

专家讲座

## 锂离子电池基础科学问题 ( ) ——非水液体电解质材料

刘亚利, 吴娇杨, 李 泓  
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘 要:** 电解质是锂离子电池的重要组成部分, 它起着在正负极之间传输  $\text{Li}^+$  的作用。因此, 电解质的研究与开发对锂离子电池来说至关重要, 然而综合性能优异、满足不同应用的电解液并不容易开发。本文简介了非水液体电解质的发展历史和基本性质, 然后分别从锂盐、溶剂和添加剂方面进行论述, 最后介绍了离子液体、凝胶聚合物电解质和高电压电解质, 认为未来锂离子电池电解质要解决的问题有: 电解液和电池的安全性、提高电解质的工作电压、拓宽其工作温度范围、延长电池寿命和降低成本。

**关键词:** 锂离子电池; 非水有机液体电解质; 离子液体; 凝胶聚合物电解质; 高电压电解质

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.03.012

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2014) 03-262-21

## Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries ( ) ——Nonaqueous electrolyte materials

LIU Yali, WU Jiaoyang, LI Hong  
(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The electrolyte is a very important component in lithium ion batteries. Practically, it is quite difficult to find an optimized electrolyte composition to satisfy different requirements for various applications. In this article, the nonaqueous electrolytes, including history, basic properties, solvents, lithium salts, additives, ionic liquids, gel polymer electrolytes and high voltage electrolytes are summarized briefly. Several problems needs to be solved in the future: Improving the safety of the electrolyte, extending voltage range and temperature ranges, prolonging the cycle life and service life, lowering the cost.

**Key words:** lithium ion batteries; nonaqueous organic liquid electrolyte; ionic liquids; gel polymer electrolyte; high voltage electrolyte

非水有机电解液电解质包含非水有机溶剂和锂盐。

1958年, Tobias等<sup>[1]</sup>发现  $\text{LiClO}_4$  可以通过电沉积方法从碳酸丙烯酯(PC)溶剂中沉淀下来, 从此PC溶剂成为受关注的研究对象。PC熔点(-49.2 )低, 沸点(241.7 )和闪点(132 )高, 因此

含有PC的电解液具有好的低温性能和安全性能。在开发碳负极材料时, 研究发现, 溶剂化的  $\text{Li}^+$  容易向结晶度较高的石墨系碳负极材料共嵌入<sup>[2]</sup>, 使石墨层发生剥离<sup>[1]</sup>, 导致锂离子电池循环性能下降。而结晶度低的碳不容易发生共嵌入, 与PC有一定的兼容性<sup>[3]</sup>。在第一代商业化的锂离子电池中, Sony公司<sup>[4]</sup>采用PC作为溶剂的主要成分, 针状焦作为负极,  $\text{LiCoO}_2$  作为正极。进一步研究发现, 高熔点的碳酸乙烯酯(EC)与石墨材料兼容<sup>[5]</sup>。在嵌锂过程中能在石墨表面形成有效、致密、稳定的固体电解质膜(SEI), 主要分解产物包括  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{PEO-Li}$  等, 大大提高了电池的循环寿命。EC

收稿日期: 2014-03-31; 修改稿日期: 2014-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金(51325206)及国家重点基础研究发展计划(973)(2012CB932900)项目。

第一作者: 刘亚利(1987—), 女, 博士研究生, 研究方向为电解质及锂空气电池, E-mail: liuyali09@gmail.com; 通讯联系人: 李泓, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

的熔点高、介电常数大、黏度大,一般不单独使用EC作为溶剂。相对于环状碳酸酯,链状的碳酸酯溶剂具有较低的黏度、较低的介电常数以及较低的沸点和闪点。1994年Guyomard等<sup>[6]</sup>使用链状碳酸二甲酯<sup>[7]</sup>(DMC)与EC的混合物作为溶剂,DMC与EC可以任意比例共混。其它被研究的链状碳酸酯包括碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等<sup>[8]</sup>。在目前商业化的锂离子电池中,一般采用EC与低黏度的链状碳酸酯的混合物作为溶剂<sup>[9]</sup>。

20世纪80年代醚类因其具有较低的黏度、较高的离子电导率也曾被研究过。四氢呋喃(THF)在可充放金属锂电池中的循环效率可以达到88%<sup>[10]</sup>,二甲基四氢呋喃(2-MeTHF)的循环效率平均为96%<sup>[11]</sup>,二乙醚(DEE)达到了98%<sup>[12]</sup>。在醚类的电解液体系中,高倍率充放电情况下,锂枝晶的问题得到了很好的抑制。但是含有醚类的电解液容量保持率不好,长期循环也很难避免生长锂枝晶,最终刺穿隔膜导致电池短路<sup>[13]</sup>,并且醚类溶剂沸点较低,应用受到限制,在锂离子电池中没有获得应用。

锂盐是电解质中锂离子的提供者,其阴离子也是决定电解质物理和化学性能的主要因素。

20世纪70年代,研究者开始关注充放电过程中金属Li负极表面锂枝晶的形貌问题。研究发现,除了溶剂,锂盐也起着相当重要的作用,LiAsF<sub>6</sub>优于LiClO<sub>4</sub>。在相当长一段时间内,LiAsF<sub>6</sub>与醚类混合溶剂作为可充放金属锂电池的电解液<sup>[14]</sup>成为研究的热点,由于As具有毒性,且LiAsF<sub>6</sub>价格较高,因而LiAsF<sub>6</sub>的应用受到了限制。LiBF<sub>4</sub>在有机溶剂中的电导率偏低,阻碍了它作为主要导电盐的应用。在20世纪60年代末LiPF<sub>6</sub>已被提出在锂电池中作为锂盐<sup>[15]</sup>。

在众多锂盐中,LiPF<sub>6</sub>在锂离子电池中获得广泛应用,并被产业化<sup>[17]</sup>。LiPF<sub>6</sub>的成功,并不在于其各个方面的性能突出,而是综合性能优于其它锂盐,能满足对电解液的电导率和电化学稳定性等要求<sup>[16]</sup>,没有明显的短板。1990年Sony公司第一代的锂离子电池电解质中使用了LiPF<sub>6</sub>作为锂盐。

寻找能够替代LiPF<sub>6</sub>的新型锂盐的研究工作一直在持续,主要包括以下三类化合物:以C为中心原子的锂盐,如LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>和LiCH(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等,LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>的热稳定性比较好,LiCH(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的电化学性能比较稳定;以N为中心原子的锂盐,

如LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,由于阴离子电荷的高度离域分散<sup>[18]</sup>,该盐在有机电解液中极易解离,其电导率与LiPF<sub>6</sub>相当,也能在负极表面形成均匀的钝化膜,但是其从3.6V左右开始就对正极集流体铝箔有很强的腐蚀作用;以B为中心原子的锂盐,如双硼酸酯锂(LiBOB),其分解温度为320℃,同时其具有电化学稳定性高、分解电压>4.5V等优点,但其还原电位较高(约1.8V vs. Li<sup>+</sup>/Li),作为主盐无法在负极表面形成有效的钝化膜抑制其持续分解,因此不能作为锂离子电池电解质的导电盐<sup>[19]</sup>。

2011年,Zhou等<sup>[20]</sup>合成了新的锂盐LiFNFSI,该盐在220℃下不分解,具有较高的电导率,高温60℃条件下,在石墨/LiCoO<sub>2</sub>电池中表现出较好的循环性能,有望获得应用。

目前,国外主要的电解液厂商包括:三菱化学、宇部、Kishida Chemical、巴斯夫、韩国的三星;国内主要有张家港国泰华荣、东莞杉杉、广州天赐、深圳宙邦、汕头金光、天津金牛、BYD等。

## 1 液态电解质的性质

液体电解质材料一般应当具备如下特性:电导率高,要求电解液黏度低,锂盐溶解度和电离度高;Li<sup>+</sup>导电迁移数高;稳定性高,要求电解液具备高的闪点、高的分解温度、低的电极反应活性,搁置无副反应、时间长等;界面稳定,具备较好的正负极材料表面成膜特性,能在前几周充放电过程中形成稳定的低阻抗固体电解质中间相(solid electrolyte interphase,SEI膜);宽的电化学窗口,能够使电极表面钝化,从而在较宽的电压范围内工作;工作温度范围宽;与正负极材料的浸润性好;不易燃烧;环境友好,无毒或毒性小;较低的成本。

### 1.1 离子电导率

离子电导率( $\sigma$ )反映的是电解液传输离子的能力,是衡量电解液性能的重要指标之一。离子电导率满足式(1)

$$\sigma = \sum n_i u_i z_i e \quad (1)$$

式中, $n_i$ 为参与输运的离子的浓度, $u_i$ 为参与输运的离子的迁移率, $z_i$ 为第*i*种离子的电荷量。实验中测量离子电导率主要根据式(2),电解质电阻可以采用交流阻抗方法测量,通过等效电路对数据进行拟合,获得等效电路中元件的数值,得到电阻值,计算得到电导率

$$\sigma = \frac{d}{R_b \cdot S} \quad (2) \quad \text{式(5)}^{[24]}$$

式中,  $d$  为电导池两电极间距离,  $R_b$  为电解质电阻,  $S$  为电极面积。液态电解质的离子电导率一般符合 Arrhenius 方程<sup>[21]</sup>

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中,  $E_a$  为离子电活化能,  $T$  为绝对温度,  $A$  为指前因子也称频率因子,  $R$  为气体常数。实验上将得到的电导率的自然对数与温度的倒数作图, 得到  $\ln\sigma \sim 1/T$  关系曲线, 拟合得到的直线斜率为  $-E_a/R$ , 截距为  $\ln A$ , 进而可以得到体系的活化能  $E_a$  和频率因子  $A$ <sup>[22]</sup>。

液体电解质在温度较低时, 黏度增大, 满足 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程<sup>[23]</sup>, 此类行为在聚合物电解质中也较为常见, 可以通过自由体积模型解释

$$\sigma = AT^{1/2} \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad (4)$$

式中,  $A$  为指前因子,  $B$  为活化能  $E_a$ , 通过对电导率与温度关系的非线性拟合, 可以得到电解液体系活化能的数值、指前因子  $A$  和  $T_0$ 。

## 1.2 迁移数

实验测定的电解质溶液的离子电导率包括了电解质中各种离子的贡献。离子迁移数是对某一种离子迁移能力的反映, 每一种离子所传输的电荷量在通过溶液的总电荷量中所占的分数, 称为该种离子的迁移数, 用符号  $t$  (transference number 的第一个字母) 表示。对于锂离子电池和可充放金属锂电池而言, 充放电过程中需要传输的是  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  的迁移数越高, 参与储能反应的有效输运的离子也就越多。 $\text{Li}^+$  迁移数较低将导致有效传导的离子电阻较高, 同时阴离子更容易富集在正负极表面, 导致电极极化增大, 并增大了阴离子分解的概率, 不利于获得较好的循环性和倍率特性。

$\text{Li}^+$  迁移数可以通过直流极化和交流阻抗相结合的办法获得。采用此法测量  $\text{Li}^+$  迁移数时考虑三个假设: 直流极化后, 所有的电流值只由  $\text{Li}^+$  的运输造成; 测量结果忽略 SEI 膜对电阻的贡献;

在直流极化过程中电解液保持稳定, 不发生分解。记录初始电流值 ( $I_0$ ), 经过一定时间电流趋于稳态, 记录此时电流值 ( $I_s$ ), 可将  $\text{Li}^+$  的迁移数  $t_{\text{Li}^+}$  表示为

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s}{I_0} \quad (5)$$

考虑到极化前后电解质电阻变化对  $\text{Li}^+$  迁移数的影响, 采用 Bruce 和 Vincent 的修正公式进行计算<sup>[25]</sup>

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (6)$$

式中,  $\Delta V$  为极化电压,  $R_0$ 、 $R_s$  分别为电极极化前、后的电阻, 数值由电池极化前后的 Nyquist 曲线得出, 电极电阻是电池传输电阻 ( $R_{ct}$ ) 和电极钝化层电阻 ( $R_{SEI}$ ) 之和, 可由等效电路得出, 通过式(6)计算可以得出  $\text{Li}^+$  的迁移数  $t_{\text{Li}^+}$ 。

还可以按照如下方法测量: 首先组成两电极的 Li/电解液/Li 电池体系, 然后用交流阻抗谱仪测得总电阻  $R_{total}$ , 接着用此电池进行直流极化测试。设置直流电压为 10~100 mV, 经过一段时间平衡后, 在阻塞了其它离子迁移的情况下, 只剩下  $\text{Li}^+$  迁移的电流。由公式  $R_{DC} = V/I_{DC}$ , 可以得到  $\text{Li}^+$  的迁移数  $t_{\text{Li}^+} = R_{total}/R_{DC}$ 。

## 1.3 电化学窗口

在充放电过程中, 要求电解质在正负极材料发生的氧化还原反应电位之间保持稳定, 超出这个电位范围, 电解质就会发生电化学反应而分解。电化学窗口是指电解质能够稳定存在的电压范围, 是选择锂离子电池电解质的重要参数之一。电化学稳定窗口可以由循环伏安 (CV) 方法测定<sup>[26-27]</sup>。在较宽的电位扫描范围内, 没有明显的电流, 意味着电解质的电化学稳定性较好。

循环伏安测量电化学窗口, 需要注意以下问题。

过高估计电化学窗口。大量的文献报道结果中, 往往出现 CV 测量的电解质电化学窗口很宽, 在实际的锂离子电池中, 存在 CV 在测量电位范围内并不稳定的现象。主要有 6 个原因: 循环伏安采用惰性电极; 扫速较快; 仪器电流测量精度较低; 研究者制图时将电流轴设定较大的范围, 导致一些弱电流信号在发表的图中看不出来; 采用过电位较高的两电极电化学池测量 CV; 测量温度范围不够宽。

过低估计电解质电化学窗口。许多电解质虽然在第一次扫描时出现了显著的氧化还原峰, 但在后续扫描中, 氧化还原峰电流大幅度下降, 这意味着正负极表面已经在第一次反应之后形成 SEI 膜钝化, 提高了后续反应的稳定性。

溶剂和锂盐的电化学窗口，可以通过第一性原理计算出材料的最高占据轨道（HOMO）和最低未占据轨道（LUMO）的相对差值来大致判断。但对于通过表面钝化而拓宽了电化学窗口范围的电解质体系，目前还不能准确预测，因此电化学窗口的判断主要以实验为主，理论预测可以在开发新电解质体系时提供一定的参考。

1.4 黏度

黏度是考察锂离子电池电解液的一个重要参数，它的数值直接影响离子在电解质体系中的扩散性能<sup>[28]</sup>，通常使用的有机电解液的溶剂分子是靠分子间较弱的范德华力相互作用，黏度相对较低。离子液体中阴阳离子通过较强的静电库仑力相互作用，导致了离子液体室温黏度较大。如 PP<sub>13</sub>TFSI 型离子液体室温黏度达到 117 cP<sup>[29]</sup>（1 cP=10<sup>-3</sup> Pa·s），而 DMC 的黏度仅为 0.59 cP。

Stokes-Einstein 方程给出了离子迁移率与液体黏度的关系式

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i} \tag{7}$$

式中， $\eta$ 为黏度， $\mu_i$ 为溶液中离子的迁移速率， $r_i$ 为溶剂化半径。液体电解质的电导率与离子迁移速率成正比，所以它随着黏度的升高而降低。

电解液的各项性能与溶剂的许多其它性能参数密切相关。如溶剂的熔点、沸点、闪点等因素对电池的使用温度、电解质盐的溶解度、电极电化学性能和电池的安全性能有重要的影响。表 1 给出了典型有机溶剂的相对介电常数、黏度、熔点、沸点等参数。

2 液态电解质在锂离子电池中的反应

液体电解质在锂离子电池充放电过程中会发生一系列的反应，以下分类简述。

2.1 负极表面形成 SEI 膜的反应

一般负极材料（如碳、硅等），嵌锂电位低于 1.2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li，在锂离子电池首次充电过程中不可避免地要与电解液发生反应，溶剂分子、锂盐或添加剂在一定电位下被还原，从而在负极表面形成一层 SEI 膜。

SEI 膜的组成非常复杂，一般认为其由 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF、Li<sub>2</sub>O、LiOH、烷基酯锂（ROCO<sub>2</sub>Li）、烷氧基锂（ROLi）、聚合物锂（如 PEO-Li）等多种无机、有机、聚合物组成<sup>[5,30-31]</sup>，具体组分与所用的电解液、电极材料、充放电条件、反应温度等因素有关。它是一层电子绝缘离子导电的膜，能够阻止电解液与负极材料的进一步反应，不影响 Li<sup>+</sup>的通过。SEI 膜的形成对改善电极的性质和提高电极的寿命具有不可忽视的作用。SEI 膜的存在会降低电极材料颗粒之间的电子接触，降低首周效率，所以一般不希望 SEI 膜厚度很大。关于 SEI 膜的具体性质，郑杰允等<sup>[32]</sup>在此系列文章的界面问题部分给出了详细介绍，包括 SEI 膜的结构及生长机理，影响 SEI 膜的因素，表征 SEI 膜形貌、组成、电化学稳定性、力学特性及覆盖度、输运特性和生长过程的一些基本手段以及如何对 SEI 膜进行改性。

在研究过程中，研究者发现很多添加剂具有改善 SEI 膜性能的作用，这些添加剂在锂离子电池中起着非常重要的作用，将在 4.1 节进一步讨论。

表 1 一些锂离子电池用有机溶剂的基本物理性质

Table 1 The basic physical properties of some organic solvents in lithium ion batteries						
种类	状态	溶剂	熔点 $T_m$ /	沸点 $T_b$ /	介电常数 $\epsilon$ (25 )	黏度 $\eta$ (25 )/cP
碳酸酯	环状	乙烯碳酸酯（EC）	36.4	248	89.78	1.90(40 )
		丙烯碳酸酯（PC）	-48.8	242	64.92	2.53
		丁烯碳酸酯（BC）	-53	240	53	3.2
	链状	碳酸二甲酯（DMC）	4.6	91	3.107	0.59(20 )
		碳酸二乙酯（DEC）	-74.3	126	2.805	0.75
		碳酸甲乙酯（EMC）	-53	110	2.958	0.65
羧酸酯	环状	$\gamma$ -丁内酯（ $\gamma$ BL）	-43.5	204	39	1.73
	链状	乙酸乙酯（EA）	-84	77	6.02	0.45
		甲酸甲酯（MF）	-99	32	8.5	0.33
醚类	环状	四氢呋喃（THF）	-109	66	7.4	0.46
		2-甲基-四氢呋喃（2-Me-THF）	-137	80	6.2	0.47
	链状	二甲氧基甲烷（DMM）	-105	41	2.7	0.33
		1,2-二甲氧基乙烷（DME）	-58	84	7.2	0.46
腈类	链状	乙腈（AN）	-48.8	81.6	35.95	0.341

## 2.2 与正极之间的反应

正极材料脱锂时具有较高的氧化电位, 有的充电电位高达 4.9 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 。电极材料在充电态处于高氧化态, 因此电解液容易在正极表面发生电化学氧化和化学氧化反应, 溶剂或阴离子失去电子, 产生一些副产物。

1985 年, Thomas 等<sup>[34]</sup>经过实验发现  $\text{LiCoO}_2$  正极在 PC 基电解液中会有表面钝化膜的形成。后来, Tarascon 等<sup>[35-36]</sup>研究尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电化学性能时发现该材料表面也存在界面膜, 从而阻止电解液与正极材料的进一步反应。随后, Aurbach 等<sup>[37]</sup>也发现了  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiNiO}_2$  表面的正极钝化膜。研究者们通过 FTIR、SEM、XPS 和交流阻抗谱等技术认为, 正极表面 SEI 膜的成分主要是烷基碳酸锂、聚醚和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等<sup>[38-39]</sup>。

尽管已有上述报道, 但在很长一段时间内, 正极表面的 SEI 膜是否存在及其形成机制仍然有一定的争议<sup>[33]</sup>。正极表面钝化膜的主要成分类似于负极, 包括  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ; 负极表面 SEI 膜的形成机理是溶剂和锂盐的电化学还原反应。而氧化反应无法直接产生  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 。一种推测认为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  以及  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  是来自于正极材料在空气中储存时与  $\text{CO}_2$  和原材料中  $\text{CO}_3^{2-}$  反应形成的产物; 也有人认为正极表面的 SEI 膜是从负极漂移过来的物质沉积在正极表面形成。此外, 即便在正极材料表面形成 SEI 膜, 由于正极表面的高氧化态, SEI 膜也有可能被分解, 难以在正极材料上稳定生长。已经发表的大量 TEM 照片显示, 并不是在所有的充放电之后正极材料表面都能发现 SEI 膜。

柳娜等<sup>[40]</sup>的研究发现, 纳米  $\text{LiCoO}_2$  与电解液及 DMC 之间在浸泡过程中均能发生自发的化学反应而生成表面钝化膜。将纳米  $\text{LiCoO}_2$  浸入电解液或 DMC 一周后, 其表面会有一层 2~5 nm 的表面膜生成, 其组成主要是  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 、 $\text{ROLi}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCoO}_2$  被部分还原为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。这说明  $\text{LiCoO}_2$  与电解液之间会发生自发的化学反应, 而进一步研究发现电化学反应能够促进纳米  $\text{LiCoO}_2$  表面 SEI 膜的进一步生长。

正极表面膜具有与负极 SEI 膜相似的性质, 是一层电子绝缘离子导电的膜, 能阻止电解液与电极材料之间的进一步反应。虽然正极表面 SEI 膜的形成机理还存在争议, 但影响正极表面膜的因素已有一定的了解<sup>[33]</sup>, 包括正极表面稳定性、正极材料的

结构、电解液组分、正极与电解液的相容性、电解液对正极集流体的腐蚀性等因素。改善正极界面特性也应该从这些方面着手进行, 主要手段包括:

正极材料比表面积优化, 如通过提高结晶度、表面包覆来降低比表面积、减少表面缺陷; 体相掺杂, 掺杂一方面可以增加电极材料的稳定性, 另一方面可以改变电极材料的表面催化活性;

表面包覆, 避免电解液与正极材料直接接触, 从而改善电解液与正极材料的相容性; 优化电解质锂盐, 如可以使用混合盐或者开发新型锂盐来降低与电极材料的反应活性; 优化溶剂组成, 电解液的性质一般由溶剂性质决定, 所以溶剂的选择非常重要; 开发能够改善正极界面膜性质的电解液添加剂。

## 2.3 过充反应

在锂离子电池过度充电时, 会发生一系列的反应<sup>[33,41]</sup>。首先是过多的  $\text{Li}^+$  从正极材料中脱出, 嵌入负极材料中, 可能会导致正极材料结构的坍塌和负极锂枝晶的生成, 这主要发生在  $\text{Li}$  不能完全脱出的正极材料, 如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  等; 其次是电解液组分 (主要是溶剂) 在正极表面发生不可逆的氧化分解反应, 产生气体并释放大热量, 从而导致电池内压增加和温度升高, 给电池的安全性带来严重影响。对于电解液来说, 过充反应主要是碳酸酯分子失去电子分解成大量  $\text{CO}_2$ 、少量烯烃、 $\text{CO}$  以及含氟含磷化合物的过程。

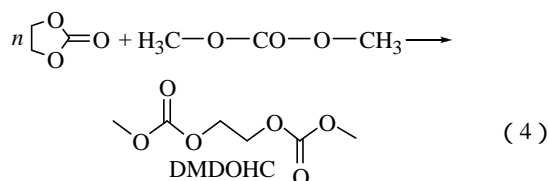
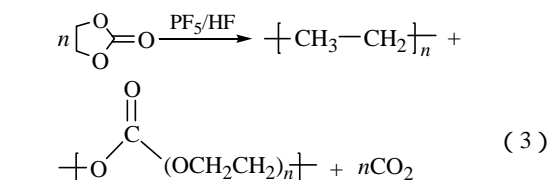
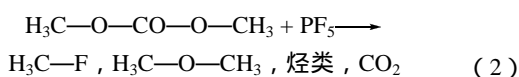
避免过充反应的发生, 除了电极材料与电解质的优化, 还包括优化外电路保护, 使用过充保护添加剂。关于防过充添加剂的内容参见 4.4 节。

## 2.4 受热反应

电解液的热稳定性关系到锂离子电池的安全性。目前, 研究电解液受热反应的方法主要包括 DSC、TG-MS 和绝热加速量热 (ARC) 实验等, 以  $\text{LiPF}_6$  的碳酸酯类电解液为例来说明电解液受热反应的过程<sup>[42-47]</sup>。

电解液受热会引起  $\text{LiPF}_6$  的分解, 其分解产物  $\text{PF}_5$  会攻击碳酸酯类溶剂中氧原子上的孤对电子, 从而导致溶剂的分解, 在分解产物中会有大量的  $\text{CO}_2$  等气体生成, 这些反应会造成电解液温度越来越高, 继而引起电解液的燃烧和爆炸。除此之外, 溶剂中两种不同组分之间也会发生开环聚合反应<sup>[48-49]</sup>, 生成 DMDOHC, 其具体过程如下式所示





商品电解液储存时,在 85℃ 会发生明显的电解液分解<sup>[46]</sup>,从 ARC 的表征可以看出,一般商品电池的热失控温度在 123~167℃<sup>[44]</sup>。针对电解液受热分解的问题,一方面应该注意电池的使用温度,防止受热反应的发生;另一方面应该开发热稳定性比较高的电解液。

### 3 溶剂和锂盐

锂离子电池液体电解质一般由非水有机溶剂和电解质锂盐两部分组成。由于单一的溶剂很难满足电解质的各项性能要求,所以溶剂主要是几种性质不同的有机溶剂的混合。而对于混合盐的使用则相对较少,主要是混合盐的性能优势尚没有被证明<sup>[41]</sup>。下面介绍一些重要溶剂和锂盐的性质。

#### 3.1 溶剂

锂离子电池电解质的性质与溶剂的性质密切相关,一般来说溶剂的选择应该满足如下一些基本要求<sup>[33,41,50]</sup>: 一种有机溶剂应该具有较高的介电常数 $\epsilon$ ,从而使其有足够高的溶解锂盐的能力; 有机溶剂应该具有较低的黏度 $\eta$ ,从而使电解液中 $\text{Li}^+$ 更容易迁移; 有机溶剂对电池中的各个组分必须是惰性的,尤其是在电池工作电压范围内必须与正极和负极有良好的兼容性; 有机溶剂或者其混合物必须有较低的熔点和较高的沸点,换言之有比较宽的液程,使电池有比较宽的工作温度范围; 有机溶剂必须具有较高的安全性(高的闪点)、无毒无害、成本较低。

醇类、胺类和羧酸类等质子性溶剂虽然具有较高的解离盐的能力,但是它们在 2.0~4.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  会发生质子的还原和阴离子的氧化<sup>[51]</sup>,所以它们一般不用来作为锂离子电池电解质的溶剂。从溶剂需要具有较高的介电常数出发,可以应用于锂离子电池的有机溶剂应该含有羰基( $\text{C}=\text{O}$ )、腈基( $\text{C}\equiv\text{N}$ )、

磺酰基( $\text{S}=\text{O}$ )和醚链( $-\text{O}-$ )等极性基团<sup>[41]</sup>。锂离子电池溶剂的研究主要包括有机醚和有机酯,这些溶剂分为环状的和链状的,一些主要有机溶剂的物理性质参见表 1<sup>[52]</sup>。

对于有机酯来说,其中大部分环状有机酯具有较宽的液程、较高的介电常数和较高的黏度,而链状的溶剂一般具有较窄的液程、较低的介电常数和较低的黏度。其原因主要是环状的结构具有比较有序的偶极子阵列,而链状结构比较开放和灵活,导致偶极子会相互抵消<sup>[41]</sup>,所以一般在电解液中会使用链状和环状的有机酯混合物来作为锂离子电池电解液的溶剂。对于有机醚来说,不管是链状的还是环状的化合物,都具有比较适中的介电常数和比较低的黏度。

##### 3.1.1 丙烯碳酸酯

丙烯碳酸酯(PC)具有宽的液程、高的介电常数和对锂的稳定性,所以它是最早被研究的<sup>[53]</sup>、也是最早被 Sony 公司商业化的<sup>[54]</sup>锂离子电池溶剂材料。PC 作为一种环状碳酸酯,它有助于在碳负极表面形成有效的 SEI 膜,从而阻止电解液与负极材料的进一步反应。

但是 PC 作为电解质溶剂也有很多不足,首先是可充放金属锂电池的容量衰减很严重<sup>[55-57]</sup>,这主要是由于 PC 与新形成的 Li 的反应造成的<sup>[55,58]</sup>。在早期锂电池中,其负极材料是金属 Li,循环过程中会有新的 Li 单质生成,这种 Li 单质具有比较高的比表面积和反应活性,PC 与金属 Li 的反应是不可避免的;其次是在锂离子电池中石墨负极的溶剂共嵌入导致的剥落分解和首周不可逆容量问题,这主要是由 PC 在充电过程中的共嵌入造成的<sup>[59]</sup>;除此之外,使用 PC 的早期可充放锂电池存在非常严重的安全问题。在循环过程中, $\text{Li}^+$ 的不均匀沉积会导致锂枝晶的形成,随着枝晶的长大,隔膜被刺穿,造成电池短路<sup>[56,60]</sup>。

综上所述,PC 很难作为单一的溶剂应用于锂电池和锂离子电池中。

##### 3.1.2 乙烯碳酸酯

相比于 PC,乙烯碳酸酯(EC)具有比较高的分子对称性,具有比较高的熔点<sup>[61]</sup>,关于 EC 最早的研究是由 Elliot 等<sup>[62]</sup>在 1964 年开始,他们使用 EC 作为一种共溶剂加入电解液中,从而提高了电解液的离子电导率。20 世纪 70 年代,Scrosati 等<sup>[63]</sup>发现加入电解质锂盐和少量 PC 之后,电解液的熔点将会大幅降低。从此之后,EC 开始作为一种共

溶剂应用于锂电池和锂离子电池中<sup>[64-66]</sup>,并且最终取得了商业化的大规模应用。EC基的电解质相对于PC基的来说,具有较高的离子电导率、较好的界面性质、能够形成稳定的SEI膜,解决了石墨负极的溶剂共嵌入问题。

EC的高熔点限制了电解质在低温的应用,低温电解质需要开发其它电解质体系。

### 3.1.3 二甲基碳酸酯

近年来通过一系列的研究发现EC是电解液中必不可少的部分,为了使EC基的电解液能够应用于低温,科研工作者试图在电解液中加入其它的共溶剂来实现。这些共溶剂主要包括PC<sup>[67-68]</sup>和一系列的醚基溶剂<sup>[8,65-66,69]</sup>,但是PC的加入会导致很大的首周不可逆容量,醚的加入会降低电解液的电化学窗口,所以大家开始考虑线性碳酸酯。关于线性碳酸酯的研究主要是从1994年Tarascon和Guyomard对二甲基碳酸酯(DMC)的研究开始的<sup>[6-7]</sup>。

DMC具有低黏度、低沸点、低介电常数,它能与EC以任意比例互溶,得到的混合溶剂以一种协同效应的方式集合了两种溶剂的优势<sup>[41]</sup>:具有高的锂盐解离能力、高的抗氧化性、低的黏度。这种性质与有机醚类是不同的<sup>[69]</sup>,该协同效应的机理目前还不是很清楚。

除了DMC以外,还有很多其它的线性碳酸酯(如DEC、EMC等)也渐渐的被应用于锂离子电池中<sup>[70-71]</sup>,其性能与DMC相似。目前,常用的锂离子电池电解质溶剂主要是由EC和一种或几种线性碳酸酯混合而成。

### 3.1.4 醚类溶剂

在20世纪80年代,醚类溶剂曾经引起广泛的关注,因为它们具有低的黏度、高的离子电导率和相对于PC改善的Li负极表面形貌<sup>[10]</sup>。其中主要研究集中于THF<sup>[10]</sup>、2-Me-THF<sup>[11]</sup>、DME和聚醚等,发现它们虽然循环效率有所提高,但是也存在很多问题,限制了它们的实际应用。首先是容量保持率比较差<sup>[12]</sup>,随着循环进行,容量衰减较快;其次是在长循环过程中仍然会有锂枝晶的产生,导致安全问题<sup>[13]</sup>;此外,醚类溶剂抗氧化性比较差,在低电位下很容易被氧化分解<sup>[65]</sup>。如在Pt表面,THF的氧化电位仅为4.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li,而环状碳酸酯能够达到5.0 V<sup>[72]</sup>。很多高电压的正极材料需要在4.0 V或以上工作,这就限制了醚类电解质的应用。在目前研究的锂硫电池和锂空

气电池中(其充电电压低于4.0 V),醚类电解质有希望得到应用<sup>[73-74]</sup>。

## 3.2 锂盐

尽管锂盐的种类非常多,但是能应用于锂离子电池电解质的锂盐却非常少,目前文献报道的溶剂有150多种,而锂盐只有几种<sup>[41]</sup>。如果要应用于锂离子电池,它需要满足如下一些基本要求<sup>[33,41]</sup>:

在有机溶剂中具有比较高的溶解度,易于解离,从而保证电解液具有比较高的电导率; 具有比较高的抗氧化还原稳定性,与有机溶剂、电极材料和电池部件不发生电化学和热力学反应; 锂盐阴离子必须无毒无害,环境友好; 生产成本较低,易于制备和提纯。实验室和工业生产中一般选择阴离子半径较大、氧化和还原稳定性较好的锂盐,以尽量满足以上特性。

常见的阴离子半径较小的锂盐(如LiF、LiCl和Li<sub>2</sub>O等)虽然成本较低,但是其在有机溶剂中溶解度较低,很难满足实际需求。虽然硼基阴离子受体化合物的使用大大提高了它们的溶解度<sup>[75-76]</sup>,但是会带来电解液黏度增加等问题。如果使用Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>和羧酸根等弱路易斯碱离子取代这些阴离子,锂盐的溶解度会得到提高,但是电解液的抗氧化性将会降低。

LiAlX<sub>4</sub>(X代表卤素)是在一次锂电池中经常使用的锂盐<sup>[77]</sup>,但是AlX<sub>3</sub>是比较强的路易斯酸,导致这一系列的锂盐容易与有机溶剂反应。除此之外,AlX<sub>4</sub><sup>-</sup>容易与电池部件发生反应,这些不足限制了它们在锂离子电池中的应用。

目前,经常研究的锂盐主要是基于温和路易斯酸的一些化合物,这些化合物主要包括高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、硼酸锂、砷酸锂、磷酸锂和铋酸锂等(简称LiMF<sub>n</sub>,其中M代表B、As、P、Sb等,n等于4或者6)。除此之外,有机锂盐[如LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及其衍生物]也被广泛研究和应用。一些常用锂盐的物理化学性质参见表2,下文将介绍一些代表性的锂盐。

### 3.2.1 六氟磷酸锂

六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)是目前商品锂离子电池中广泛使用的电解质锂盐,虽然它单一的性质并不是最优的,但是其综合性能是最有优势的。LiPF<sub>6</sub>在常用有机溶剂中具有比较适中的离子迁移数<sup>[78-79]</sup>,适中的解离常数,较好的抗氧化性能(大约5.1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)和良好的铝箔钝化能力<sup>[80-82]</sup>,使其能够与各种正负极材料匹配。

表2 一些锂离子电池常用锂盐的物理化学性质

Table 2 The physical and chemical properties of some commonly used lithium salts in lithium ion batteries

锂盐	相对分子质量 /g·mol <sup>-1</sup>	是否铝箔 腐蚀	是否对水 敏感	电导率 $\sigma$ (1 mol/L in EC/DMC, 20 ) /mS·cm <sup>-1</sup>
六氟磷酸锂 (LiPF <sub>6</sub> )	151.91	否	是	10.00
四氟硼酸锂 (LiBF <sub>4</sub> )	93.74	否	是	4.50
高氯酸锂 (LiClO <sub>4</sub> )	106.40	否	否	9.00
六氟砷酸锂 (LiAsF <sub>6</sub> )	195.85	否	是	11.10 (25 )
三氟甲基磺酸锂 (LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	156.01	是	是	1.70 (in PC, 25 )
双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI)	287.08	是	是	6.18
双(全氟乙基磺酰)亚胺锂 (LiBETI)	387.11	是	是	5.45
双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)	187.07	是	是	10.40 (25 )
(三氟甲基磺酰)(正全氟丁基磺酰)亚胺锂 (LiTNFSI)	437.11	否	是	1.55
(氟磺酰)(正全氟丁基磺酰)亚胺锂 (LiFNFSI)	387.11	否	是	4.70
双草酸硼酸锂 (LiBOB)	193.79	否	是	7.50 (25 )

但是 LiPF<sub>6</sub> 也有其缺点,限制了它在很多体系中的应用。首先, LiPF<sub>6</sub> 是化学和热力学不稳定的,即使在室温下也会发生如下反应<sup>[12, 46]</sup>:  $\text{LiPF}_6(\text{s}) \longrightarrow \text{LiF}(\text{s}) + \text{PF}_5(\text{g})$ , 该反应的气相产物 PF<sub>5</sub> 会使反应向右移动,在高温下分解尤其严重。PF<sub>5</sub> 是很强的路易斯酸,很容易进攻有机溶剂中氧原子上的孤对电子,导致溶剂的开环聚合和醚键裂解。

其次, LiPF<sub>6</sub> 对水比较敏感,痕量水的存在就会导致 LiPF<sub>6</sub> 的分解,这也是 LiPF<sub>6</sub> 难以制备和提纯的主要原因。其分解产物主要是 HF 和 LiF,其中 LiF 的存在会导致界面电阻的增大,影响锂离子电池的循环寿命<sup>[83]</sup>。

在 2011 年以前, LiPF<sub>6</sub> 的主要生产者是日本和韩国的一些公司,近年来我国也取得了重要进展,实现了高纯 LiPF<sub>6</sub> 的产业化。目前,国内 LiPF<sub>6</sub> 的主要生产厂家包括多氟多、九九久、天津金牛等,其中多氟多化工股份有限公司能够批量生产晶体 LiPF<sub>6</sub>。全球产量较大的 LiPF<sub>6</sub> 生产公司包括日本森田、关东电化、SUTERAKEMIFA、韩国蔚山等公司。

### 3.2.2 四氟硼酸锂

由于 LiPF<sub>6</sub> 存在易分解和水分敏感的问题,关于 LiPF<sub>6</sub> 的替代锂盐的研究工作一直在进行,四氟硼酸锂 (LiBF<sub>4</sub>) 便是其中的一种。相对于 LiPF<sub>6</sub> 来说, LiBF<sub>4</sub> 的高温性能<sup>[84]</sup>和低温性能<sup>[85-86]</sup>均比较好,抗氧化性能和 LiPF<sub>6</sub> 比较接近(约 5.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)<sup>[87-88]</sup>。除此之外,相对于 LiClO<sub>4</sub> 来说它具有比较高的安全性。但是它的解离常数相对于其它锂盐要小很多,导致 LiBF<sub>4</sub> 基电解质电导率不高<sup>[78]</sup>, LiBF<sub>4</sub> 容易与金属 Li 发生反应<sup>[89]</sup>,这些因素限制了它的大规模应用。

### 3.2.3 高氯酸锂

高氯酸锂 (LiClO<sub>4</sub>) 由于其价格低廉、水分不敏感、高稳定性、高溶解性、高离子电导率和正极表面高氧化稳定性(约 5.1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)一直受到广泛关注。研究发现,相比于 LiPF<sub>6</sub> 和 LiBF<sub>4</sub> 来说, LiClO<sub>4</sub> 基的电解质在负极表面形成的 SEI 膜具有更低的电阻<sup>[70,90]</sup>,这与前者容易形成 HF 和 LiF 有关。

LiClO<sub>4</sub> 是一种强氧化剂,它在高温和大电流充电的情况下很容易与溶剂发生剧烈反应<sup>[60,90]</sup>;其次在运输过程中不安全,因此 LiClO<sub>4</sub> 一般在实验室应用而几乎不应用于工业生产。

### 3.2.4 六氟砷酸锂

六氟砷酸锂 (LiAsF<sub>6</sub>) 的各项性能均比较好,与 LiPF<sub>6</sub> 接近,它作为锂盐的电解液具有比较高的离子电导率,比较好的负极成膜性能(约 1.15 V vs. Li<sup>+</sup>/Li),并且 SEI 膜中不含 LiF,原因是 As—F 键比较稳定,不容易水解<sup>[91]</sup>,该类电解液还具有比较宽的电化学窗口<sup>[7,92]</sup>, LiAsF<sub>6</sub> 曾经广泛应用于一次锂电池中。

但是 LiAsF<sub>6</sub> 有毒,成膜过程中会有剧毒的 As ( ) 生成,其反应为:  $\text{AsF}_6^- + 2\text{e} \longrightarrow \text{AsF}_3 + 3\text{F}^-$ ,并且在一次锂电池中还存在锂枝晶的生长<sup>[13]</sup>,导致了 LiAsF<sub>6</sub> 主要用于研究。

### 3.2.5 三氟甲基磺酸锂

磺酸盐是一类重要的锂离子电池电解质锂盐,这类有机锂盐存在强的全氟烷基吸电子基团,强的吸电子基团和共轭结构的存在导致负电荷被离域,所以其阴离子比较稳定,酸性明显提高。因此,这些锂盐即使在低介电常数的溶剂中解离常数也非常高<sup>[29]</sup>,由于全氟烷基的存在导致这些锂盐在有机溶剂中溶解度也很大。相比于羧酸盐、LiPF<sub>6</sub> 和 LiBF<sub>4</sub>

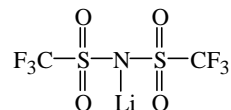


来说,磷酸盐的抗氧化性好、热稳定性高、无毒、对水分不敏感<sup>[41]</sup>。综上所述,有机磷酸锂盐比较适合作为锂离子电池电解质锂盐。

其中三氟甲基磺酸锂 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 是一种组成和结构最简单的磺酸盐,它是最早工业化的锂盐之一,它具有比较好的电化学稳定性,与  $\text{LiPF}_6$  接近。但是它存在的一些缺点限制了它的大规模应用:首先是一次电池中锂枝晶的生长问题<sup>[93]</sup>;其次是这种锂盐所组成的电解液电导率较低<sup>[78]</sup>;最后是这种盐存在严重的铝箔腐蚀问题<sup>[80]</sup>。

### 3.2.6 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂

双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 ( $\text{LiTFSI}$ ) 是一种磺胺基的锂盐,它的结构式为



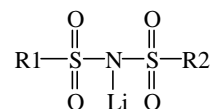
从结构式可以看出该盐的阴离子由两个三氟甲基磺酸基团稳定,同样存在较强的吸电子基团和共轭结构,所以它也是一种酸性很强的化合物,与硫酸相近<sup>[94]</sup>。Armand 等<sup>[95]</sup>将此盐应用于聚合物锂离子电池,3M 公司在 20 世纪 90 年代将此盐进行了商业化,作为动力电池的添加剂使用,具有改善正极 SEI 膜,稳定正负极界面,抑制气体产生,改善高温性能和循环性等多种功能。

$\text{LiTFSI}$  具有高的离子电导率,宽的电化学窗口(玻璃碳作为工作电极,  $5.0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ),能够抑制锂枝晶的生长<sup>[93]</sup>,所以引起了广泛的关注。但是  $\text{LiTFSI}$  也有其不足之处,它对正极集流体铝箔存在严重的腐蚀<sup>[80,96]</sup>,需要加入能够钝化铝箔的添加剂例如  $\text{LiBF}_4$ <sup>[97]</sup>或含膦基的化合物<sup>[98]</sup>,才能在一定程度上抑制该反应。

### 3.2.7 双氟磺酰亚胺锂

双氟磺酰亚胺锂 ( $\text{LiFSI}$ ) 具有与  $\text{LiTFSI}$  相似的物理化学性质。该盐是由 Armand 等<sup>[99]</sup>于 1999 年合成并报道的,它具有比较高的电导率,接下来 Zaghib 等<sup>[100-101]</sup>对此盐及其在锂离子电池中的应用进行了初步的研究。该盐各项性能都比较好:具有高的热稳定性,在碳酸酯体系中具有高的溶解度,相比于  $\text{LiPF}_6$  体系具有较高的电导率和锂离子迁移数。但是存在腐蚀铝箔的问题<sup>[102]</sup>,这主要是由合成过程中引入的  $\text{Cl}^-$  杂质和电解液中痕量水分造成的。该盐的铝箔腐蚀问题可以通过加入  $\text{LiClO}_4$  等添加剂来解决。

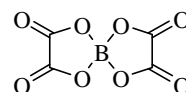
除此之外,华中科技大学的周志斌教授合成了一系列的氟磺酰亚胺锂盐,它们的结构式为



其中,  $\text{R1}=\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ,  $\text{R2}=\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ,  $n$  和  $m$  是 0 的整数。在这一系列的锂盐中,随着链长的增加,铝箔腐蚀会得到一定程度的抑制,其中  $\text{LiFNFSI}$  ( $n=0, m=4$ ) 是一种热稳定性非常高的锂盐,而且对水分不敏感,具有较高的溶解度和较高的电导率,经过研究发现它具有比较好的室温和高温性能<sup>[103]</sup>。目前苏州氟特公司正在准备量产该材料。

### 3.2.8 双草酸硼酸锂

双草酸硼酸锂 ( $\text{LiBOB}$ ) 首先由 Lischka 等<sup>[104]</sup>在 1999 年合成,它是一种配位螯合物,正交晶系,属于  $\text{Pnma}$  空间点群。它的结构式为



从图中可以看出  $\text{BOB}^-$  以硼原子为中心,呈四面体结构,这种五重配位的形式使得  $\text{Li}^+$  很容易再结合其它分子形成正八面体配位结构<sup>[105]</sup>,所以  $\text{LiBOB}$  具有很强的吸湿性。这种结构电荷分布比较分散,阴阳离子相互作用较弱,在有机溶剂中具有较高的溶解度。此外,徐康等<sup>[18,106-108]</sup>发现  $\text{LiBOB}$  还原电位较高(约  $1.6 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ),可以防止石墨电极的 PC 共嵌入问题,也有助于在负极表面成膜。但由于实际溶解度较小、电导率较低,可以作为添加剂在锂离子电池中使用。

### 3.3 小结

经过多年的努力,锂离子电池非水液体电解质的基本组分已经确定:主要是 EC 加一种或几种线性碳酸酯作为溶剂, $\text{LiPF}_6$  作为电解质锂盐。但是这种体系的电解质也存在一些难以解决的问题:EC 导致的熔点偏高问题,致使这种体系的电解质无法在低温下应用; $\text{LiPF}_6$  的高温分解导致该电解质无法在高温下使用。该电解质体系的工作温度范围为  $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ ,低于  $-20^\circ\text{C}$  时性能下降是暂时的,高温可以恢复,但是高于  $60^\circ\text{C}$  的性能变化则是永久性的。

鉴于该体系的种种问题,很多关于其它有机溶剂和电解质锂盐的研究工作一直在继续,目前也取得了一些研究进展,但是离商业化应用还有些距离。

## 4 添加剂的作用

商品的锂离子电池可能包含10种以上的添加剂,这些添加剂的特点是用量少但是能显著改善电解液某一方面的性能。它们的作用一般分为提高电解液的电导率,提高电池的循环效率,增大电池的可逆容量,改善电极的成膜性能等,以下将简单介绍。

### 4.1 成膜添加剂

成膜添加剂的作用是改善电极与电解质之间的SEI膜成膜性能,SEI膜在锂电池中的作用从3.1节的论述可以看出是非常重要的,尤其是负极与电解液之间的SEI膜。成膜添加剂主要改善负极与电解液之间的界面化学。最早的成膜添加剂是由美国Covalent公司在1997年提出的 $\text{SO}_2$ 添加剂<sup>[109]</sup>,它能够有效防止PC共嵌入,防止电极腐蚀,提高电池的安全性。接下来又有很多成膜添加剂被发现,其中最重要的有碳酸亚乙烯酯(VC)<sup>[110]</sup>,它能够有效防止PC共嵌入,提高SEI膜高温稳定性。除此之外经常使用的成膜添加剂还有亚硫酸丙烯酯(PS)<sup>[111]</sup>和亚硫酸乙酯(ES)<sup>[112]</sup>等。

### 4.2 离子导电添加剂

离子导电添加剂的作用是提高电解液的电导率,它主要是通过阴阳离子配体或中性配体来提高锂盐的解离度从而达到该目的<sup>[113]</sup>。最早使用的导电添加剂是由法国科学院在1996年提出的 $\text{NH}_3$ 和一些低分子量胺类<sup>[114]</sup>。目前常用的导电添加剂有12-冠-4醚<sup>[115-116]</sup>、阴离子受体化合物<sup>[117-118]</sup>和无机纳米氧化物等,它们均能有效提高电解液的离子电导率。

### 4.3 阻燃添加剂

安全性是锂离子电池一直以来最为关注的问题,阻燃添加剂的加入能够在一定程度上提高电解液的安全性。它的主要作用机理是<sup>[119-122]</sup>:锂离子电池电解液在受热的情况下会发生自由基引发的链式加速反应,而阻燃添加剂能够捕获自由基,阻断链式反应。目前常用的阻燃添加剂有磷酸三甲酯(TMP)<sup>[123-124]</sup>、磷酸三乙酯(TEP)<sup>[123-124]</sup>等磷酸酯,二氟乙酸甲酯(MFA)<sup>[125]</sup>、二氟乙酸乙酯(EFA)<sup>[126]</sup>等氟代碳酸酯和离子液体等。其中磷酸酯在加热过程中生成的磷自由基能够将氢自由基有效捕获,氟代碳酸酯能够将电解液的放热峰提高100以上。

### 4.4 过充保护添加剂

从3.3节的论述可以看出锂离子电池在过充时

会产生安全问题,通过外电路的控制和保护可以解决这个问题,除此之外,使用过充保护添加剂也是一种有效的方法。它的基本原理是<sup>[127-131]</sup>:添加剂的氧化电位略高于正极脱锂电位,当电池超过工作电压之后,添加剂优先发生反应,造成电池的断路或微短路,从而使电池停止工作并缓慢放热,这个过程不破坏电极材料和电解液。但是在正常的工作电压范围内,添加剂不参与电池反应。过充保护添加剂主要包括氧化还原电对、电聚合和气体发生三种类型的添加剂。其中氧化还原电对添加剂最为常用,其原理是:当电压超过电池截止电压时,添加剂在正极表面被氧化,氧化产物扩散到负极表面被还原,还原产物再扩散到正极表面继续被氧化,按照此过程循环进行,直到充电结束。比较常见的过充保护添加剂有邻位和对位的二甲氧基取代苯<sup>[132]</sup>、丁基二茂铁<sup>[133]</sup>和联苯<sup>[134]</sup>等。

### 4.5 控制电解液中酸和水含量的添加剂

电解液中微量的HF和水分会造成 $\text{LiPF}_6$ 的分解和电极材料表面的破坏,所以要控制电解液中水分和酸的含量。这类添加剂的作用机理主要是靠与电解液中酸和水结合来降低它们的含量。目前常用的控制HF含量的添加剂主要有锂或钙的碳酸盐、氧化铝、氧化镁和氧化钡等<sup>[135]</sup>,它们能够与电解液中微量的HF发生反应,阻止它的影响。控制水含量的添加剂主要是六甲基二硅烷(HMDS)<sup>[136-137]</sup>等吸水性较强的化合物。

添加剂的种类和作用非常多,除了上文详细描述的这些之外还有很多其它的功能添加剂,例如甲基乙烯碳酸酯(MEC)<sup>[138]</sup>和氟代碳酸乙酯(FEC)<sup>[139-143]</sup>等改善高低温性能的添加剂,LiBOB和LiODFB<sup>[144-145]</sup>等抑制铝箔腐蚀的添加剂,联苯<sup>[146]</sup>和邻三联苯<sup>[147]</sup>等改善正极成膜性能的添加剂,三(2,2,2-三氟乙基)磷酸(TTFP)<sup>[148]</sup>等提高 $\text{LiPF}_6$ 稳定性的添加剂。开发能够提高电解液各项性能指标的添加剂是提高锂离子电池性能的重要手段。

## 5 离子液体电解质

离子液体电解质完全是由阴阳离子组成。由于阴离子或者阳离子体积较大,阴阳离子之间的相互作用力较弱,电子分布不均匀,阴阳离子在室温下能够自由移动,呈液体状态。相比于锂离子电池,普通有机溶剂离子液体有如下几个优势<sup>[33,149-151]</sup>:

离子液体的蒸汽压非常低,几乎可以忽略; 离

子液体具有较宽的液程, 大约 300 ; 离子液体不易燃; 具有较高的电导率; 化学或电化学稳定性好; 对水和空气不敏感; 无污染且易回收。

离子液体被认为是一种绿色溶剂。这些优势可以部分消除锂离子电池的安全隐患, 有希望应用于特殊条件下和动力汽车等大型系统中。

离子液体的种类较多, 根据有机阳离子的不同可以分为如下几类<sup>[33]</sup>: 含氮杂环类、季铵盐类和季磷盐类等, 其中含氮杂环类又包括咪唑盐类、哌啶盐类和吡啶盐类等。组成离子液体的阴离子种类也比较多, 按照阴阳离子随机组合, 理论上能够组成千万种离子液体。

离子液体于 1914 年由 Walden 首次合成<sup>[152-153]</sup>, 20 世纪 70 年代开始应用于锂离子电池电解质中。在国内, 中国科学院过程工程研究所的离子液体清洁过程与节能创新团队已经实现了离子液体的产业化。由于其存在很多独特的性质, 在锂离子电池中的应用引起了众多研究者的兴趣<sup>[27,154-157]</sup>。但是离子液体电解质也存在诸多问题。首先是大部分离子液体黏度较高, 比普通有机溶剂高 1~2 个数量级<sup>[155, 158-159]</sup>, 导致电池的倍率性能不好; 其次是与正负极材料的兼容性差, 材料的脱嵌锂和循环性能在离子液体电解质中很难发挥出来<sup>[160-161]</sup>; 除此之外, 离子液体目前价格较高, 限制了其在锂离子电池中大规模应用。

最近本文作者实验室与华中科技大学周志斌研究团队合作研究的 LiFSI-KFSI (4:6, 摩尔比) 高温熔融盐电解质取得了一定的进展, 它在 85 具有较高的电导率和锂离子迁移数, 具有宽的电化学窗口, 能够钝化铝箔, 与正极有很好的兼容性<sup>[162]</sup>。该体系有望应用于高温锂离子电池中。

离子液体电解质是有望彻底解决锂离子电池安全性的一类电解质。降低离子液体的黏度, 提高锂离子在其中的迁移速率, 是离子液体电解质能够在锂离子电池中商业化的前提。研究发现, 使用含有不对称结构的离子液体有助于降低其黏度。

将离子液体与碳酸酯电解质溶液、聚合物或无机陶瓷混合形成的三类电解质也获得了大量研究, 并取得了较好的结果, 这些新体系的发展有望促进离子液体在电池中获得实际应用。

## 6 凝胶聚合物电解质

Feuillade 等在 1975 年首先提出了凝胶型电

质, 后来由 Abraham 等<sup>[163]</sup>作了深入的研究。凝胶型聚合物电解质通常被定义为, 聚合物作为整个电解质的骨架部分, 起到力学支撑的作用, 其网络结构使得碱金属盐和有机增塑剂形成的电解液能够均匀地分布在网络中, 而离子的输运主要发生在包含液体电解质的部分。这类电解质的电导率与碱金属盐的有机溶液相当, 在室温下一般可以达到  $10^{-3}$  S/cm 以上<sup>[164]</sup>。1995 年美国 Bellcore 公司开发了新型凝胶聚合物电解质, 发展聚合物锂离子电池产业<sup>[4]</sup>。1996 年 Bellcore 公司将凝胶聚合物电解质应用在锂离子电池上, 并率先申请了有关塑料锂离子电池的专利<sup>[165]</sup>, 很多公司随后购买了专利的使用权, 将聚合物锂离子电池推广向市场。在第三代锂离子电池中, Sony 公司将凝胶聚合物电解质实现了商业化, 并自此开始对凝胶型聚合物锂离子电池展开研究。从 1975 年凝胶型聚合电解质首次被提出以来, 多种体系的凝胶聚合物电解质得到了不断地研究和发展。其中常用的凝胶型聚合物电解质基体有: 聚丙烯腈 (PAN)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚偏氟乙烯 (PVDF) 等。凝胶型聚合物电解质的电导率还与有机溶剂的种类有关, 常用的增塑剂有 EC、PC、 $\gamma$ -BL 等, 也可以将几种增塑剂混合使用。ATL 采用 Bellcore 技术, 利用 PVDF-HFP 共聚物经过一定工艺自成膜, 然后卷绕, 注液后 PVDF 吸水膨胀形成胶状电解质<sup>[166]</sup>。新一代的聚合物锂离子电池在形状上可做到薄形化, ATL 电池最薄可达 0.5 mm, 相当于一张卡片的厚度, 任意面积化和任意形状化, 大大提高了电池造型设计的灵活性, 从而可以配合产品需求。

### 6.1 聚丙烯腈

聚丙烯腈 (PAN) 是较早被研究的一种聚合物, 它与碳酸酯类增塑剂相容性好, 有良好的阻燃性, 具有很宽的电化学窗口, 并且具有较高的结晶度。Feuillade 等<sup>[167]</sup>对 PAN 基的凝胶型聚合物电解质进行了深入的研究, 通过配比不同比例的增塑剂、锂盐, 制备出凝胶型聚合物电解质, 发现 PAN 基的聚合物电解质具有良好的电导率, 可以达到  $10^{-3}$  S/cm, 满足实用的要求, 而且  $\text{Li}^+$  迁移数可以达到 0.5 以上。由于 PAN 上的腈基与 Li 电极相容性差, 通过掺入无机填料可以对其进行改性。将沸石粉掺在 PAN 凝胶聚合物电解质中形成复合电解质材料<sup>[168]</sup>, 抑制了低温时结晶过程的发生, 增加了无定型区面积, 从而降低了玻璃化转变温度, 提高低温的离子电导率。

5%的沸石可以有效降低金属Li表面阻挡层的生长,改善了电解质/电极的界面稳定性。

## 6.2 聚氧化乙烯

1978年Armand提出聚氧化乙烯(PEO)与碱金属配位的可充电离子导体,从此开始了对PEO为基的聚合物电解质的工作。PEO是结晶度较高的线型化合物,它的导电机理是:在其非晶相中,通过锂盐与聚合物链段不断发生的络合解络合,来完成离子的传导过程。PEO能和锂盐形成络合物,在没有任何增塑剂的情况下<sup>[169]</sup>,离子在PEO聚合物的链段上进行跳跃传导,而且具有较高的电导率。由于增塑剂可以降低PEO的结晶度,提高链段的运动能力和锂盐的解离度,从而进一步提高离子电导率。1990年,Morita等<sup>[170]</sup>制备的凝胶PEO电解质,室温下电导率可以达到 $10^{-3}$  S/cm。加了增塑剂的PEO力学性能较差,研究表明加入纳米无机陶瓷填料可以增强其力学性能。Appetecch等<sup>[171]</sup>报道了一种新型材料,他们将PEO作为基体,混入PEGDME、增塑剂DMC、PC、DEC,陶瓷 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>,共混制备得到凝胶型聚合物电解质,其电导率可以达到 $1.9 \times 10^{-3}$  S/cm,改善了凝胶聚合物电解质的力学性能,而且具有较宽的电化学窗口。

## 6.3 聚甲基丙烯酸甲酯

1985年Iijima等<sup>[172]</sup>首次提出了用PMMA作为溶胶电解质,当PMMA含量超过15%(质量分数)时,25℃的电导率可以达到 $10^{-3}$  S/cm。PMMA含有羧基官能团,与碳酸酯相容性好,对Li电极的界面稳定性高,价格便宜,制备简单。由于PMMA的力学强度较差,导致力学性能降低。徐康等<sup>[173]</sup>通过对聚合物的改性,将PMMA进行化学交联,得到了力学性能较高,性质均一的凝胶型聚合物电解质,由于含液率较高,具有较好的离子电导率。在-50~200℃内,没有出现相转变,提高了聚合物锂离子电池的使用温度范围。

## 6.4 聚偏氟乙烯

20世纪80年代已开始了对聚偏氟乙烯(PVDF)的研究。PVDF具有高的电化学稳定性、高的介电常数以及高的结晶度。Bellcore公司最早实现的聚合物锂电池,就是采用了P(VDF-HFP)为基体的微孔型聚合物电解质膜作为核心组件<sup>[4]</sup>。但是由于与金属Li的界面稳定性差,而限制了在金属Li作负极材料的锂电池中的应用。Jiang等<sup>[174]</sup>以PVDF作为聚合物基体,加入增塑剂EC、PC制备了凝胶聚

合物电解质。发现该电解质的电导率与电解质的黏度和载流子的浓度有关系,而且聚合物的力学强度受PVDF含量的影响。当锂盐选择LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>时,室温电导率可以达到 $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm。而且在不锈钢作为电极集流体时,电化学窗口满足应用要求。唯一一种在文献中公开商业化的凝胶聚合物电解质是采用Bellcore技术成膜的PVDF基电解质。

除了上述介绍的聚丙烯腈(PAN)、聚氧化乙烯(PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)等聚合物,其它凝胶聚合物电解质种类也很多。聚合物共混体系、无机陶瓷复合体系已经成为目前聚合物电解质研究的热点。凝胶型聚合物电解质对环境的污染小,使用的安全性能更好,在电池市场中倍受青睐。

# 7 高电压电解质

进一步提高锂离子电池的能量密度一直以来都是锂离子电池研究的目标。在现有锂离子电池体系下,提高能量密度主要有两种方式:使用高电压的正极材料,如尖晶石LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>和橄榄石结构的LiCoPO<sub>4</sub>等正极材料;采用高容量的正极材料,如富锂相正极。这两种电极材料都具有比较高的脱锂电位,普通碳酸酯电解液容易被氧化分解。除此之外,LiCoO<sub>2</sub>正极目前也在往高电压方向发展<sup>[175-176]</sup>,其充电截止电位可达4.5 V。开发具有更宽电化学窗口的高电压电解液是当前锂离子电池电解质发展的重要方向。目前文献报道的高电压电解液主要包括以下4种体系。

## 7.1 砜基电解液

砜类作为高电压电解质溶剂的研究是从1998年徐康等<sup>[177]</sup>对乙基甲基砜(EMS)的研究开始的,后来Dahn等<sup>[178-179]</sup>对EMS进行了深入研究,发现基于EMS的电解液具有很高的抗氧化电位且能与正极材料有很好的相容性。该溶剂熔点比较高(36.5℃),低温性能不是很好,Angell等<sup>[180-181]</sup>对该溶剂分子结构进行改性,得到了熔点比较低的甲氧基乙基甲基砜(MEMS,熔点接近0℃)。基于MEMS的电解液使用LiTFSI作为锂盐,具有比较宽的电化学窗口,但是和石墨负极的相容性不好。2009年,Amine等<sup>[182]</sup>研究了不同体系的砜基电解质,发现乙基甲基砜和四甲基砜(TMS)具有比较高的离子电导率和比较宽的电化学窗口,能与高电压正极材料LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>有很好的相

容性。2011年, Jiang等<sup>[183]</sup>通过计算在氧化电位方面给出了同样的结论。

砒类电解质也有其局限性, 限制了它的大规模应用。首先, 砒类电解质与石墨负极的相容性比较差, 不能在石墨负极表面形成稳定的 SEI 膜, 负极只能选择还原电位较高的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; 其次, 砒类电解质与 Celgard 隔膜的浸润性较差, 需要使用价格较高的玻璃纤维隔膜来组装电池, 该性能在加入线性碳酸酯或乙酸乙酯之后有所改善<sup>[182-184]</sup>。

## 7.2 氟取代碳酸酯体系电解液

氟取代碳酸酯具有低熔点、高氧化稳定性和不易燃等优势<sup>[185-186]</sup>, 从而适合用于锂离子电池电解质, 很多研究者把它作为锂离子电池电解质添加剂或共溶剂使用。Frisch 等通过计算发现, 相比于没有取代的碳酸酯, 氟代碳酸酯确实具有比较高的抗氧化电位。2013年, Zhang等<sup>[187]</sup>把 F-AEC、F-EMC 和 F-EPE 等氟代碳酸酯用作锂离子电池电解质溶剂, 发现它们具有比较高的氧化电位和比较好的高电压电极材料 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) 相容性。

除此之外, 氟类化合物非常稳定, 在高温下循环性和储存性能都明显提高。氟取代碳酸酯有望应用于高电压体系的电解质溶剂, 但是它对  $\text{LiPF}_6$  的溶解性较差<sup>[188]</sup>, 需要进一步的改善。

## 7.3 腈类电解液

腈类溶剂具有较宽的液程、较高的介电常数和较低的黏度, 因此有希望作为锂离子电池电解质溶剂使用。腈类电解液首先被 Ue等<sup>[88,189]</sup>应用于双电层电容器, 戊二腈和己二腈的氧化电位高达 8.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , 是已知的氧化电位最高的溶剂。腈类 (如戊二腈、己二腈和癸二腈等), 作为共溶剂也被用于锂离子电池中<sup>[190-194]</sup>, 组成的电解液具有较高的电导率、较低的黏度和较强的抗氧化性, 能够与高电压正极材料  $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$  等有较好的相容性。除此之外, 腈类电解液具有非常优越的低温性能。但是腈类溶剂与负极的相容性差, 需要使用碳酸酯作为共溶剂或者使用 VC 和 LiBOB 等成膜添加剂改善其性能。

## 7.4 高电压添加剂的使用

添加剂的使用是改善碳酸酯体系电解液抗氧化性的一种有效手段, 这类添加剂主要是正极成膜添加剂, 它的 HOMO 能量略高于溶剂分子, 能够提前在正极表面成膜, 从而改善正极材料的表面性能, 减少正极材料与电解液的接触以达到抑制电解液分解的目的。

目前, 常用的高电压添加剂主要有苯的衍生物 (如联苯、三联苯) 杂环化合物 (如咪喃、噻吩及其衍生物)<sup>[195-197]</sup>、1,4-二氧环乙烯醚<sup>[198]</sup>和三磷酸六氟异丙基酯<sup>[199]</sup>等。它们均能有效改善电解液在高电压下的氧化稳定性, 在高电压锂离子电池中起着非常重要的作用。

研究发现, 溶剂的纯度对电解液的抗氧化性也有重要影响, 溶剂纯度的提高能够大幅度提高电解液的抗氧化性。关于溶剂纯度的影响, 日本佐贺大学的 Yoshio 在第十届中国国际电池技术交流会上给出了详细介绍。如当 EC 的纯度从 99.91% 提高到 99.979% 时, 它的氧化电位从 4.87 V 提高至 5.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ 。

综上所述, 随着锂离子电池的发展, 开发高电压电解液是非常必要和迫切的。目前有 4 种常用的高电压电解液体系, 它们都有其优势和缺点, 在商业化应用之前必须进一步优化。砒类电解液具有高的电导率和高氧化稳定性, 和石墨负极以及商品隔膜的相容性差; 氟取代的碳酸酯体系电解液具有比较高的氧化电位, 溶解  $\text{LiPF}_6$  的能力不高; 腈类电解液具有较高的电导率和较低的黏度, 它与负极相容性较差, 可通过加入添加剂或碳酸酯改善其性能。高电压添加剂的使用相对来说是一种比较有效的手段, 随着高电压正极的发展需要开发性能更优越的添加剂。

# 8 结 语

本文对非水有机液体电解质的发展历史、基本性质和在锂离子电池中的反应给出了简要的论述, 并从溶剂、锂盐和添加剂的选择上分析了电解液的组成, 根据不同需要应该选择不同的电解液组分。随后又介绍了高安全性的离子液体电解质和凝胶聚合物电解质及适用于未来发展的高电压电解质体系。

锂离子电池电解质未来发展的方向需要重点解决以下问题。

(1) 电解液和电池的安全性。通过离子液体、氟代碳酸酯、加入过充添加剂、阻燃剂、采用高稳定性锂盐来解决, 最终可能需要通过固体电解质来彻底解决安全性, 将在后续文章讨论。

(2) 提高电解质的工作电压。可以通过提纯溶剂、采用离子液体、氟代碳酸酯、添加正极表面膜添加剂等来解决, 同样发展固体电解质也能显著提高电压范围。

(3) 拓宽工作温度范围。低温电解质体系需要采用熔点较低的醚、腈类体系, 高温需要采用离子液体(熔融盐) 新锂盐、氟代酯醚来提高。固体电解质可以在很高的温度工作, 但低温性能可能较差。

(4) 延长电池寿命。需要精确调控 SEI 膜的组成与结构, 主要通过 SEI 膜成膜添加剂、游离过渡金属离子捕获剂等来实现。固体电解质应该在界面稳定性方面具有优势。

(5) 降低成本。需要降低锂盐和溶剂的成本, 解决锂盐和溶剂纯度较低时如何提高电池性能的技术问题, 这方面目前仍需要深入研究。

### 参考文献

- [1] Tobias C W. Electrochemical studies in cyclic carbonate esters[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1957, 104 (8) : C171.
- [2] Eineli Y, Thomas S R, Koch V R. New electrolyte system for Li-ion battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143 (9) : L195-L197.
- [3] Ma S H, Li J, Jing X B, et al. A study of cokes used as anodic materials in lithium ion rechargeable batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86 (8) : 911-917.
- [4] Nishi Y, Azuma H, Omaru A. Non-aq. electrolyte cell having improved cycling characteristics by close control of the interlayer spacings of the carbonaceous anode, the true density and the temp. at which exothermic peaks appear : EP , 357001-A1; JP , 2066856-A; US , 4959281-A; EP , 357001-B1; DE , 68919943-E; JP , 2674793-B2; JP , 10003948-A; JP , 2812324-B2; KR , 9711198-B1[P/OL]. 1990-03-07. <http://www.google.com/patents/US4959281>.
- [5] Fong R, Vonsacken U, Dahn J R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical-cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137 (7) : 2009-2013.
- [6] Guyomard D, Tarascon J M. Rechargeable  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon cells with a new electrolyte-composition-potentiostatic studies and application to practical cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 (11) : 3071-3081.
- [7] Tarascon J M, Guyomard D. New electrolyte compositions stable over the 0 V to 5 V voltage range and compatible with the  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  carbon Li-ion cells[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69 (3-4) : 293-305.
- [8] Dahn J R, Vonsacken U, Juzkow M W, et al. Rechargeable  $\text{LiNiO}_2$  carbon cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138 (8) : 2207-2211.
- [9] Ohzuku T, Iwakoshi Y, Sawai K. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 (9) : 2490-2498.
- [10] Koch V R, Young J H. Stability of secondary lithium electrode in tetrahydrofuran-based electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125 (9) : 1371-1377.
- [11] Desjardins C D, Cadger T G, Salter R S, et al. Lithium cycling performance in improved lithium hexafluoroarsenate 2-methyl tetrahydrofuran electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132 (3) : 529-533.
- [12] Abraham K M, Goldman J L, Natwig D L. Characterization of ether electrolytes for rechargeable lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1982, 129 (11) : 2404-2409.
- [13] Yoshimatsu I, Hirai T, Yamaki J. Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 (10) : 2422-2427.
- [14] Ue M, Mori S. Mobility and ionic association of lithium-salts in a propylene carbonate-ethyl methyl carbonate mixed-solvent[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142 (8) : 2577-2581.
- [15] Methlie I G J. Electric current producing cell : US , 3415687A[P/OL]. 1968.
- [16] Hu Y S, Li H, Huang X J, et al. Novel room temperature molten salt electrolyte based on LiTFSI and acetamide for lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6 (1) : 28-32.
- [17] Ozawa K. Lithium-ion rechargeable batteries with  $\text{LiCoO}_2$  and carbon electrodes : The  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  system[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69 (3-4) : 212-221.
- [18] Xu K, Zhang S S, Jow T R, et al. LiBOB as salt for lithium-ion batteries : A possible solution for high temperature operation[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, 5 (1) : A26-A29.
- [19] Kelley B, Northrup M, Hurley P D. Effect of riboflavin and pteroylglutamic acid on growth and white cell production of rats[J]. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1951, 76 (4) : 804-806.
- [20] Hongbo H, Jun G, Zhou Z B, et al. Lithium (fluorosulfonyl) (nonafluorobutanesulfonyl) imide ( $\text{LiFNFSI}$ ) as conducting salt to improve the high-temperature resilience of lithium-ion cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (3) : 265-268.
- [21] Murugavel S. Origin of non-Arrhenius conductivity in fast ion conducting glasses[J]. *Physical Review B*, 2005, 72 (13) : 134204-134213.
- [22] Gu G Y, Bouvier S, Wu C, et al. 2-Methoxyethyl (methyl) carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45 (19) : 3127-3139.

- [23] Doyle M, Fuller T F, Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium polymer cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39 ( 13 ) : 2073-2081.
- [24] Fujinami T, Buzoujima Y. Novel lithium salts exhibiting high lithium ion transference numbers in polymer electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 : 438-441.
- [25] Liaw B Y, Roth E P, Jungst R G, *et al.* Correlation of arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 : 874-886.
- [26] Tsunashima K, Sugiya M. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 ( 9 ) : 2353-2358.
- [27] Matsumoto H, Sakaebe H, Tatsumi K. Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 ( 1-2 ) : 45-50.
- [28] Ding M S, Jow T R. Conductivity and viscosity of PC-DEC and PC-EC solutions of  $\text{LiPF}_6$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 ( 5 ) : A620-A628.
- [29] Webber A. Conductivity and viscosity of solutions of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , and their mixtures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138 ( 9 ) : 2586-2590.
- [30] Shu Z X, Mcmillan R S, Murray J J. Electrochemical intercalation of lithium into graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 ( 4 ) : 922-927.
- [31] Jean M, Chausse A, Messina R. Analysis of the passivating layer and the electrolyte in the system: Petroleum coke/solution of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in mixed organic carbonates[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43 ( 12-13 ) : 1795-1802.
- [32] Zheng Jieyun ( 郑杰允 ), Li Hong ( 李泓 ). Fundamental scientific aspects of lithium batteries ( V )——Interfaces[J]. *Energy Storage Science and Technology* ( 储能科学与技术 ), 2013, 2 ( 5 ) : 503-513.
- [33] Zheng Honghe ( 郑洪河 ). 锂离子电池电解质[M]. Beijing : Chimecal Industry Press, 2006.
- [34] Thomas M, Bruce P G, Goodenough J B. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes : Application to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132 ( 7 ) : 1521-1528.
- [35] Guyomard D, Tarascon J M. The carbon  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  system[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69 ( 3-4 ) : 222-237.
- [36] Tarascon J M, Guyomard D. The  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$  rocking-chair system : A review[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38 ( 9 ) : 1221-1231.
- [37] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, *et al.* New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81 : 95-111.
- [38] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, *et al.* Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes : Spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 103 ( 1 ) : 10-17.
- [39] Edstrom K, Gustafsson T, Thomas J O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50 ( 2-3 ) : 397-403.
- [40] Liu N, Li H, Wang Z X, *et al.* Origin of solid electrolyte interphase on nanosized  $\text{LiCoO}_2$ [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2006, 9 ( 7 ) : A328-A331.
- [41] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104 ( 10 ) : 4303-4317.
- [42] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 ( 10 ) : 3647-3667.
- [43] Campion C L, Li W T, Lucht B L. Thermal decomposition of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 ( 12 ) : A2327-A2334.
- [44] Maleki H, Deng G P, Anani A, *et al.* Thermal stability studies of Li-ion cells and components[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 ( 9 ) : 3224-3229.
- [45] Ravdel B, Abraham K M, Gitzendanner R, *et al.* Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 : 805-810.
- [46] Sloop S E, Pugh J K, Wang S, *et al.* Chemical reactivity of  $\text{PF}_5$  and  $\text{LiPF}_6$  in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2001, 4 ( 4 ) : A42-A44.
- [47] Yang H, Zhuang G V, Ross P N. Thermal stability of  $\text{LiPF}_6$  salt and Li-ion battery electrolytes containing  $\text{LiPF}_6$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161 ( 1 ) : 573-579.
- [48] Blomgren G E. Electrolytes for advanced batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81 : 112-118.
- [49] Zhang X, Ross P N, Kostecki R, *et al.* Diagnostic characterization of high power lithium-ion batteries for use in hybrid electric vehicles[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 5 ) : A463-A470.
- [50] Zhuang Quanchao ( 庄全超 ), Wu Shan ( 武山 ), Liu Wenyan ( 刘文元 ), *et al.* The research of organic electrolyte solutions for

- Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry* (电化学), 2001, 4 (7): 403-412.
- [51] Fry A J. Synthetic Organic Electrochemistry[M]. London: John Wiley Press, 1989.
- [52] Aurbach D. Nonaqueous Electrochemistry[M]. New York: Marcel-Dekker Press, 1999.
- [53] Harris W S. Electrochemical studies in cyclic esters[D]. California: University of California, 1958.
- [54] Sugeno N, Anzai M, Nagaura T. Non-aq. electrolyte secondary battery-has carbon@ material negative electrode, lithium complex oxide, positive electrode and mixed solvent electrolyte: EP, 486950-A; EP, 486950-A1; CA, 2055305-A; JP, 4184872-A; JP, 4280082-A; US, 5292601-A; EP, 486950-B1; DE, 69103384-E; JP, 3079613-B2; JP, 3089662-B2; JP, 2000268864-A; CA, 2055305-C; JP, 3356157-B2 [P/OL]. 1992-05-27. [http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=EP&PN=486950&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=uxTOe.GiY2bHu08Rjd6xHXjcM\\_VTwlq3vOi381uNAPAwH.cAlHY8oLoVC1\\_0DHP7WmziB3PJWDsx\\_TyLKY5NC3EJugKKbcHx4Ohk6W\\_mhI0](http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=EP&PN=486950&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=uxTOe.GiY2bHu08Rjd6xHXjcM_VTwlq3vOi381uNAPAwH.cAlHY8oLoVC1_0DHP7WmziB3PJWDsx_TyLKY5NC3EJugKKbcHx4Ohk6W_mhI0).
- [55] Selim R, Bro P. Some observations on rechargeable lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1974, 121 (11): 1457-1459.
- [56] Rauh R D, Brummer S B. Effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate[J]. *Electrochimica Acta*, 1977, 22 (1): 75-83.
- [57] Rauh R D, Reise T F, Brummer S B. Efficiencies of cycling lithium on a lithium substrate in propylene carbonate[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125 (2): 186-190.
- [58] Aurbach D, Daroux M L, Faguy P W, et al. Identification of surface-films formed on lithium in propylene carbonate solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134 (7): 1611-1620.
- [59] Chung G C, Kim H J, Yu S I, et al. Origin of graphite exfoliation: An investigation of the important role of solvent cointercalation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 (12): 4391-4398.
- [60] Newman G H, Francis R W, Gaines L H, et al. Hazard investigations of LiClO<sub>4</sub>-dioxolane electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127 (9): 2025-2027.
- [61] Xu K, Ding M S, Jow T R. Quaternary onium salts as nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (3): A267-A274.
- [62] Elliott W. Contract NAS 3-6015 (N 65-11518) [R]. 1964.
- [63] Pistoia G, Derossi M, Scrosati B. Study of behavior of ethylene carbonate as a nonaqueous battery solvent[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, 117 (4): 500-502.
- [64] Abraham K M, Foos J S, Goldman J L. Long cycle-life secondary lithium cells utilizing tetrahydrofuran[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1984, 131 (9): 2197-2199.
- [65] Geronov Y, Puresheva B, Moshtev R V, et al. Rechargeable compact Li cells with Li<sub>x</sub>Cr<sub>0.9</sub>V<sub>0.1</sub>S<sub>2</sub> and Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cathodes and ether-based electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137 (11): 3338-3344.
- [66] Takami N, Ohsaki T, Inada K. The impedance of lithium electrodes in LiPF<sub>6</sub>-based electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139 (7): 1849-1854.
- [67] Yamaura J, Ozaki Y, Morita A, et al. High-voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material[J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 43 (1-3): 233-239.
- [68] Zhang S S, Liu Q G, Yang L L. Polyacene as an anode in lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 (7): L107-L108.
- [69] Guyomard D, Tarascon J M. Li metal-free rechargeable LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon cells: Their understanding and optimization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139 (4): 937-948.
- [70] Aurbach D, Eineli Y, Markovsky B, et al. The study of electrolyte-solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries. Graphite-electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142 (9): 2882-2890.
- [71] Eineli Y, Thomas S R, Koch V, et al. Ethylmethylcarbonate, a promising solvent for Li-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143 (12): L273-L277.
- [72] Campbell S A, Bowes C, Mcmillan R S. The electrochemical-behavior of tetrahydrofuran and propylene carbonate without added electrolyte[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 284 (1): 195-204.
- [73] Laoire C O, Mukerjee S, Plichta E J, et al. Rechargeable lithium/tetraglyme-LiPF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (3): A302-A308.
- [74] Jung H G, Hassoun J, Park J B, et al. An improved high-performance lithium-air battery[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4 (7): 579-585.
- [75] Li L F, Lee H S, Li H, et al. New electrolytes for lithium ion batteries using LiF salt and boron based anion receptors[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184 (2): 517-521.
- [76] Xie B, Lee H S, Li H, et al. New electrolytes using Li<sub>2</sub>O or Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxides and tris (pentafluorophenyl) borane as boron based anion receptor for lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (8): 1195-1197.
- [77] Linden D. Handbook of Batteries[M]. New York: McGraw-Hill



- Press, 1995.
- [78] Ue M. Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium-salts in propylene carbonate and gamma-butyrolactone[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 ( 12 ) : 3336-3342.
- [79] Hayashi K, Nemoto Y, Tobishima S, et al. Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44 ( 14 ) : 2337-2344.
- [80] Krause L J, Lamanna W, Summerfield J, et al. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 68 ( 2 ) : 320-325.
- [81] Behl W K, Plichta E J. Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 72 ( 2 ) : 132-135.
- [82] Plichta E J, Behl W K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 88 ( 2 ) : 192-196.
- [83] Aurbach D. Nonaqueous Electrochemistry [M]. New York : Marcel Dekker, 1999.
- [84] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Study of  $\text{LiBF}_4$  as an electrolyte salt for a Li-ion battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 5 ) : A586-A590.
- [85] Takami N, Ohsaki T, Hasebe H, et al. Laminated thin Li-ion batteries using a liquid electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 1 ) : A9-A12.
- [86] Zhang S S, Xu K, Jow T R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 ( 11 ) : 928-932.
- [87] Ue M, Murakami A, Nakamura S. Anodic stability of several anions examined by abinitio molecular orbital and density functional theories[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 ( 12 ) : A1572-A1577.
- [88] Ue M, Takeda M, Takehara M, et al. Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 ( 8 ) : 2684-2688.
- [89] Takata K, Morita M, Matsuda Y, et al. Cycling characteristics of secondary Li electrode in  $\text{LiBF}_4$  mixed ether electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132 ( 1 ) : 126-128.
- [90] Aurbach D, Zaban A, Schechter A, et al. the study of electrolyte-solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries I. Li metal anodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142 ( 9 ) : 2873-2882.
- [91] Nanjundiah C, Goldman J L, Dominey L A, et al. Electrochemical stability of  $\text{LiMF}_6$  ( M=P, As, Sb ) in tetrahydrofuran and sulfolane[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135 ( 12 ) : 2914-2917.
- [92] Plichta E, Slane S, Uchiyama M, et al. An improved Li/Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> rechargeable cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136 ( 7 ) : 1865-1869.
- [93] Naoi K, Mori M, Naruoka Y, et al. The surface film formed on a lithium metal electrode in a new imide electrolyte, lithium bis (perfluoroethylsulfonylimide)  $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 ( 2 ) : 462-469.
- [94] Foropoulos J, Desmarteau D D. Synthesis, properties, and reactions of bis[(trifluoromethyl) sulfonyl] imide,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 1984, 23 ( 23 ) : 3720-3723.
- [95] Sylla S, Sanchez J Y, Armand M. Electrochemical study of linear and cross-linked poe-based polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37 ( 9 ) : 1699-1701.
- [96] Yang H, Kwon K, Devine T M, et al. Aluminum corrosion in lithium batteries : An investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 ( 12 ) : 4399-4407.
- [97] Nakajima T, Mori M, Gupta V, et al. Effect of fluoride additives on the corrosion of aluminum for lithium ion batteries[J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4 ( 11-12 ) : 1385-1394.
- [98] Dicenso D, Exnar I, Graetzel M. Non-corrosive electrolyte compositions containing perfluoroalkylsulfonyl imides for high power Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 ( 10 ) : 1000-1006.
- [99] Michot C, Armand M, Sanchez J, et al. New ionically conductive material-contains ionic cpd. with fluoro : Sulphonyl substituent, useful as electrolyte for lithium battery, etc : WO, 9526056-A; EP, 699349-A; FR, 2717612-A; FR, 2717612-A1; WO, 9526056-A1; EP, 699349-A1; JP, 8511274-W; US, 5916475-A; US, 6254797-B1; US, 2001025943-A1; US, 6682855-B2; CA, 216336-C; JP, 2006210331-A; JP, 3878206-B2; EP, 699349-B1; DE, 69535612-E; DE, 69535612-T2[P/OL]. 1995-09-22. [http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=WO&PN=9526056&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=Io6\\_bLYNv8J9zDfT62whrf3t8N3eZb3waLjBKuZiK3b03XxIu3Iwd1\\_aZcLct9dvPJxc6K8fkTiGlt41Jqt2k3B\\_MbkAyWE\\_w1nDpCw9LO1](http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=WO&PN=9526056&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=Io6_bLYNv8J9zDfT62whrf3t8N3eZb3waLjBKuZiK3b03XxIu3Iwd1_aZcLct9dvPJxc6K8fkTiGlt41Jqt2k3B_MbkAyWE_w1nDpCw9LO1).
- [100] Zaghib K, Charest P, Guerfi A, et al. Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134 ( 1 ) : 124-129.
- [101] Zaghib K, Charest P, Guerfi A, et al.  $\text{LiFePO}_4$  safe Li-ion polymer batteries for clean environment[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146 ( 1-2 ) : 380-385.
- [102] Li L, Zhou S, Han H, et al. Transport and electrochemical properties and spectral features of non-aqueous electrolytes

- containing LiFSI in linear carbonate solvents[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (2) : A74-A82.
- [103] Zhou S, Han H, Nie J, *et al.* Improving the high-temperature resilience of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  based batteries : LiFNFSI an effective salt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (8) : A1158-A1164.
- [104] Lischka U, Wietelmann U, Wegner M. Easily prepared, environmentally compatible, stable lithium borate complex salts : WO, 200000495-A; DE, 19829030-C; EP, 1091963-A; DE, 19829030-C1; WO 200000495-A1; EP, 1091963-A1; KR 2001072657-A; JP, 2002519352-W; EP, 1091963-B1; DE, 59902958-G; US, 6506516-B1; ES, 2185354-T3; CA, 2336323-C; JP, 3913474-B2; KR, 716373-B1[P/OL]. [http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=WO&PN=9807729&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=xqe\\_w0UirTZEPEdTK9CexJ7MaNr3lTbxB3FfyrnG2XFY1eMRGFaJNN\\_TT081QY5\\_1\\_0etmwZiy\\_GokZWUmD2VX.rNh8BURFkScvjBpk4JE](http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=WO&PN=9807729&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=xqe_w0UirTZEPEdTK9CexJ7MaNr3lTbxB3FfyrnG2XFY1eMRGFaJNN_TT081QY5_1_0etmwZiy_GokZWUmD2VX.rNh8BURFkScvjBpk4JE).
- [105] Zavalij P Y, Yang S, Whittingham M S. Structural chemistry of new lithium bis (oxalato) borate solvates[J]. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 2004, 60 : 716-724.
- [106] Xu K, Lee U, Zhang S S, *et al.* Chemical analysis of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB-based electrolytes[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6 (7) : A144-A148.
- [107] Xu K, Zhang S S, Jow T R. Formation of the graphite electrolyte interface by lithium bis (oxalato) borate[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, 6 (6) : A117-A120.
- [108] Xu K, Zhang S S, Poesse B A, *et al.* Lithium bis (oxalato) borate stabilizes graphite anode in propylene carbonate[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, 5 (11) : A259-A262.
- [109] Eineli Y, Thomas S R, Koch V R. The role of  $\text{SO}_2$  as an additive to organic Li-ion battery electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (4) : 1159-1165.
- [110] Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, *et al.* On the use of vinylene carbonate (VC) electrolyte solutions for Li-ion as an additive to batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (9) : 1423-1439.
- [111] Wrodnigg G H, Wrodnigg T M, Besenhard J O, *et al.* Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1 (3-4) : 148-150.
- [112] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. Ethylene sulfite as electrolyte additive for lithium-ion cells with graphitic anodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (2) : 470-472.
- [113] Girard H, Simon N, Ballutaud D, *et al.* Effect of anodic and cathodic treatments on the charge transfer of boron doped diamond electrodes[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16 (2) : 316-325.
- [114] Herlem G, Fahys B, Szekeley M, *et al.* n-Butylamine as solvent for lithium salt electrolytes, structure and properties of concentrated solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41 (17) : 2753-2760.
- [115] Aurbach D, Eineli Y, Chusid O, *et al.* The correlation between the surface-chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable rocking-chair type batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 (3) : 603-611.
- [116] Shu Z X, mcmillan R S, Murray J J. Effect of 12 crown-4 on the electrochemical intercalation of lithium into graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140 (6) : L101-L103.
- [117] Lee H S, Sun X, Yang X Q, *et al.* Synthesis of cyclic aza-ether compounds and studies of their use as anion receptors in nonaqueous lithium halide salts solution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 (1) : 9-14.
- [118] Lee H S, Yang X Q, Mcbreen J, *et al.* The synthesis of a new family of anion receptors and the studies of their effect on ion pair dissociation and conductivity of lithium salts in nonaqueous solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143 (12) : 3825-3829.
- [119] Richard M N, Dahn J R. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte I. Experimental[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (6) : 2068-2077.
- [120] Richard M N, Dahn J R. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte II. Modeling the results and predicting differential scanning calorimeter curves[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 (6) : 2078-2084.
- [121] Richard M N, Dahn J R. Predicting electrical and thermal abuse behaviours of practical lithium-ion cells from accelerating rate calorimeter studies on small samples in electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 79 (2) : 135-142.
- [122] Richard M N, Dahn J R. Accelerating rate calorimetry studies of the effect of binder type on the thermal stability of a lithiated mesocarbon microbead material in electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 83 (1-2) : 71-74.
- [123] Xianming W, Yasukawa E, Kasuya S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries : I. Fundamental properties[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (10) : A1058-A1065.
- [124] Xianming W, Yasukawa E, Kasuya S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries : II. The use of an amorphous carbon anode[J]. *Journal of*

- the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 10 ) : A1066-A1071.
- [125] Yamaki J, Tanaka T, Ihara M, *et al.* Thermal stability of methyl difluoroacetate as a novel electrolyte solvent for lithium batteries electrolytes[J]. *Electrochemistry*, 2003, 71 ( 12 ) : 1154-1156.
- [126] Yamaki J I, Yamazaki I, Egashira M, *et al.* Thermal studies of fluorinated ester as a novel candidate for electrolyte solvent of lithium metal anode rechargeable cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102 ( 1-2 ) : 288-293.
- [127] Buhrmester C, Chen J, Moshurchak L, *et al.* Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO<sub>4</sub>-based Li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 ( 12 ) : A2390-A2399.
- [128] Chen J, Buhrmester C, Dahn J R. Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, 8 ( 1 ) : A59-A62.
- [129] Shima K, Ue M, Yamaki J. Redox mediator as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion rechargeable cells[J]. *Electrochemistry*, 2003, 71 ( 12 ) : 1231-1235.
- [130] Tobishima S, Ogino Y, Watanabe Y. Influence of electrolyte additives on safety and cycle life of rechargeable lithium cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33 ( 2 ) : 143-150.
- [131] Guoying C, Richardson T J. Overcharge protection for rechargeable lithium batteries using electroactive polymers[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 ( 2 ) : A23-A26.
- [132] Adachi M, Tanaka K, Sekai K. Aromatic compounds as redox shuttle additives for 4 V class secondary lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146 ( 4 ) : 1256-1261.
- [133] Abraham K M, Pasquariello D M, Willstaedt E B. Normal-butylferrocene for overcharge protection of secondary lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137 ( 6 ) : 1856-1857.
- [134] Xiao L F, Ai X P, Cao Y L, *et al.* Electrochemical behavior of biphenyl as polymerizable additive for overcharge protection of lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 ( 24 ) : 4189-4196.
- [135] Barker J, Stux A M. Electrolytic cells containing additives for inhibiting the decomposition of lithium salts : Comprising anode, cathode and electrolyte containing a lithium salt, a solvent and a carbonate additive, and useful for non-aqueous batteries : US, 5707760-A[P/OL]. 1998-01-13. [http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=US&PN=5707760&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=toT09zn\\_SGVVvH8NEzjcm9b.HOX24bOxhaZbBuQhcmzf9SDtCiZv4wSJuf12naVPpV9BN1vmaxSQ1GyP3hs199AMK0vc.Gjt739pVLa38A](http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=US&PN=5707760&DT=A&SrcAuth=Wila&Token=toT09zn_SGVVvH8NEzjcm9b.HOX24bOxhaZbBuQhcmzf9SDtCiZv4wSJuf12naVPpV9BN1vmaxSQ1GyP3hs199AMK0vc.Gjt739pVLa38A).
- [136] Inventor U. Electrolyte used for lithium ion battery, comprises specified amount of lithium salt, organic solvent and additive : CN, 102324563-A[P/OL]. 2012-01-18. <http://www.google.com/patents/CN102324563A?cl=zh>.
- [137] Shang Z, Yang H, Hou H, *et al.* Electrolyte comprises lithium hexafluorophosphate, mixed solvent comprising diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate, and additive : CN, 103107358-A[P/OL]. 2013-05-15. <http://www.google.com/patents/CN103107358A?cl=zh>.
- [138] Chalasani D, Li J, Jackson N M, *et al.* Methylene ethylene carbonate : Novel additive to improve the high temperature performance of lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208 : 67-73.
- [139] Liu B X, Li B, Guan S Y. Effect of fluoroethylene carbonate additive on low temperature performance of Li-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15 ( 6 ) : A77-A79.
- [140] Liao L, Zuo P, Ma Y, *et al.* Effects of fluoroethylene carbonate on low temperature performance of mesocarbon microbeads anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 74 : 260-266.
- [141] Bian F, Zhang Z, Yang Y. Effects of fluoroethylene carbonate additive on low temperature performance of Li-ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19 ( 4 ) : 355-360.
- [142] Liao L, Cheng X, Ma Y, *et al.* Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87 : 466-472.
- [143] Xiang R, Li F, Jia G, *et al.* Effects of FEC additive on the low temperature performance of LiODFB-based lithium-ion batteries[J]. *Applied Energy Technology*, 2013, 724 : 1025-1028.
- [144] Tsujioka S, Takase H, Takahashi M, *et al.* Electrolyte for electrochemical device such as lithium cell and electrical double-layer capacitor, comprises ionic metal complex : EP, 1195834-A2; US, 2002081496-A1; JP, 2002184460-A; JP, 2002184465-A; JP, 2002110235-A; JP, 2002373703-A; US, 6783896-B2; JP, 3722685-B2; JP, 3730860-B2; JP, 3730861-B2; JP, 4076738-B2; EP, 1195834-B1; DE, 60143070-E [P/OL]. 2002-04-10. <http://www.google.com/patents/EP1195834A2?cl=en>.
- [145] Tsujioka S, Takase H, Takahashi M, *et al.* Electrolyte for electrochemical devices, comprises ionic metal complex, and specific ionic compound(s) : US, 2002061450-A1; JP, 2002164082-A; JP, 2002164083-A; JP, 2003068359-A; US, 6787267-B2; JP, 3730855-B2; JP, 3730856-B2; JP, 4076748-B2 [P/OL]. 2002-05-23. [http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=US&PN=2002061450&DT=A1&SrcAuth=Wila&Token=toT09zn\\_SGtruRdL2\\_HB1ySfiKpulpMOuDg\\_fQd.8DT\\_V8owJIKu3\\_Ruvqdqda2ILM2THVjbrCTxrFhSyhKUPP\\_jSq2gZv3EFfL2jT4f0](http://www.thomsonpatentstore.net/portal/servlet/DIIDirect?CC=US&PN=2002061450&DT=A1&SrcAuth=Wila&Token=toT09zn_SGtruRdL2_HB1ySfiKpulpMOuDg_fQd.8DT_V8owJIKu3_Ruvqdqda2ILM2THVjbrCTxrFhSyhKUPP_jSq2gZv3EFfL2jT4f0).
- [146] Chen X, Wang N, Xia H, *et al.* Non-aqueous electrolyte battery, has

- non-aqueous electrolyte provided with solvent, additive and electrolyte that is made of lithium hexafluorophosphate, where additive is biphenyl, vinyl acetate, divinyl adipate or vinylene carbonate: CN, 102280662-A [P/OL]. 2011-12-14. <http://www.google.com/patents/CN102280662A?cl=zh>.
- [147] Choi S J, Lee M S, Jeong C S, *et al.* Additive, useful in non-aqueous electrolyte for overcharge prevention of secondary battery, comprises terphenyl derivative e.g. o-terphenyl, and xylene derivative e.g. bromoxylene EP 2523247-A1; US 2012288752-A1; KR 2012126305-A; JP 2012238595-A; CN 102780036-A[P/OL]. 2012-11-14. <http://www.google.com/patents/CN102780036A?cl=en>.
- [148] Zhang S S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162 (2): 1379-1394.
- [149] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>[J]. *Nature*, 1999, 399 (6731): 28-29.
- [150] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, *et al.* Room temperature ionic liquids as novel media for "clean" liquid-liquid extraction[J]. *Chemical Communications*, 1998, 16: 1765-1766.
- [151] Welton T. Room-temperature ionic liquids, solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1999, 99 (8): 2071-2083.
- [152] Tait S, Osteryoung R A. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity[J]. *Inorganic Chemistry*, 1984, 23 (25): 4352-4360.
- [153] Liu Jianlian (刘建连). Study on synthesis and characterization of typical N,N'-dialkylimidazolium-based ionic liquids[D]. Xi'an: Northwest University, 2006.
- [154] Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (26): 5567-5580.
- [155] Garcia B, Lavalley S, Perron G, *et al.* Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (26): 4583-4588.
- [156] Matsumoto H, Sakaebe H, Tatsumi K, *et al.* Fast cycling of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell with low-viscosity ionic liquids based on bis (fluorosulfonyl) imide FSI[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160 (2): 1308-1313.
- [157] Sakaebe H, Matsumoto H. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (PP 13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5 (7): 594-598.
- [158] Armand M, Endres F, Macfarlane D R, *et al.* Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. *Nature Materials*, 2009, 8 (8): 621-629.
- [159] Lewandowski A, Swiderska M A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries: An overview of electrochemical studies[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194 (2): 601-609.
- [160] Nakagawa H, Izuchi S, Kuwana K, *et al.* Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150 (6): A695-A700.
- [161] Innis P C, Mazurkiewicz J, Nguyen T, *et al.* Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquids[J]. *Current Applied Physics*, 2004, 4 (2-4): 389-393.
- [162] Liu Y, Zhou S, Han H, *et al.* Molten salt electrolyte based on alkali bis (fluorosulfonyl) imides for lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105: 524-529.
- [163] Chagnes A, Carre B, Willmann P, *et al.* Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in gamma-butyrolactone[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109 (1): 203-213.
- [164] Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, 5 (1): 63-69.
- [165] Han K N, Seo H M, Kim J K, *et al.* Development of a plastic Li-ion battery cell for EV applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101 (2): 196-200.
- [166] Huang K Q, Wan J H, Goodenough J B. Increasing power density of LSGM-based solid oxide fuel cells using new anode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (7): A788-A794.
- [167] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, *et al.* Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86 (8): 49-54.
- [168] Slane S, Salomon M. Composite gel electrolyte for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 55 (1): 7-10.
- [169] Armand M, Dalard F, Deroo D, *et al.* Modeling the voltammetric study of intercalation in a host structure: Application to lithium intercalation in RuO<sub>2</sub>[J]. *Solid State Ionics*, 1985, 15 (3): 205-210.
- [170] Morita M, Fukumasa T, Motoda M, *et al.* Polarization behavior of lithium electrode in solid electrolytes consisting of a poly (ethylene oxide)-grafted polymer[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137 (11): 3401-3404.
- [171] Appetecchi G B, Croce F, Dautzenberg G, *et al.* Composite polymer electrolytes with improved lithium metal electrode interfacial properties I. Electrochemical properties of dry PEO-LiX systems[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 (12): 4126-4132.
- [172] Iijima T, Toyoguchi Y, Eda N. Quasi-solid organic electrolytes gelatinized with polymethyl-methacrylate and their applications for lithium batteries[J]. *Denki Kagaku*, 1985, 53 (8): 619-623.

- [173] Xu J J, Ye H. Polymer gel electrolytes based on oligomeric polyether/cross-linked PMMA blends prepared via in situ polymerization[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 ( 8 ) : 829-835.
- [174] Jiang Z, Carroll B, Abraham K M. Studies of some poly (vinylidene fluoride) electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42 ( 17 ) : 2667-2677.
- [175] Jang H P, Ju H C, Eun H L, et al. Thickness-tunable polyimide nanoencapsulating layers and their influence on cell performance/thermal stability of high-voltage LiCoO<sub>2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244 : 442-449.
- [176] Lee E H, Park J H, Kim J M, et al. Direct surface modification of high-voltage LiCoO<sub>2</sub> cathodes by UV-cured nanothickness poly (ethylene glycol diacrylate) gel polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104 : 249-254.
- [177] Xu K, Angell C A. High anodic stability of a new electrolyte solvent : Unsymmetric noncyclic aliphatic sulfone[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145 ( 4 ) : L70-L72.
- [178] Lu Z H, Dahn J R. Can all the lithium be removed from T<sub>2</sub>Li<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>?[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 ( 7 ) : A710-A715.
- [179] Seel J A, Dahn J R. Electrochemical intercalation of PF<sub>6</sub> into graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147 ( 3 ) : 892-898.
- [180] Sun X G, Angell C A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries. Part I. Oligoether-containing sulfones[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 ( 3 ) : 261-266.
- [181] Sun X, Angell C A. Doped sulfone electrolytes for high voltage Li-ion cell applications[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 ( 7 ) : 1418-1421.
- [182] Abouimrane A, Belharouak I, Amine K. Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 ( 5 ) : 1073-1076.
- [183] Shao N, Sun X G, Dai S, et al. Electrochemical windows of sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115 ( 42 ) : 12120-12125.
- [184] Watanabe Y, Kinoshita S I, Wada S, et al. Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179 ( 2 ) : 770-779.
- [185] Nanbu N, Takehara M, Watanabe S, et al. Polar effect of successive fluorination of dimethyl carbonate on physical properties[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2007, 80 ( 7 ) : 1302-1306.
- [186] Achiha T, Nakajima T, Ohzawa Y, et al. Electrochemical behavior of nonflammable organo-fluorine compounds for lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 ( 6 ) : A483-A488.
- [187] Zhang Z, Hu L, Wu H, et al. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6 ( 6 ) : 1806-1810.
- [188] Le M L P, Allion N, Strobel P, et al. Fluorinated solvents for high voltage lithium batteries physicochemical and electrochemical investigations[C]//Montreal : 219th ECS Meeting Abstracts 382, 2011.
- [189] Ue M, Ida K, Mori S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, 141 ( 11 ) : 2989-2996.
- [190] Abu L Y, Davidson I. High-voltage electrolytes based on adiponitrile for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 ( 1 ) : A60-A65.
- [191] Abu L Y, Davidson I. New electrolytes based on glutaronitrile for high energy/power Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 ( 1 ) : 576-579.
- [192] Nagahama M, Hasegawa N, Okada S. High voltage performances of Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F cathode with dinitrile-based electrolytes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 ( 6 ) : A748-A752.
- [193] Gmitter A J, Plitz I, Amatucci G G. High concentration dinitrile, 3-Alkoxypropionitrile, and linear carbonate electrolytes enabled by vinylene and monofluoroethylene carbonate additives[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 ( 4 ) : A370-A379.
- [194] Abouimrane A D I, Abu L Y. Dinitrilebased liquid electrolytes : WO, 2008/138132A1[P/OL]. 2008.
- [195] Abe K, Ushigoe Y, Yoshitake H, et al. Functional electrolytes : Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153 ( 2 ) : 328-335.
- [196] Lee Y S, Lee K S, Sun Y K, et al. Effect of an organic additive on the cycling performance and thermal stability of lithium-ion cells assembled with carbon anode and LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 ( 16 ) : 6997-7001.
- [197] Lee K S, Sun Y K, Noh J, et al. Improvement of high voltage cycling performance and thermal stability of lithium-ion cells by use of a thiophene additive[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 ( 10 ) : 1900-1903.
- [198] 许梦清, 邢丽丹, 李伟善. 用于高电压锂离子电池的非水电解液及其制备方法与应用 : 中国, 101702447A [P/OL]. 2010.
- [199] Von C A, Xu K. Electrolyte additive in support of 5 V Li ion chemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 ( 3 ) : A337-A342.