

锂离子电池高电压正极材料与电解液研究进展

赵世勇¹, 王峰¹, 张鹏², 赵金保^{2,3}

(1. 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司, 江苏 苏州 215634; 2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 主要从高电压正极材料(如尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、橄榄石型 LiCoPO_4 等)及高电压的电解液(基于氟代溶剂、成膜添加剂等)两个方面, 介绍高电压体系锂离子电池的研究进展, 并展望发展方向和应用前景。

关键词: 锂离子电池; 高电压; 正极; 电解液

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2014)06-0358-04

Research progress in high-voltage cathode materials and electrolytes for Li-ion battery

ZHAO Shi-yong¹, WANG Feng¹, ZHANG Peng², ZHAO Jin-bao^{2,3}

(1. Zhangjiagang Guotai-Huarong New Chemical Materials Co. Ltd. Suzhou Jiangsu 215634 China; 2. School of Energy Research Xiamen University Xiamen Fujian 361102 China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering Xiamen University Xiamen Fujian 361005 China)

Abstract: The research progress in high-voltage system Li-ion battery was introduced from two aspects such as high-voltage cathode materials(such as spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and olivine LiCoPO_4) and high-voltage electrolytes(based on fluorinated solvent and film-forming additives) . The development trend and application foreground were prospected.

Key words: Li-ion battery; high voltage; cathode; electrolyte

目前,市售的锂离子电池一般采用 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 等作为正极材料,石墨作为负极材料,工作电压上限多为 4.2~4.3 V。电池的能量密度与工作电压、放电容量成正比。石墨负极的比容量约为 350 mAh/g,正极材料的比容量约为 110~150 mAh/g,与负极相比偏低,且突破难度大,因此,人们期望能提高工作电压。电池的工作电压取决于正、负极的电位差,石墨负极的电位接近 0 V (vs. Li/Li^+),正极的嵌锂电位一般在 4 V 左右,提高电池工作电压应从正极材料着手,同时需要匹配合适的电解液。常规电解液主要由碳酸酯溶剂和 LiPF_6 组成,在 4.5 V 以上会发生分解,导致电池性能恶化。近年来,一些高电压正极材料,如尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、聚阴离子型 LiMPO_4 [或 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$] 及层状富锂

材料等成为了研究热点^[1-2]。考虑材料的结构稳定性、循环性能和平均电压等因素,尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和聚阴离子材料有望用作高电压正极材料。当然,这些高电压正极材料需要与之匹配的高电压电解液。

本文作者主要从高电压正极材料及高电压的电解液两个方面,对高电压材料体系的问题和解决方法进行总结,并展望了发展方向和应用前景。

1 高电压正极材料

1.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可以视作 Ni 取代 LiMn_2O_4 中的部分 Mn,在 4.7 V 附近有平稳的放电平台,对应于 $\text{Ni}^{2+}/$

作者简介:

赵世勇(1971-)男,河北人,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司高级工程师,研究方向:化学电源关键材料,本文联系人;

王峰(1984-)男,江苏人,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司工程师,博士,研究方向:化学电源关键材料;

张鹏(1982-)男,陕西人,厦门大学能源学院助理教授,研究方向:化学电源关键材料;

赵金保(1963-)男,安徽人,厦门大学能源学院教授,研究方向:锂离子电池、化学电源。

Ni^{3+} 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对, 理论比容量为 $146.7 \text{ mAh/g}^{[1]}$ 。 MnO_2 框架结构为 Li^+ 提供了三维迁移通道, 因此具有较好的倍率性能; 但由于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应, 在充放电过程中会发生尖晶石结构由立方对称向四方对称的转变, 再加上锰的溶解, 材料的性能会发生衰减^[1]。 LiMn_2O_4 中引入 Ni 后, Mn 的平均价态升高至 +4 价, 抑制了 Jahn-Teller 效应的发生和锰溶解, 提高了结构稳定性, 同时, 电压平台从 4 V 提高到了 4.7 V。

尽管 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相对于 LiMn_2O_4 在结构稳定性方面有所增强, 但仍然面临着实际容量偏低、伴随有 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂相和电导率偏低等问题。通过 3d 过渡金属 (Cr、Co 等) 离子掺杂, 可以消除 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂相, 稳定晶体结构^[3]。H. Wang 等^[4] 采用 4d 过渡金属 Ru 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 提高了材料的倍率性能。掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以 10 C 在 3~5 V 循环 500 次, 容量保持率为 82.6%。 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电导率比 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 提高了一个数量级; $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 Li^+ 迁移速率 (D_{Li}) 与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比提高了一个数量级。这是由于 1 个 Ni^{2+} 被 Ru^{4+} 取代后, 为了保持电中性, 产生了 1 个八面体空位, Li^+ 从四面体位经由八面体空位进行迁移, 多出的八面体空位有利于 Li^+ 的迁移。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电压平台高达 4.7 V, 电解液很容易在电极表面氧化分解, 导致容量快速衰减。表面修饰可在活性材料颗粒表面形成一层金属氧化物或金属磷酸盐保护层, 阻止电解液与活性颗粒的直接接触, 抑制电解液分解^[5-6]。J. S. Chae 等^[5] 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的表面包覆玻璃态的 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 产物在 60 °C 下以 1 C 在 3.5~4.9 V 循环 50 次的容量保持率, 从包覆前的 66% 提高到 87%。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在全电池中也得到了大量研究^[7-9]。尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有良好的倍率性能和循环性能, 电压平台约为 1.55 V (可阻止电解液的还原分解), 用作负极材料需要匹配高电压的正极材料。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 组成全电池, 能提供约 3 V 的工作电压, 并满足高倍率、长寿命的要求^[7-9]。K. Ariyoshi 等^[7] 制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池, 在 1.5~3.5 V 循环 1 100 次, 容量保持率为 83%。

1.2 聚阴离子化合物

聚阴离子型化合物是由四面体阴离子单元 (XO_4)ⁿ⁻ (X = P、S、As、Mo 和 W) 和八面体 MO_6 (M = Fe、V、Ti、Mn 和 Nb) 构成的化合物的总称^[10]。在聚阴离子型化合物中 (XO_4)ⁿ⁻ 通过强共价键连成三维网络结构, 并形成更高配位的、由其他金属离子占据的空隙^[10], 因此用作正极材料时, 具有稳定的框架结构。聚阴离子型材料一般具有很好的电化学及热稳定性, 循环性能及安全性能好, 但电子电导率偏低。

1.2.1 LiCoPO_4

LiCoPO_4 的嵌锂电位高达 4.8 V (对应于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$), 理论比容量为 167 mAh/g , 理论比能量达 $800 \text{ Wh/kg}^{[11]}$; 缺点是电子电导率低, 一维嵌锂通道导致离子电导率低, 在充电过程中存在 7% 的晶胞体积变化^[12] 而且 $\text{LiCoPO}_4/\text{CoPO}_4$ 由于失氧会发生分解, 导致电化学性能恶化较快^[11]。

对于 LiCoPO_4 , 借鉴对 LiFePO_4 改性的经验, 可通过碳包覆提高电子电导率; 碳的加入还可起到抑制颗粒生长的作用^[12]。J. Liu 等^[12] 通过喷雾热解法制备具有纳米孔结构的球形 LiCoPO_4/C , 含碳量为 2.4%; 在 3~5 V 充放电, 0.1 C 首次放电比容量为 123 mAh/g ; 这种特殊形貌的颗粒具有良好的倍率性能, 5 C 时的放电比容量约为 80 mAh/g 。通过金属离子掺杂, 采用离子半径更大的金属离子替代部分 Co^{2+} , 可以使晶胞参数 c 变大, 使嵌锂通道膨胀, 提高 D_{Li} ^[11,13]。J. L. Allen 等^[11] 将 Fe 掺入 LiCoPO_4 的 Li 位和 Co 位, 掺杂后样品的晶胞参数 c 变大, 结构更稳定。以 0.2 C 在 2.5~3.2 V 循环 10 次后, 原始样品的容量保持率比掺 Fe 样品低 33%。

1.2.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 存在单斜和斜方两种晶系结构。斜方晶系材料的嵌脱锂可逆性较差, 且可逆容量较低, 研究少; 单斜晶系的材料属于类 NASICON 结构, 1 mol 材料可嵌脱 3 mol Li, 理论比容量高达 197 mAh/g , 平均放电电压约为 4 V^[14]。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的突出优点是 Li^+ 迁移速率高, 因此在大电流充放电时表现优异。

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 3.0~4.3 V (vs. Li/Li^+) 充放电时, 能保持很好的循环稳定性, 且倍率性能较好, 第 2 个 Li^+ 能可逆地嵌脱; 但提高充放电电压上限、利用第 3 个 Li^+ 的研究遇到了困难。第 3 个 Li^+ 的脱出过程具有两相转变特征, 但重新嵌入时却表现出固溶体特征, 直到重新嵌入 2 个 Li^+ 后, 才回归到两相转变过程^[15]。这种现象导致循环初期电池容量的衰减较快, 经过数次循环才能稳定, 出现的原因仍不清楚。

L. Zhang 等^[16] 通过溶胶-凝胶法制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, 具有 10~25 nm 的微孔结构, 碳包覆层约 4 nm 厚, 在高倍率下表现出良好的循环性能。以 10 C 和 20 C 在 3.0~4.8 V 循环 500 次, 比容量分别为 145 mAh/g 和 129 mAh/g 。

2 高电压电解液

碳酸酯类溶剂的氧化电位一般高于 5 V, 但由于正极材料中, 过渡金属离子对电解液在正极表面的氧化反应具有催化作用, 导致电解液在 4.5 V 左右开始分解。为了使电解液能满足在高电压条件下工作的需求, 一般从溶剂和成膜添加剂两方面来进行改进。

2.1 溶剂

氟代溶剂具有较高的电化学稳定性, 原因是 F 原子的强电负性和弱极性。碳酸酯溶剂被氟取代后, 抗氧化能力提高, 且有助于在负极表面形成固体电解质相界面 (SEI) 膜。氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 还能在正极表面形成保护膜, 有利于提高电极的循环稳定性^[17]。 LiCoPO_4 在以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{FEC} + \text{碳酸二甲酯 (DMC)}$ (质量比 1:4) 为电解液时的循环性能明显优于以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{碳酸丙烯酯 (EC)} + \text{DMC}$ (质量比 1:1) 为电解液时; 对 LiCoPO_4 电极的 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试表明: FEC 替代 EC 后, 电极表面的 F 增多, 但不是 LiF, 而是以 PO_xF_y 、 PF_x 和 CF 的形式存在, 生成的表面膜更稳定^[17]。

磺类溶剂的热稳定性高于常规碳酸酯溶剂,同时具有较好的电化学稳定性,如环丁砜(TMS)和甲乙砜(EMS)的氧化电位均高于 5 V;但室温下一般为固体或黏度较高,一般与现有碳酸酯类溶剂共同使用,来降低熔点和黏度^[18]。磺类溶剂不能在石墨或锂负极表面形成稳定的 SEI 膜,需引入成膜添加剂。Y. Watanabe 等^[18]发现:TMS 与锂负极的相容性较差,但可加入负极成膜添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)进行改善。采用 1 mol/L LiBF₄/TMS + 乙酸乙酯(EA)(体积比 1:1) + 2% VC 的 LiCoO₂/Li 电池(工作电压为 3.0 ~ 4.5 V)和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li 电池(工作电压为 3.0 ~ 5.0 V)表现出较好的电化学性能。磺类溶剂在改善与负极的相容性后,可用于高电压电解液。

一些腈类溶剂具有较高的电化学稳定性,如戊二腈(GLN)的氧化电位高达 8.3 V(vs. Li/Li⁺)^[19],稳定性高于大多数非质子溶剂;但与锂或石墨负极的相容性差,可由添加 EC 来改善。癸二腈与 EC、DMC 以体积比 2:1:1 组成溶剂后,以 LiBF₄ 为锂盐(1 mol/L)在 6 V 高电压下仍能保持电化学稳定,在此电解液中, LiNiPO₄F 可以在 5.3 V 左右嵌脱锂^[20]。

2.2 成膜添加剂

优良的 SEI 膜可阻止溶剂分子穿过,避免电解液对负极结构的破坏,同时允许 Li⁺ 自由通过,提高电池的可逆容量,延长循环寿命。近年来,正极表面膜的重要性引起了研究人员的注意。正极表面膜的形成源于电解液在正极表面的氧化,一般在较高的电位下形成。正极表面膜形成后,在充放电循环过程中并不稳定,尤其是在高电压和高温条件下,会发生分解与再生,从而降低对正极的保护作用,导致界面阻抗增加,引起电池性能的衰减。为了提高电解液的实际使用电压,可引入正极成膜添加剂,在充电时优先于溶剂在正极表面氧化分解,覆盖在正极表面形成稳定的界面膜,减小正极表面的活性位点对电解液分解的催化作用,使电解液能在接近自身理论氧化分解电压的条件下工作。

根据前线轨道理论,分子的最高占据轨道(HOMO)能量越低,抗氧化能力越强。正极成膜添加剂的氧化电位需低于碳酸酯溶剂,因此 HOMO 能量应高于溶剂分子。一些芳香族化合物,如联苯、邻三联苯、咪唑和噻吩等的 HOMO 能量高于常规碳酸酯溶剂,可满足在正极表面优先成膜的条件^[21]。这些化合物在正极表面聚合形成的表面膜,同时具有良好的导电性,可以降低界面阻抗,有利于提高电池的性能。L. Y. Xing 等^[21]发现添加 0.1% 噻吩可提高 LiCoPO₄/Li 电池的循环性能,TEM 测试表明:循环 5 次后,噻吩在 LiCoPO₄/C 表面形成了 3 ~ 5 nm 厚的保护层。Y. S. Lee 等^[22]发现:噻吩和 3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)可以改善 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/MCMB 电池在 3.0 ~ 4.5 V 和 3.0 ~ 4.6 V 的循环性能,交流阻抗测试表明:两种添加剂均可减小循环过程中界面阻抗和电荷转移阻抗的增加。

一些磺酸酯、硼酸酯可改善高电压下电池的性能。X. Zuo 等^[23]发现:甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)满足正极成膜的条件。线性扫描结果表明:在铂电极上,标准电解

液 1 mol/L LiPF₆/EC + EMC(质量比 1:2)在 5.3 V 氧化分解,而添加 MMDS 后,电解液在 5.1 V 即氧化分解,说明 MMDS 的氧化电位低于溶剂。充放电测试结果表明:向标准电解液中添加 0.5% MMDS, LiCoO₂/石墨电池的循环性能得到改善,以 1 C 的电流在 3.0 ~ 4.5 V 循环 150 次,放电容量从添加前的 58 mAh/g 提高到 124.9 mAh/g。XPS 测试结果表明:MMDS 参与了正极表面膜的形成。Y. Liu 等^[24]通过添加三(三甲基硅烷)硼酸酯(TMSB)改善了 LiMn₂O₄/Li 电池常温和高温下在 3.0 ~ 4.5 V 的循环性能,采用的标准电解液是 1 mol/L LiPF₆/EC + DMC(质量比 1:1)。XPS 测试表明:添加 0.5% TMSB 可在正极表面形成更多的 R-CH₂OCO₂-Li 或聚碳酸酯;而未添加 TMSB 的正极表面含有更多的无机物,如 Mn_xO_y 和 Li₂CO₃。另外,添加 TMSB 的正极表面还发现了与 C—O—Si 键和 B—O 键有关的峰。这说明 TMSB 参与了正极表面膜的形成。TMSB 作为缺电子化合物,容易与电负性强的 F 结合,从而增加 LiF 在电解液中的溶解量,减少 LiF 在正极表面的沉积,降低界面阻抗。

LiBOB 具有热稳定性高,可以在石墨负极成膜及不会产生腐蚀电极材料 HF 等优点^[25],但是溶解度及电导率低于 LiPF₆。S. Y. Ha 等^[26]发现, LiBOB 用作添加剂,也能在正极成膜,在 1.3 mol/L LiPF₆/EC + EMC + DMC(体积比 3:4:3)电解液中添加 1% LiBOB,提高了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li 电池的高温循环性能和库仑效率。XPS 研究表明:在 F 1s 和 P 2p 谱中,与 LiF 和 Li_xPO_yF_z 相关的峰减弱,说明 LiBOB 在正极形成的表面膜阻止了 LiPF₆ 的分解;衰减全反射傅立叶红外光谱(ATR-FTIR)测试表明:与 ROCO₂Li 及 P—F 键有关的峰(源于 LiPF₆ 的分解)减弱,是由于 LiBOB 形成了稳定的表面膜,减少了电解液的分解。Q. Wu 等^[27]研究 LiBOB 和单草酸双氟硼酸锂(LiDFOB)作为添加剂对 xLi₂MnO₃·yLiMO₂/石墨电池的影响时发现:LiDFOB 形成的界面膜更稳定,界面阻抗更低,对电池循环性能的改善更好。

3 小结

高电压锂离子电池体系对电极材料、电解液、隔膜以及其他组件均提出了更高的要求。电池性能的改善往往涉及多方面的因素,其中高电压环境下电极材料的结构稳定性、电解液在界面分解反应、电解液的电化学稳定性是关键问题。正极材料主要通过体相掺杂、表面修饰来提高循环稳定性;电解液则采用耐氧化的溶剂、具有成膜作用的添加剂以抑制分解。研究人员在高电压电池体系方面已取得一系列进展,然而实现商业化应用还需加强细分领域的交流与合作,以尽快满足对高能量电池的迫切需求。

参考文献:

- [1] Patoux S, Daniel L, Bourbon C *et al.* High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application[J]. *J Power Sources* 2009, 189(1): 344 - 352.
- [2] Xing L Y, Hu M, Tang Q *et al.* Improved cyclic performances of

- LiCoPO₄/C cathode materials for high-cell-potential lithium-ion batteries with thiophene as an electrolyte additive [J]. *Electrochim Acta* 2012 59: 172 – 178.
- [3] Aklalouch M ,Amarilla J M ,Rojas R M ,*et al.* Sub-micrometric LiCr_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{1.4}O₄ spinel as 5 V-cathode material exhibiting huge rate capability at 25 and 55 °C [J]. *Electrochem Commun* , 2010 12(4) : 548 – 552.
- [4] Wang H ,Tan T A ,Yang P ,*et al.* High-rate performances of the Ru-doped spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄: effects of doping and particle size [J]. *J Phys Chem C* 2011 115(13) : 6 102 – 6 110.
- [5] Chae J S ,Yoon S B ,Yoon W S ,*et al.* Enhanced high-temperature cycling of Li₂O-2B₂O₃-coated spinel-structured LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material for application to lithium-ion batteries [J]. *J Alloys Compd* 2014 601: 217 – 222.
- [6] Konishi H ,Suzuki K ,Taminato S ,*et al.* Effect of surface Li₃PO₄ coating on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ epitaxial thin film electrodes synthesized by pulsed laser deposition [J]. *J Power Sources* 2014 269: 293 – 298.
- [7] Ariyoshi K ,Yamamoto S ,Ohzuku T. Three-volt lithium-ion battery with Li [Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ and the zero-strain insertion material of Li [Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ [J]. *J Power Sources* 2003 119 – 121: 959 – 963.
- [8] Xiang H F ,Zhang X ,Jin Q Y ,*et al.* Effect of capacity matchup in the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ cells [J]. *J Power Sources* 2008 , 183(1) : 355 – 360.
- [9] Jung H G ,Jang M W ,Hassoun J ,*et al.* A high-rate long-life Li₄Ti₅O₁₂/Li [Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}]O₄ lithium-ion battery [J]. *Nat Commun* 2011 2: 516 – 520.
- [10] Padhi A K ,Nanjundaswamy K S ,Masquelier C ,*et al.* Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates [J]. *J Electrochem Soc* 1997 144(5) : 1 609 – 1 613.
- [11] Allen J L ,Jow T R ,Wolfenstine J. Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO₄ [J]. *J Power Sources* 2011 196(20) : 8 656 – 8 661.
- [12] Liu J ,Conry T E ,Song X ,*et al.* Spherical nanoporous LiCoPO₄/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *J Mater Chem* 2011 21(27) : 9 984 – 9 987.
- [13] Jang I C ,Son C G ,Yang S M G ,*et al.* LiFePO₄ modified Li_{1.02}(Co_{0.9} Fe_{0.1})_{0.98} PO₄ cathodes with improved lithium storage properties [J]. *J Mater Chem* 2011 21(18) : 6 510 – 6 514.
- [14] Morgan D ,Ceder G ,Saïdi M Y ,*et al.* Experimental and computational study of the structure and electrochemical properties of monoclinic Li_xM₂(PO₄)₃ compounds [J]. *J Power Sources* 2003 119 – 121: 755 – 759.
- [15] Saïdi M Y ,Barker J ,Huang H ,*et al.* Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources* 2003 119 – 121: 266 – 272.
- [16] Zhang L ,Xiang H ,Li Z ,*et al.* Porous Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode with extremely high-rate capacity prepared by a sol-gel-combustion method for fast charging and discharging [J]. *J Power Sources* , 2012 203: 121 – 125.
- [17] Sharabi R ,Markevich E ,Fridman K ,*et al.* Electrolyte solution for the improved cycling performance of LiCoPO₄/C composite cathodes [J]. *Electrochem Commun* 2013 28: 20 – 23.
- [18] Watanabe Y ,Kinoshita S ,Wada S ,*et al.* Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone-ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells [J]. *J Power Sources* 2008 179(2) : 770 – 779.
- [19] Ue M ,Takeda M ,Takehara M ,*et al.* Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors [J]. *J Electrochem Soc* 1997 144(8) : 2 684 – 2 688.
- [20] Nagahama M ,Hasegawa N ,Okada S. High voltage performances of Li₂NiPO₄F cathode with dinitrile-based electrolytes [J]. *J Electrochem Soc* 2010 157(6) : A748 – A752.
- [21] Abe K ,Ushigoe Y ,Yoshitake H ,*et al.* Functional electrolytes: novel type additives for cathode materials providing high cycleability performance [J]. *J Power Sources* 2006 153(2) : 328 – 335.
- [22] 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_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode [J]. *J Power Sources* 2011 196(16) : 6 997 – 7 001.
- [23] Zuo X ,Fan C ,Xiao X ,*et al.* High-voltage performance of LiCoO₂/graphite batteries with methylene methanedisulfonate as electrolyte additive [J]. *J Power Sources* 2012 219: 94 – 99.
- [24] Liu Y ,Tan L ,Li L. Tris(trimethylsilyl) borate as an electrolyte additive to improve the cyclability of LiMn₂O₄ cathode for lithium-ion battery [J]. *J Power Sources* 2013 221: 90 – 96.
- [25] Xu K ,Zhang S S ,Lee U ,*et al.* LiBOB: is it an alternative salt for lithium ion chemistry? [J] *J Power Sources* 2005 146(1-2) : 79 – 85.
- [26] Ha S Y ,Han J G ,Song Y M ,*et al.* Using a lithium bis(oxalato) borate additive to improve electrochemical performance of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes at 60 °C [J]. *Electrochim Acta* 2013 104: 170 – 177.
- [27] Wu Q ,Lu W ,Miranda M ,*et al.* Effects of lithium difluoro(oxalato) borate on the performance of Li-rich composite cathode in Li-ion battery [J]. *Electrochem Commun* 2012 24: 78 – 81.

收稿日期: 2014 – 03 – 24

江门市三七实业有限公司

设备转让

江门市三七实业有限公司因生产调整,现有多条正常使用中的三头四头五号七号电池生产线及熔锌冲粒设备和模具转让,价钱相宜。

有意者,请电 13326803777 梁总。