加了电荷转移阻力。通过优化电解液组成和电极材料表面特性是改善这一问题的有效途径^[9]。通过选择合适的锂盐、溶剂和添加剂,可调节离子溶剂化结构,降低脱溶能垒,促进离子在界面的快速传输^[10]。同时如图3所示,减小电极材料颗粒尺寸、进行掺杂或表面涂层处理,也能有效提升离子在电极材料中的扩散能力,改善低温性能^[8]。

1.2 电极材料的结构稳定性

聚阴离子型化合物由于其结构稳定、循环性能好、电压平台高以及电化学性能可调节等特点被用于钠离子正极材料^[11]。铁基磷酸盐化合物作为该类材料的代表,因其低成本和环境友好而被大量研究^[12],但该类化合物的电化学性能并未达到实际应用的层次。一方面,钠离子脱嵌过程中的巨大体积

图3 低温下电极材料表面微观结构的变化^[8]Figure 3 Changes in the microstructure of the electrode material surface at low temperatures^[8]

膨胀限制了其循环寿命;另一方面,较低的容量和工作电势导致其较低的能量密度^[13]。近年来,拥有正磷酸根(PO_4^{3-})和焦磷酸根($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)的铁基混合聚阴离子化合物 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP)引起了广泛关注^[14],它综合了铁基磷酸盐(NaFePO_4)和焦磷酸盐($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)的优点,具有较高的理论比容量、较高的平均工作电压和较小的体积变化。Chen等^[15]通过一步溶胶-凝胶法合成了钠超离子导体(sodium super ionic conductor, NASICON)型可调 NFPP/碳(C)复合正极材料,碳均匀包覆的纳米颗粒结构提供了快速的电子传输和钠离子扩散能力,显示了出众的倍率性能和高/低温(50 ℃/-20 ℃)下优异的循环稳定性。Zhang等^[16]采用原位聚合的方法在被羟基修饰的黑磷表面均相沉积水平排列的聚(3,4-乙烯二氧噻吩, PEDOT)纳米纤维,同时增大了黑磷的电荷转移速率和电解液润湿性,表现出比黑磷/石墨烯复合材料更优异的储钠性能。如图4所示实验室条件下通过高能球磨法将硫掺杂进黑磷和 TiO_2 复合材料(TiO_2 -BP-S),制备出抗氧化、高容量的钠离子电池负极材料,并研究了该材料充放电下的电化学性能、暴露在空气中的稳定性以及电极材料体积膨胀等问题^[17]。研究表明,硫掺杂的黑磷与 TiO_2 复合材料在空气中的稳定性显著高于传统的 TiO_2 -BP复合

图4 含硫或无硫材料的球磨处理方案^[17]Figure 4 Scheme of the ball-milling treatment of materials with or without sulfur^[17]

材料。在制备的 TiO_2 -BP-S电极材料中,黑磷与 TiO_2 通过P-Ti键相连,同时与硫形成P-S键^[17]。这种结构不仅增强了材料的稳定性,还在充放电过程中有效抑制了钠离子脱嵌所引起的体积膨胀。该研究成果为黑磷及钛基材料的设计与制备提供了重要的理论参考,对开发高性能、可量产的钠离子电池具有广阔的应用前景。

1.3 电极材料的体积变化与界面失效

锑(Antimony, Sb)基电极材料作为一种潜在的电池材料,具有一定的商业化前景。从资源分布

来看中国是Sb资源已探明储量最多的国家,具有发展为产业的天然优势,其此外Sb基电极材料作为新型电池负极材料具有较高的理论比容量和合适的工作电压,能够提高电池的能量密度,研究高性能稳定的Sb基负极材料对电池产业的性能提升有很大帮助。与此同时Sb负极也存在许多亟需解决的问题;如图5中Sb在充放电过程中会发生巨大的体积变化,导致材料结构被破坏,以及被破坏后的电极材料会发生粉化与电解液发生副反应^[18]。

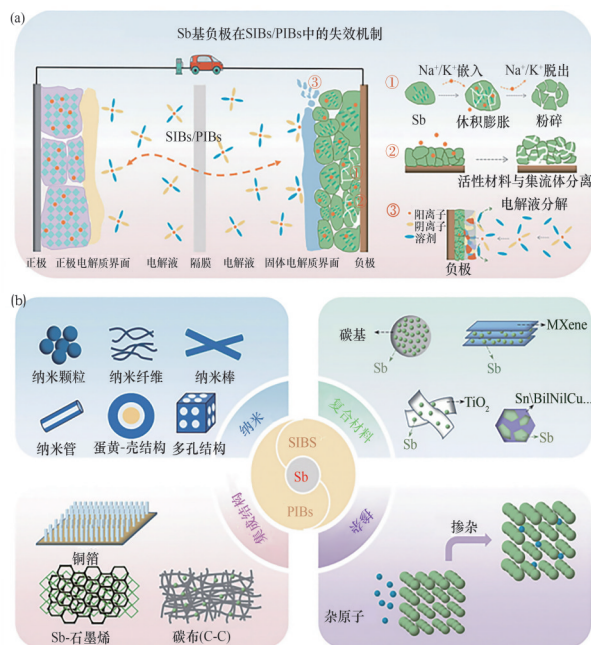


图5 (a)Sb基合金负极失效机理;(b)针对Sb基合金负极失效问题的解决方案^[18]

Figure 5 (a) Failure mechanism of the negative electrode of the Sb-based alloy; (b) Solution to the problem of anode failure of Sb-based alloys^[18]

在固态电池领域,界面稳定性和离子传输效率是影响电池性能的关键因素。如图6所示,高机械应力加剧了局部应变的异质性,增加了电子积累的晶界(grain boundary, GB)数量,锂离子减少。过大的机械压力是促进锂枝晶从界面缺陷传播到内部裂纹的直接驱动力。此外,高压还会导致内部微裂纹的形成、变形和固态电解质(solid state electrolyte, SSE)的突然破裂,从而导致固态锂电池(solid state battery, SSB)过早退化和失效^[19]。研究表明,界面稳定性与离子传输效率之间存在密切联系。通过优

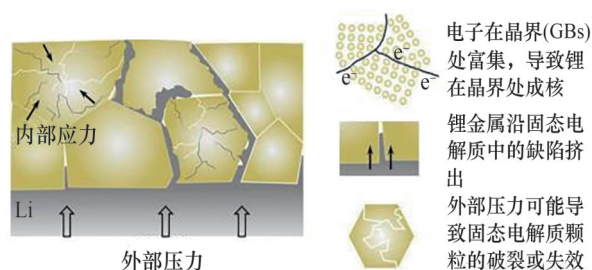


图6 高压下锂基SSB的不同失效模式^[19]

Figure 6 Different failure modes of lithium-based SSBs under high pressure^[19]

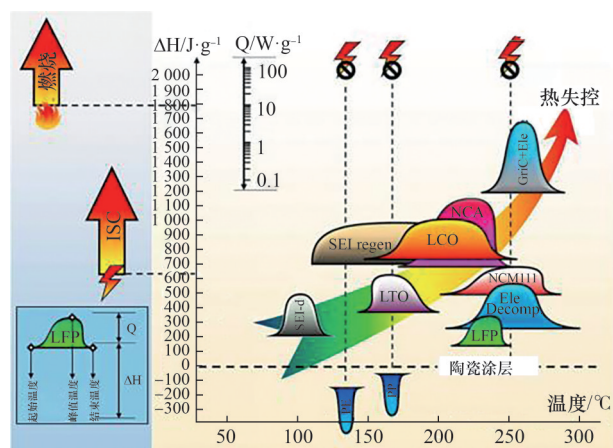
化界面结构和材料特性,可以显著提升电池的整体性能。例如,构建具有缓冲作用的电极结构和采用先进的制造工艺等策略,能够有效缓解界面处的机械应力,增强界面稳定性,从而提高离子传输效率。此外,采用具有高离子导电性的固态电解质材料,如氧化物固态电解质,可以进一步促进离子的快速传输^[20]。

综上所述,电极材料在极端条件下的体积变化和界面失效是影响ESS性能的关键因素。为了提高ESS在极端条件下的性能,需要深入研究电极材料的体积变化机制和界面失效机理,开发具有高体积稳定性和界面稳定性的电极材料和电解液。

2 电化学储能材料应用挑战

2.1 高/低温条件

长期以来,温度一直被认为是影响材料稳定性、设备寿命、安全性和性能的重要标准。高温环境会引发电化学储能体系的多级失效机制。在电化学储能材料的应用过程中,对锂离子电池的热失控机制研究揭示了其面临的诸多挑战^[21-22]。传统情况下,工程师在设计必须在正常温度范围之外运行的电子设备时,主要依赖于主动或被动冷却系统。尽管冷却系统有效地延伸了使用现有技术构建的电子设备的温度限制,但无法从根本上消除热失控引起的安全问题,只能缓解其带来的负面影响^[23]。研究指出,热失控是一个复杂的链式反应过程,涉及电池内部多种材料的化学反应,这些反应在高温下依次发生,形成恶性循环,导致电池温度急剧上升,最终引发热失控^[24]。为了量化和解释这些反应的动力学特性,图7能够清晰地展示电池内部各组分材料在热失控过程中的能量释放情况,包括化学

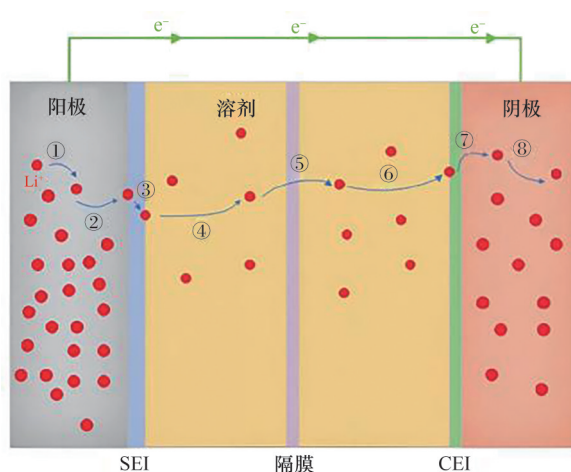
图7 锂离子电池热失控的能量释放图及其链式反应机制^[25]Figure 7 Energy release of lithium-ion battery thermal runaway and its chain reaction mechanism^[25]

反应、内部短路和燃烧等^[25]。这些研究结果为电化学储能材料在锂离子电池中的安全应用提供了重要的理论依据和实践指导,有助于推动电化学储能技术的进一步发展和广泛应用。

与高温环境形成对比,低温条件则引发截然不同的材料失效机制。 Li^+ 传输是锂离子电池正常运行的重要保证, Li^+ 从正极材料脱出进入电解液,在电解液中扩散并且通过电荷转移穿过SEI膜到达负极表面,嵌入负极实现充电;反之为放电过程。因此,锂离子电池在低温条件下受 Li^+ 在正负极材料、电解液中运动速率,SEI膜阻抗、电荷转移速率的影响。

从动力学角度出发, Li^+ 的运动、电荷转移速率主要受温度影响,所以在低温下调控 Li^+ 运动速率、降低 R_{ct} 的方法有:选择具有低电荷转移阻抗和宽温范围的电解质锂盐;选择熔点较低的电解液溶剂避免电池体系发生凝固^[26-28]。如图8所示, Li^+ 在电极表面与电子发生电荷交换前会经过SEI膜,SEI膜的 Li^+ 可导而电子不可导特性,避免了溶剂分子与 Li^+ 共嵌入负极材料中所产生的安全问题,但在低温条件下充放电时, Li^+ 受温度限制在电解液和负极材料中迁移速率减缓,不能完全嵌入石墨材料中,导致部分 Li^+ 在SEI膜表面还原,形成沉积物,也就是锂枝晶^[29]。

López等^[30]发现,这些锂枝晶会继续与电解液发生反应,不仅消耗大量电解液溶质,降低电池容量,还增加SEI膜厚度,阻碍了 Li^+ 的扩散。电解液溶剂既决定了电解液的离子迁移速率,还影响了电极表面SEI膜的形成。因此,通过优化出适合锂离子电

图8 锂离子电池在低温下运行面临的挑战^[26]Figure 8 Challenges faced by lithium-ion batteries when operating at low temperatures^[26]

池低温性能的电解液以提高电解液离子导电率和电极表面SEI膜的稳定性,是推进锂离子电池在高纬度地区、航空航天、军事等领域应用的关键,也是推动智慧城市建设和智能电网存储技术研究的重要保障。

2.2 电解质条件

电解质是电化学储能设备(如电池和超级电容器)中不可或缺的组成部分,其浓度对离子传输、界面稳定性和电化学性能具有重要影响,其中的固态电解质具有独特的优势。

固态氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)作为一种清洁能源技术,其性能和稳定性受到多种因素的影响,其中电解质材料的特性起着关键作用。图9展示了传统SOFC电解质材料的优缺点,SOFC的电解质通常采用具有高离子导电性和低电子导电性的材料,如钇稳定氧化锆(yttria-stabilized zirconia, YSZ)等^[31]。这些材料在高温下表现出良好的离子传导性能,但随着温度的降低,其离子导电性会显著下降,限制了电池在低温条件下的性能发挥。此外,电解质的热膨胀系数(thermal expansion coefficient, TEC)与电极材料的不匹配会导致热膨胀失配,进而引起电池在热循环过程中出现分层和性能退化等问题。例如,BSCF($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)等高性能阴极材料由于其较高的TEC值,与传统的YSZ电解质之间存在较大的热膨胀差异,这在温度变化时会导致阴极与电解质之间的分

层,影响电池的长期稳定性^[32]。

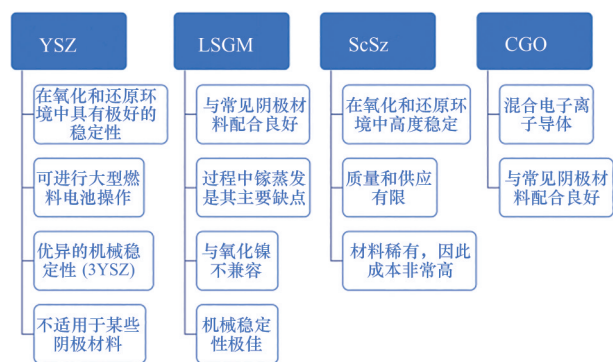


图9 传统SOFC电解质材料的比较^[32]

Figure 9 Comparison of traditional SOFC electrolyte materials^[32]

图10给出了SOFC的工作原理,为了降低SOFC的运行温度并提高其性能,研究人员采用了多种策略来优化电解质材料。一种有效的方法是使用掺杂元素来调整电解质的物理和化学性质。例如,通过掺杂钪(Sc)等元素到氧化锆中,可以显著提高电解质在低温下的离子导电性,同时降低其TEC值,使其更接近电极材料的TEC,从而减少热膨胀失配带来的问题^[33-34]。此外,采用双层电解质结构也是一种常见的优化策略,即在传统的YSZ电解质上添加一层具有较低TEC值的材料,如掺杂铈的氧化物(CGO),以形成阻挡层,防止阴极材料与YSZ电解质直接接触,从而减少有害反应并提高电池的稳定性^[33-35]。

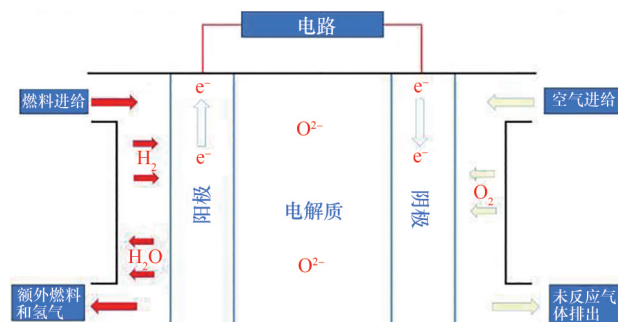


图10 SOFC的工作原理^[36]

Figure 10 The working principle of SOFC^[36]

先进的薄膜沉积技术也为改善电解质性能提供了新的途径。物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)技术,如磁控溅射、电子束蒸发和脉

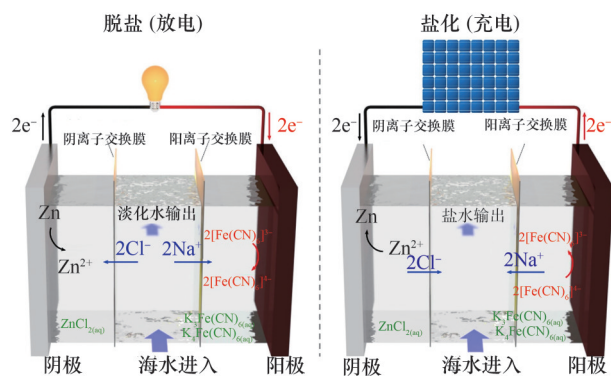
冲激光沉积等,能够制备出超薄且致密的电解质薄膜,显著降低电解质的厚度,从而减少离子传输阻力,提高电池的性能^[32]。例如,通过电子束蒸发技术多孔阳极支撑体上制备YSZ电解质薄膜,可以实现较低的运行温度和较高的功率密度,同时保持良好的气密性和机械稳定性^[34]。这些技术的发展为SOFC的商业化应用提供了新的可能性。

综上所述,电解质材料的优化对于提高SOFC的性能和稳定性具有重要意义。通过调整电解质的组成、结构和制备工艺,可以有效解决热膨胀失配、低温性能下降等问题,推动SOFC技术的发展和未来应用。未来的研究应进一步探索新型电解质材料和制备技术,以实现更高性能、更低成本的SOFC系统。

2.3 高盐度条件

高盐度环境(如海水、盐湖或工业废水处理场景)对电化学储能系统的材料性能和稳定性提出了独特挑战。图11给出了高盐度环境下电化学电解水的工作原理,这类环境中高浓度的电解质离子(如 Cl^- 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 等)不仅会加速材料的化学腐蚀和物理劣化,还可能干扰电极反应的动力学过程,导致储能器件容量衰减、循环寿命缩短甚至功能失效。铝合金阳极具有大容量、高电流效率、驱动电位适中等特点,被广泛应用于海洋建设领域^[37]。但其在某些高温密闭环境表现不佳,如生产水舱等。在特定工况条件下,阳极表面极易形成致密钝化膜层,该钝化层不仅显著加速了材料局部腐蚀速率的提升,同时诱发电极界面电化学反应效率的显著衰减,最终导致电极寿命呈现非线性缩减趋势。这一现象不仅让金属设施的阴极保护设计变得更加复杂,也强调了对阳极材料性能优化的迫切需求。

研究表明,随着溶液盐度的升高,铝基牺牲阳极呈现自腐蚀电位显著负移,其极化电阻随之呈现指数级衰减,并伴随腐蚀产物形貌由均质层状向多孔枝晶结构转变。具体而言,如表1所示在55℃低氧海水中,铝阳极在35‰盐度下的电化学效率为79.60%,而在240‰盐度下,这一效率下降至39.43%^[39]。这种性能下降主要归因于高盐环境中氯离子浓度的增加,容易诱发和加剧铝阳极的晶间腐蚀,导致阳极表面形成微观原电池,加速晶界溶解和晶粒脱落。此外,高盐度环境还可能破坏铝阳极表面的钝化膜,进一步加剧腐蚀。

图 11 海水淡化的工作原理^[38]Figure 11 The working principle of desalination^[38]表 1 铝阳极实际电容量^[39]Table 1 Actual capacitance of aluminum anodes^[39]

试验样品	盐度/‰	温度/℃	容量/(A·h)·kg ⁻¹	电化学效率/%
Al 1	35.0	55	2 301	79.60
Al 2	137.5	55	1 230	42.54
Al 3	240.0	55	1 140	39.43

相比之下,锌阳极在相同条件下的表现更为稳定。锌阳极的电位变化与铝阳极类似,但电化学效率变化不大,且腐蚀形貌较为均匀。在不同盐度的溶液中,锌阳极与铝阳极的电位接近,且未出现电位极性反转现象^[39]。这表明锌阳极在高温低氧高盐度海水中具有更稳定的电化学性能,适用于特殊环境下的阴极保护。

盐度的周期性变化对电池的保护效果也具有重要影响。在河流入海口等区域,由于淡水与海水混合以及潮汐变化,水体盐度呈现周期性波动。研究表明,盐度循环会导致 Q235 钢的严重腐蚀,且盐度差越大,腐蚀越严重^[40-41]。在盐度循环条件下,铝牺牲阳极虽然仍能为 Q235 钢提供良好保护,但其消耗量增加,电流效率降低。例如,在 3.1‰~0‰ 盐度循环下,铝阳极的电流效率仅为 85% 左右,远低于固定盐度条件下的 95% 以上。这主要是因为盐度变化导致铝阳极表面吸附不同盐度的水层,增加了阳极的自腐蚀^[40,42]。此外,盐度循环还会影响钙镁沉积层的形成,进而影响保护效果。在高盐度条件下, Q235 钢表面更容易形成钙镁沉积层,获得较好保护;而在低盐度条件下,沉积层难以形成,保护效果降低。这种盐度变化引起的保护效果波动,增加

了阴极保护设计的复杂性。

在盐度条件复杂的情况下,电池性能和保护效果面临诸多挑战。一方面,高盐度环境加剧了阳极材料的腐蚀,降低了电化学效率和使用寿命;另一方面,盐度变化导致保护效果不稳定,增加了设计和维护的难度。为应对这些挑战,研究开发新型阳极材料或腐蚀防护技术显得尤为重要。例如,通过优化阳极合金成分,提高其抗腐蚀性;或者采用涂层联合阴极保护的方法,减少未保护风险。此外,深入研究盐度变化对电池性能的作用机理,有助于制定更合理的保护方案,确保在复杂盐度环境下的有效防护^[42]。

综上所述,盐度条件对电池性能和工作具有显著影响,既包括直接的电化学性能变化,也涉及保护效果的波动。面对这些挑战,需要从材料研发、技术改进和机理研究等多方面入手,以提高电池在复杂盐度环境下的可靠性和有效性。

3 结论与展望

极端条件下电化学储能技术的性能优化是推动其在新能源领域规模化应用的核心挑战。图 12 总结了极端环境(如超低温、超高温、高机械应力、高盐度等)对储能材料及器件的关键影响机制:极端温度通过热力学失衡加速电极相变与电解液分解,高机械应力引发界面分层与结构疲劳,高盐度环境加剧离子屏蔽与材料腐蚀,而超高速率充放电极化效应则导致局部热失控。针对这些问题,表 2 总结了当前对于极端环境下储能材料的研究现状,例如梯度结构电极设计、仿生界面工程及剪切增稠电解质等策略已展现出提升极端环境适应性的潜力,验证了材料-结构-系统协同优化的可行性。未来研究需聚焦于极端耐受材料的精准设计(如零应变合金、仿生离子通道电解质)、界面失效机制的动态解析(结合原位表征与多物理场建模)、耐辐照封装与智能热管理技术开发,同时建立涵盖复合极端条件的标准化评价体系与多尺度失效数据库。通过材料基因组学、人工智能与跨尺度制造的深度融合,电化学储能技术有望突破现有理论极限,实现从实验室到深海基站、深空探测等极端场景的跨越式应用,为全球能源转型与碳中和目标提供关键支撑。

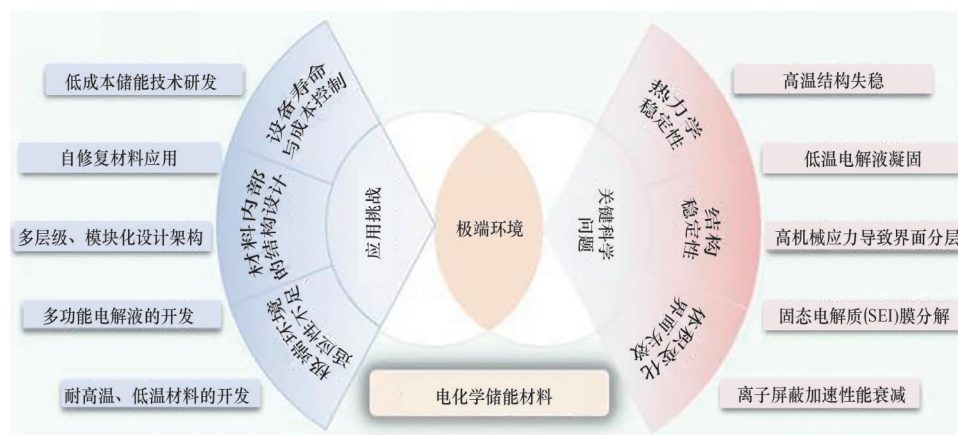


图12 极端环境下的电化学储能材料

Figur 12 Electrochemical energy storage materials under extreme conditions

表2 极端环境下电化学储能材料的研究现状

Table 2 Research status of electrochemical energy storage materials under extreme conditions

研究方向	关键结论	研究方法	参考文献
极端环境下的储能材料	高温致电池性能衰减	电化学分析	[43-44]
	低温减缓离子传输	同位素标记	[45-46]
	高湿度使电极表面降解	电子能量损失谱	[47]
	高应力破坏电极结构	机械测试	[48-49]
	高盐度破坏电解质环境	分子动力学模拟	[50]

参考文献:

- [1] CHEN Mingzhe, ZHANG Yanyan, XING Guichuan, et al. Electrochemical energy storage devices working in extreme conditions [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(6): 3323-3351.
- [2] CHO Y, GABBAR H A. Review of energy storage technologies in harsh environment[J]. Safety in Extreme Environments, 2019, 1(1-3): 11-25.
- [3] ZHANG S S, XU K, JOW T R. The low temperature performance of Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(1): 137-140.
- [4] LINDGREN J, LUND P D. Effect of extreme temperatures on battery charging and performance of electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2016, 328: 37-45.
- [5] RODRIGUES M T F, BABU G, GULLAPALLI H, et al. A materials perspective on Li-ion batteries at extreme temperatures[J]. Nature Energy, 2017, 2(8): 17108.
- [6] CHEN Meng, LI Jingjing. Experimental study on heating performance of pure electric vehicle power battery under low temperature environment[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 172: 121191.
- [7] NIAN Qingshun, SUN Tianjiang, LIU Shuang, et al. Issues and

opportunities on low-temperature aqueous batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130253.

- [8] LIN Wang, ZHU Mengyu, FAN You, et al. Low temperature lithium-ion batteries electrolytes: Rational design, advancements, and future perspectives[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 905: 164163.
- [9] LI Fuyun, HU Xianluo. Zinc metal energy storage devices under extreme conditions of low temperatures [J]. Batteries & Supercaps, 2020, 4(3): 389-406.
- [10] SUN Yinglun, LIU Bao, LIU Lingyang, et al. Ions transport in electrochemical energy storage devices at low temperatures [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(15): 2109568.
- [11] 朱晟, 彭怡婷, 闵宇霖, 等. 电化学储能材料及储能技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(9): 4837-4852.
- ZHU Sheng, PENG Yiting, MIN Yulin, et al. Research progress on materials and technologies for electrochemical energy storage [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9): 4837-4852.
- [12] LIU Yao, ZHOU Yirong, ZHANG Junxi, et al. Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 5(2): 1306-1314.
- [13] KOSOVA N V, BELOTSEKOVSKY V A. Sodium and mixed sodium/lithium iron ortho-pyrophosphates: Synthesis, structure and electrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2018, 278: 182-195.
- [14] WU Xuehang, ZHONG Guiming, YANG Yong. Sol-gel synthesis of $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction [J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 666-674.
- [15] CHEN Mingzhe, HUA Weibo, XIAO Jin, et al. NASICON-type air-stable and all-climate cathode for sodium-ion batteries with low cost and high-power density [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1480.
- [16] ZHANG Yu, SUN Wenping, LUO Zhongzhen, et al.

- Functionalized few-layer black phosphorus with super-wettability towards enhanced reaction kinetics for rechargeable batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 576–586.
- [17] SONG Tianbing, CHEN Hai, LI Zhi, et al. Creating an air-stable sulfur-doped black phosphorus-TiO₂ composite as high-performance anode material for sodium-ion storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(22): 1900535.
- [18] 张冬玉,王春丽,程勇,等. 钠/钾离子电池用铋基负极研究进展:失效分析及解决方案[J]. *应用化学*, 2024, 41(5): 616–636.
- ZHANG Dongyu, WANG Chunli, CHENG Yong, et al. Research progress of antimony-based anode for sodium/potassium ion batteries: failure analysis and solutions [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2024, 41(5): 616–636.
- [19] XU Hongfei, YANG Shubin, LI Bin. Pressure effects and countermeasures in solid-state batteries: a comprehensive review [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(16): 2303539.
- [20] 王钦,张艳岗,梁君飞,等. 硅基固态电池的界面失效挑战与应对策略[J]. *储能科学与技术*, 2024: 1–12.
- WANG Qin, ZHANG Yangang, LIANG Junfei, et al. Challenges and strategies for interface failures in siliconbased solid-state batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024: 1–12.
- [21] LI Qiao, YANG Liting, LIANG Guisheng, et al. Negative Thermal Expansion Behavior Enabling Good Electrochemical-Energy-Storage Performance at Low Temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(7): e202419300.
- [22] LIN Xinrong, SALARI M, ARAVA L M R, et al. High temperature electrical energy storage: advances, challenges, and frontiers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(21): 5848–5887.
- [23] DOUGHTY D H, ROTH E P. A general discussion of li ion battery safety [J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2012, 21(2): 37.
- [24] FENG Xuning, FANG Mou, HE Xiangming, et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 294–301.
- [25] FENG Xuning, OUYANG Minggao, LIU Xiang, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246–267.
- [26] 封迈,陈楠,陈人杰. 锂离子电池低温电解液的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(3): 792–807.
- FENG Mai, CHEN Nan, CHEN Renjie. Research progress of low-temperature electrolyte for lithium-ion battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(3): 792–807.
- [27] 韦连梅,燕溪溪,张素娜,等. 锂离子电池低温电解液研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(1): 69–77.
- WEI Lianmei, YAN Xixi, ZHANG Suna, et al. Progress of low-temperature electrolyte for lithium-ion battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(1): 69–77.
- [28] 闫春生,李媛媛,刘园园. 锂离子电池电解质锂盐的发展历程和新型锂盐的研究进展[J]. *河南化工*, 2016, 33(4): 14–17.
- YAN Chunsheng, LI Yuanyuan, LIU Yuanyuan. Development of lithium ion battery electrolyte and research progress of novel lithium salts [J]. *Henan Chemical Industry*, 2016, 33(4): 14–17.
- [29] LÓPEZ C M, VAUGHEY J T, DEES D W. Morphological transitions on lithium metal anodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(9): A726.
- [30] LÓPEZ C M, VAUGHEY J T, DEES D W. Insights into the role of interphasial morphology on the electrochemical performance of lithium electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(6): A873.
- [31] CHELMEHSARA M E, MAHMOUDIMEHR J. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(32): 15521–15530.
- [32] CHASTA G, HIMANSHU, DHAKA M S. A review on materials, advantages, and challenges in thin film based solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(11): 14627–14658.
- [33] SHAH N, XU X Y, LOVE J, et al. Mitigating thermal expansion effects in solid oxide fuel cell cathodes: A critical review [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 599: 234211.
- [34] VINCHHI P, KHANDLA M, CHAUDHARY K, et al. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110724.
- [35] 李伟章,梁钜杰,林剑春,等. 固体氧化物燃料电池机械性能研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2025: 1–12.
- LI Weizhang, LIANG Jujie, LIN Jianchun, et al. Recent progress on mechanical performance of solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2025: 1–12.
- [36] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(44): 23988–24013.
- [37] 彭晶晶,刘静,张弦,等. 合金元素在 Al 基牺牲阳极中的作用机理[J]. *材料导报*, 2022, 36(17): 141–148.
- PENG Jingjing, LIU Jing, ZHANG Xian, et al. Activation mechanisms of alloy elements on aluminum-based sacrificial anodes [J]. *Materials Reports*, 2022, 36(17): 141–148.
- [38] DESAI D, BEH E S, SAHU S, et al. Electrochemical desalination of seawater and hypersaline brines with coupled electricity storage [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(2): 375–379.
- [39] 陈亚林,黄卫国,盛家程,等. 高温低氧环境下铝、锌阳极在高盐度海水中的性能研究[J]. *环境技术*, 2023, 41(10): 76–81+89.
- CHEN Yalin, HUANG Weiguo, SHWNG Jiacheng, et al. Study on the properties of aluminum anode and zinc anode in high salinity seawater under high temperature and low oxygen environment [J]. *Environmental Technology*, 2023, 41(10): 76–81+89.
- [40] 黄振风,郭建章,刘广义,等. 海水干湿交替环境对铝合金牺牲阳极性能的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2016, 37(2): 160–164.
- HUANG Zhenfeng, GUO Jianzhang, LIU Guangyi, et al. Effect of wet-dry cycling on performance of aluminum alloy sacrificial anodes

- in seawater[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(2): 160–164.
- [41] 张国庆, 钱思成, 张有慧, 等. 深海低温高压条件下铝合金牺牲阳极电化学性能研究[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(3): 23–29+89. ZHANG Guoqing, QIAN Sicheng, ZHANG Youhui, et al. Study on electrochemical properties of aluminum alloy sacrificial anodes under the conditions of low temperature and high pressure in the deep sea [J]. Total Corrosion Control, 2019, 33(3): 23–29+89.
- [42] 刘学庆, 苏文, 赵喜喜, 等. 盐度变化对铝牺牲阳极保护效果的影响[J]. 海洋科学, 2021, 45(8): 34–39. LIU Xueqing, SU Wen, ZHAO Xixi, et al. Effect of salinity variation on the protective performance of Al sacrificial anode [J]. Marine Sciences, 2021, 45(8): 34–39.
- [43] YANG Xiaoguang, ZHANG Guangsheng, GE Shanhai, et al. Fast charging of lithium-ion batteries at all temperatures[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(28): 7266–7271.
- [44] YOU Lei, DUAN Kaijia, ZHANG Ganbing, et al. N, N-dimethylformamide electrolyte additive via a blocking strategy enables high-performance lithium-ion battery under high temperature [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(10): 5942–5950.
- [45] CHEN Mingzhe, ZHANG Yanyan, XING Guichuan, et al. Building high power density of sodium-ion batteries: importance of multidimensional diffusion pathways in cathode materials [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 152.
- [46] MO Funian, LIANG Guojin, MENG Qiangqiang, et al. A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20°C [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(2): 706–715.
- [47] BRUGGE R H, HEKSELMAN A K O, CAVALLARO A, et al. Garnet electrolytes for solid state batteries: visualization of moisture-induced chemical degradation and revealing its impact on the Li-ion dynamics [J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(11): 3704–3713.
- [48] WANG Donghong, LI Hongfei, LIU Zhuoxin, et al. A nanofibrillated cellulose/polyacrylamide electrolyte-based flexible and sewable high-performance Zn-MnO₂ battery with superior shear resistance [J]. Small, 2018, 14(51): 1803978.
- [49] WANG Jiangyan, LIAO Lei, LI Yuzhang, et al. Shell-protective secondary silicon nanostructures as pressure-resistant high-volumetric-capacity anodes for lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2018, 18(11): 7060–7065.

- [50] CHEN Ming, FENG Guang, QIAO Rui. Water-in-salt electrolytes: An interfacial perspective [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2020, 47: 99–110.



第一作者简介:李勃森(2002—),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池正极材料等方面的研究, 2623713045@qq.com;



胡锦涛(2001—),男,硕士研究生,主要从事钠离子电池的钒基氟磷酸盐正极材料等方面的研究, hujinqiao@njust.edu.cn;



喻斌恺(2000—),男,博士研究生,主要从事锂离子电池正极材料等方面的研究, ybk19144615232021@163.com;



黎晔(2002—),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池正极材料等方面的研究, 1099497508@qq.com;



通信作者简介:王卉(1987—),男,副教授,主要从事烟气脱氯/汞系统应用及在线监测等方面的研究, wanghui22@njust.edu.cn;



通信作者简介:张胜利(1984—),男,教授,主要从事光电材料的计算与机器学习等方面的研究, zhangslvip@njust.edu.cn;



通信作者简介:陈明哲(1990—),男,教授,主要从事二次电池材料与器件等方面的研究, chenmingzhe@njust.edu.cn.

(编辑 沈凡卉)