

锂离子电池电解液研究进展

郭营军¹ 晨辉² 其鲁^{3,*}

(¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200; ² 中信国安盟固利动力科技有限公司, 北京 102200;
³ 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871)

摘要: 电解液是锂离子电池的重要组成部分, 对电池许多性能如循环性能、安全性等有着重要的影响. 本文对近年来国内外涉及电解液在热稳定性、SEI膜界面反应、高温电解液、防过充电解液的最新研究成果及方法进行总结和分析, 并对电解液品质的影响因素概括分析.

关键词: 电解液; 锂离子电池; 热稳定性; 高温电解液; 高电压电解液; 电解液品质
中图分类号: O646

Progress in Electrolyte Solutions for Lithium-ion Battery

GUO Ying-Jun¹ CHEN Hui² QI Lu^{3,*}

(¹ CITIC Guoan Mengguli (MGL) New Energy Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China;
² CITIC Guoan Mengguli (MGL) Power Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China;
³ New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Electrolyte solution plays a great importance on the performances of lithium-ion batteries, such as cyclability, safety, etc. The article reviews the recent research progress related to electrolyte solutions in thermal stability of solution, reactions on SEI film, high-temperature solutions and overcharge protection solutions, and some research methods. The paper also involves the factors that determine the quality of electrolyte solutions in solution preparation.

Key Words: Electrolyte solution; Lithium-ion battery; Thermal stability; High-temperature electrolyte solution; High-voltage electrolyte solution; Electrolyte quality

在锂离子电池的性能和稳定性方面, 电解液一直居于中心位置. 目前电池界对新型锂盐和溶剂进行持续深入地研究, 提出了许多改善电池性能和安全性方法, 而添加剂却能够弥补电解液在某些方面的不足, 特别是正极和负极表面上保护膜(SEI膜)的形成, 已经取得了许多成果. 电解液需要与电池体系的特点相适应, 因此电解液配方的设计和研究必须围绕不同的电池体系展开. 与其它几种锂离子电池正极材料相比, 尖晶石锰酸锂更适合于发展大容量动力电池, 因此本文以广泛关注的尖晶石锰酸锂相关电解液为重点展开讨论.

1 电解液的热稳定性

有机溶剂是电解液的主体部分, 电解液的性能与溶剂的性能密切相关. 锂盐的性质决定了电解液的基本电化学性能, 而溶剂却为锂盐正常地、完全地发挥作用创造合适的条件, 溶剂体系的组成决定了电解液/锂盐各种性能发挥程度的大小.

有机溶剂是电解液的主体部分, 电解液的性能与溶剂的性能密切相关. 锂盐的性质决定了电解液的基本电化学性能, 而溶剂却为锂盐正常地、完全地发挥作用创造合适的条件, 溶剂体系的组成决定了电解液/锂盐各种性能发挥程度的大小.

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000

有机溶剂大致分为三大类:质子溶剂、非质子溶剂和惰性溶剂。目前,锂离子蓄电池电解液一般使用极性非质子溶剂。单从溶剂的角度,溶剂必须是非质子溶剂以保证足够的电化学稳定性和不与锂发生反应。极性溶剂有利于锂盐溶解。溶剂的熔点和沸点决定了电池工作温度范围,一般要求高的沸点、低的熔点。溶剂的相对介电常数和粘度是决定电解液的离子电导率的两个重要参数,常用相对介电常数和粘度的比值 ϵ/η 作为选择有机溶剂的标准。施主(DN)数和受主(AN)数则分别表示了溶剂分子-阳离子和溶剂分子-阴离子之间作用能力的大小,一般绝对值越大越有利于锂盐的离解。DN数是指溶剂按照方程式 $S+SbCl_5 \rightarrow S \cdot SbCl_5$ (S是溶剂)反应的焓(ΔH)的变化值。AN数是在强碱(Et_3PO)的溶剂中 ^{31}P NMP(^{31}P 是 Et_3PO 的磷元素;NMP是核磁共振)的化学位移值。

单一溶剂在性能上往往不能同时达到实际要求,而将多种溶剂按一定比例混合后得到的多组分混合溶剂则易于满足,且性能优于单一溶剂。因此在实验室研究及工业生产中大多采用多组分混合溶剂(如EC/DMC、EC/DEC等)作为锂离子蓄电池电解液溶剂。在多元系统中电解液物理化学性能参数(如介电常数、粘度、溶液的温度范围、配位数等)可以进行优化组合,混合多元系统电解液电导率一般高于单一系统电解液,主要由于锂离子在混合溶液中配位数不规则。

目前常规的电解液体系一般包含EC、DMC、EMC、DEC、PC几种常见溶剂,锂盐是 $LiPF_6$ ^[1-3]。对EC、DMC、EMC/ $LiPF_6$ 电解液体系的热稳定性的研究表明^[2,3],电解液中的EMC和 H_2O 降低了 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiPF_6$ 电解液的热稳定性。其中,EMC分解为DEC和DMC,而DEC和DMC又与 $LiPF_6$ 的分解产物 PF_5 发生系列复杂的有机化学反应,释放大量的热

与气体。说明EMC在应用于高温条件下的电池,或者对电池热安全性要求较高的环境时,需要尽可能减少电解液中EMC的含量。

胡传跃等^[2]研究了水分对电解液热稳定性的影响规律,发现其中水质量分数为 5.85×10^{-3} 的电解液放热峰在 $257 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,反应起始温度为 $240 \text{ }^\circ\text{C}$;而水质量分数为 8×10^{-6} 的电解液放热峰在 $272 \text{ }^\circ\text{C}$ 处,反应起始温度为 $255 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这说明电解液的水质量分数愈大,电解液的热稳定性就愈低。纯 $LiPF_6$ 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiPF_6$ EC-DMC-EMC电解液的DSC曲线如图1所示。其中图1(a)所示为 $LiPF_6$ 在 $100\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的DSC曲线。可见,DSC曲线在 $195 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现第1个较弱的吸热峰,该峰为 $LiPF_6$ 的熔解峰,是可逆的;自 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始出现第2个吸热峰,表明 $LiPF_6$ 自 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始热分解。可见,纯 $LiPF_6$ 直到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 仍是热稳定的。

从上面的试验结果可以看出,电解液本身的热稳定性同时受水分等质子溶剂和溶剂分子的热稳定性影响。常规锂离子电池有机电解液本身的热稳定性并不差,关键是在真实电池中,电解液与充放电态的正极、负极发生相互作用,这才是锂离子电池安全性的根本所在。

处于充电状态的锂离子电池正极材料,例如 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$,不稳定并发生分解,高温下释放出氧气^[3-5]。放出的氧气与电解液中的有机溶剂(如EC、DEC、PC、DMC、EMC等)发生反应,产生热量。充电态正极材料的分解速率受很多因素影响,如正极材料的粒径、比表面积、化学组成以及锂盐的性质。在一定的电压作用下,溶剂及电解液本身也可能会发生反应,放出大量的热,导致安全性问题。

大容量锂离子电池的安全性目前是大家最为担心的。有机溶剂分解及化学反应产生的容量是需要

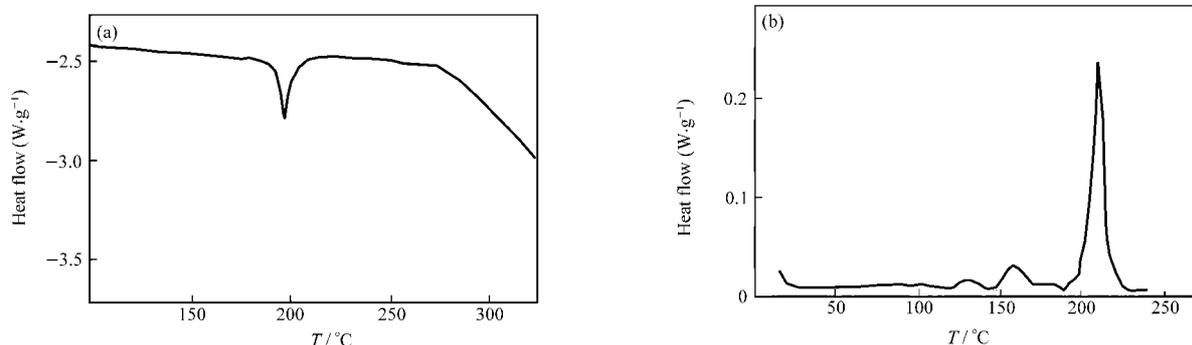


图1 $LiPF_6$ (a)和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiPF_6$ /EC-DMC-EMC 电解液(b)的DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $LiPF_6$ (a) and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $LiPF_6$ /EC-DMC-EMC electrolyte solution (b)

着重考虑的. 由于电解液的低熔点, 所以难以测量其热稳定性. 研究人员^[5-8]通过差热扫描量热仪(DSC)对密封容器中一些锂离子电池混合溶剂电解液的热稳定性进行了研究. 电解液是 EC+DEC、EC+DMC、PC+DEC、PC+DMC 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 溶液. 研究了加入水的量和金属锂的量对上述电解液热稳定性的影响. 含有 DEC 的 LiPF_6 电解液的放热峰出现在 $255 \text{ }^\circ\text{C}$, 比含有 DMC 的电解液低 $15\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$. 此现象同样也出现在 LiClO_4 电解液中. 发现 DMC 比 DEC 具有更高的反应活性. 不同种类的 LiPF_6 电解液的同金属锂间的热化学行为用 DSC 进行了测量. 由于固体电解质(SEI)遭到破坏, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 以及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC}$ 同金属锂间的放热反应开始于金属锂的熔点. 此温度大约是 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 然而之前却会发生 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ 的自加热反应. 自放热反应的温度开始于 $140 \text{ }^\circ\text{C}$. 因此, 本电解液中的金属锂是热不稳定的. 当把水加入到上述含有金属锂的电解液中时, 上述放热反应的开始温度小于 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 原因很可能是 HF 导致 SEI 膜结构的塌陷, 而 HF 是 LiPF_6 与水的反应产物.

2 电极与电解液界面反应

决定锂电池能量密度、倍率性能和成本的主要因素是正极材料, 目前市场上占主导地位的正极材料还是 LiCoO_2 . 但 Co 资源稀缺, LiCoO_2 价格非常贵, 且真实比容量 ($<140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和倍率性能不高, 更为严重的是, 其在常规电解液 (LiPF_6 溶于碳酸酯类混合溶剂中) 中高温条件下的不稳定性^[7], 极大地影响到其在大容量电池中的应用. 目前各国的研究人员正在开发、改进诸如尖晶石 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、尖晶石 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$).

正极材料的电化学性能强烈地取决于电解液中的表面化学以及表面膜的形成. 与负极相似, 许多锂离子电池的正极材料可以认为是 SEI 电极^[9]. Li_xMO_y 与含有碳酸酯溶剂和锂盐的电解液之间存在许多反应, 包括 Li_xMO_y 与痕量 HF 之间发生的不可逆的酸碱反应, 过渡金属氧化物中的 O^{2-} 对具有亲电子性质的溶剂分子发起的亲核攻击反应, 在电极表面发生的环状烷基碳酸酯聚合形成聚碳酸酯的聚合反应, 以及与电解液组成间发生的氧化还原反应, 过渡金属离子向电解液中的溶出反应. 上述涉及到界面反

应和组成可表示如下:

所有正极材料的表面均含有 LiF 、 ROCO_2Li 、 ROCO_2M 、 ROLi 、 MCO_3 、 Li_2CO_3 、 MF_2 ($\text{M}=\text{过渡金属}$)、聚碳酸酯^[9]; $\text{Li}[\text{Mn}, \text{Ni}]_x\text{O}_4 \rightarrow \lambda\text{-MnO}_2$; $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$; Li_xMnO_2 (层状材料) \rightarrow 表面的尖晶石 LiMn_2O_4 . Co^{3+} 可以氧化烷基碳酸酯生成 CO_2 , 还原的 Co^{2+} 很容易溶解到电解液中^[10]. 另一方面溶解到电解液中的 Co^{2+} 可以在高温条件下 (甚至大于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$) 稳定 LiCoO_2 电极. Aurbach 等^[11] 认为危害正极性能的物质主要是显酸性的电解液, 而这是以 LiPF_6 为电解质电解液的必然结果, 尤其是在水分较高的环境, 当电解液与正极的重量比比较大时这种危害更甚. 与粘结剂接触的地方是正极材料腐蚀最严重的地方, 解决办法是形成碱性的, 或者向电解液中添加除酸剂. 当电解液的酸度较低并且正极活性物质与电解液体积比值较大时, LiCoO_2 电极即使在高于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仍能较好地循环. 而当电解液被水污染, 酸度较高时, LiCoO_2 电极的性能显著恶化. 他们还发现制备正极时使用的 PVdF 粘合剂会加剧 Co^{2+} 的溶解.

从上述结论可以看出, 如果想要明显地改善锂电池的搁置和高温性能, 需要从降低甚至消除电池中电解液的酸性物质入手. 而与正极活性物质性混合的粘合剂等物质也有可能影响过渡金属离子从正极活性物质的溶出. 在粘合剂与活性物质颗粒的接触点, 这就要求不仅要在生产电解液时控制水分, 而且要在注液时和注液后控制电池内部和电解液的酸性物质含量, 因此除了原材料的质量外, 电池制作工艺及环境条件也会严重影响锂离子电池的循环性能.

3 高温电解液

常规电解液能与几乎所有 4 V 正极材料兼容, 尽管正极会在表面与常规电解液发生表面反应, 包括亲核反应、酸碱反应、过渡金属解离等, 但这些反应很微小, 对电池几乎没有副作用. 因此, 常温条件下 4 V 正极材料与常规电解液之间并没有明显的反应. 但在高温条件下, PF_6^- 阴离子与溶剂之间, 以及所有电解液组成与正极材料 (着火点大于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$) 之间存在着明显的氧化还原反应. 关于高温条件下电池容量恶化的机理, Aurbach 等^[11] 认为, PF_6^- 及其产物 PF_5 与溶剂分子生成 HF, 而 HF 会与负极表面上固体电解质膜 (SEI 膜) 中的主要成分 ROLi 、 ROCO_2Li 、 Li_2O 和 LiOH 发生反应, 生成 LiF 并在负极表面发生沉积. 含有 LiF 的 SEI 膜会严重阻碍 Li 离子的迁移,

富集程度越高,影响程度越大.同时产生的高阻抗物质会使石墨颗粒之间绝缘隔离,随着高温条件下不断充放电,电极界面阻抗以及活性物质与导电物质间的绝缘隔离,不断导致负极性能恶化,最后导致锂离子电池容量太低而失效.

Aurbach 发现^[12],常规电解液中加入有机硅化合物,能够明显改善电池的高温性能,而没有加入此种添加剂的常规电解液的高温性能就非常差.通过向常规电解液中加入 1% 的有机硅化合物 R_4Si ,锂离子电池在 60 °C 的循环性能比使用常规电解液的锂离子电池的循环性能明显得到改善.他们认为有机硅化合物 R_4Si 会与电解液中的 HF 和 H_2O 发生反应,避免他们与 SEI 膜发生危害负极性能的副反应,从而改善了电池的高温性能,如图 2 所示.

尖晶石锰酸锂在高温条件下 Mn 离子溶出加速,同时 $LiPF_6$ 在高温条件下会大量分解产生的 HF, HF 又会加速 Mn 离子的溶出.胡传跃等人^[2]认为高温下电解液与 LiC_6 电极的热反应是 SEI 膜的碎裂反应以及与粘结剂和电解液的反应,反应主要发生在负极的表面,石墨的晶型结构在 160 °C 热反应前后没有变化.

电解质锂盐在不仅参与 SEI 膜的形成,而且是引发电解液热反应以及电解液与正负极反应的关键因素.国外许多研究人员对高温条件下各种锂盐的性能进行了详细的研究.以色列巴伊兰大学的 Gnanaraja 等人^[13]对几种常见锂盐的性能进行了总结. $LiPF_6$ 在某种程度上是一种折衷的产物,最大的优点是电导率较大,与正负极和溶剂的适应性较好,缺点是热稳定性较差,而其它常见锂盐的缺点却太多. $LiAsF_6$ 有毒, $LiClO_4$ 易于氧化爆炸,但由于其公认的电化学稳定性,被广泛用于电化学试验, $LiBF_4$ 电导率小,且可能会在负极表面的发生反应进而严重影响极化,但却是对尖晶石锰酸锂的腐蚀是最小的, $LiSO_3CF_3$ 电解液的电导率过低, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 和 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 则对正极不利——在正极形成的氧化膜强度不够,并会腐蚀铝集流体.

目前在锂离子电池中应用最广泛的锂盐 $LiPF_6$ 热稳定性不好,很容易分解成固相的 LiF 和气相的 PF_5 ,而后者易于质子类物质(H_2O 、 ROH 以及其它表面带—OH 基团的物质如玻璃) 反应,生成 PF_3O_x 和 HF.因此在 $LiPF_6$ 电解液中, HF 的存在是不可避免的.而这种酸性杂质会在锂化石墨负极表面发生还原,与负极表面的保护性膜(SEI 膜)发生反应,同时

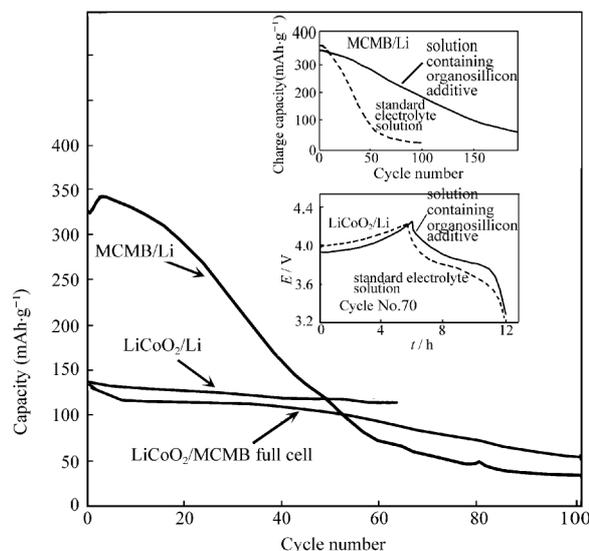


图 2 与 MCMB- $LiCoO_2$ 、MCMB-Li 和 $LiCoO_2$ -Li 电池相关的电解液试验结果,标准电解液 EC-DMC/ $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $LiPF_6$ 分别不含和含有 1% 的 R_4Si 添加剂

Fig.2 A summary of experiments related to MCMB- $LiCoO_2$, MCMB-Li and $LiCoO_2$ -Li cells with standard EC-DMC/ $LiPF_6$ $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solutions and the same solution containing 1% of an R_4Si additive (60 °C)

也与正极材料 Li_xMO_3 作用,在正极颗粒表面形成一层惰性相.

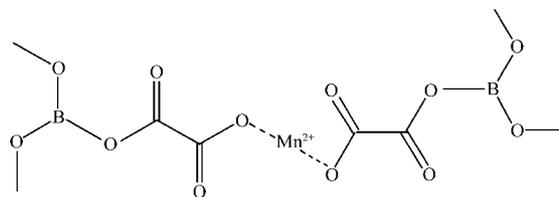
Gnanaraj、Aurbach 采用慢速、快速循环伏安法、计时电位法电化学阻抗谱、ARC、DSC 等方法^[14],研究了锰酸锂-石墨电极在不同锂盐($LiPF_6$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ ($LiFAP$)、 $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$ ($LiBETI$))在 EC-DMC-DEC (2:1:2)体系中的电化学和表面化学行为.从循环性能和安全性能看,石墨和尖晶石锰酸锂电极在 $LiFAP$ 电解液中表现均比在 $LiPF_6$ 和 $LiBETI$ 电解液中好,原因是不同的锂盐在电极表面上表现出不同的表面化学反应, $LiPF_6$ 电解液中 HF 和 PF_6^- 的阴离子反应占主导地位,而 $LiFAP$ 电解液中表面反应主要与溶剂有关.就电解液本身的稳定性而言,研究结果显示三种锂盐的热稳定性顺序是 $LiBETI > LiFAP > LiPF_6$.因此与 $LiPF_6$ 和 $LiBETI$ 相比, $LiFAP$ 是一种比较有前途的锰酸锂/石墨电池用锂盐.但 $LiFAP$ 作电解液锂盐面临的一个问题是其较低的电导率,这对于大功率电池具有局限性.而其较低的生物降解性可能会对环境有一定的影响.

鉴于两种 $LiFAP$ 和 $LiPF_6$ 的特点,该研究组还提出了在电解液中联合使用两种锂盐的想法,研究结果表明^[14],两种锂盐联合使用的效果要优于单独使用任何一种锂盐.联合使用两种锂盐的电解液中,

石墨电极可以在 80 °C 循环 100 多次, 并且保持较高的容量和稳定性. 循环伏安和阻抗波谱的初步研究表明两种锂盐的联合使用对正负极有一种独特的作用. 前面已知 LiFAP 的热稳定性较好, 但其电解液的热量和压力产生速率较大, 加入 LiPF₆ 能够显著地降低 LiFAP 电解液的自加热速率和压力产生速率. 他们认为联合使用两种锂盐的独特效果在于 F⁻ 和 PF₅ (CF₂CF₃)³⁻ 之间发生了一种亲核反应, 这个反应通过形成新的 P—F 键和 HCF₂CF₃, 抵消了微量 HF 的副作用. 这个作用对于石墨负极的性能和电解液的安全性都十分有利.

Mohamedi 等人^[15]在高温下(55 °C)对三种电解液 LiClO₄-EC-PC、LiBF₄-EC/PC 和 LiPF₆-EC/PC 进行了对比研究. 研究发现, (i) 循环伏安曲线的形状与锂盐的类型和温度无关; (ii) 电解液的阻抗的大小同时与电解质的类型和温度有关, 温度越高, 电解液本身及 SEI 膜、电荷转移的阻抗均减小; (iii) 电解液的组成对锰酸锂材料内部锂离子的迁移速度影响不大; (iv) LiBF₄ 电解液形成的 SEI 膜是三种电解液中最稳定的, 正极的阻抗也是最小的; LiPF₆ 电解液由于在正极表面生成 LiF 沉淀的缘故, 导致阻抗增加. 从安全性和环保角度考虑, 鉴于其热力学稳定性, LiBF₄ 更适用于锂离子电池.

可以从以下几个方面改善尖晶石锰酸锂电池的高温性能: 在正极表面形成一层保护性的 SEI 膜, 阻断 HF 对尖晶石结构的侵蚀; 抑制 LiPF₆ 电解液中 HF 的产生, 控制 HF 的浓度; 采用络合等手段稳定溶解在电解液中的 Mn 离子, 阻止 Mn 离子在负极上的沉积; 改善负极表面 SEI 膜的性质, 从而 Mn 离子的沉积不对负极造成负面影响. 锂离子电池经过若干次循环, 正极表面同样会形成 SEI 膜, Abe 等^[16,17]发现, 苯系衍生物如联苯、邻三联苯和杂环化合物能够在 LiCoO₂、LiMn₂O₄ 正极表面形成一层易于导电的膜, 能够明显改善正极的循环性能. 同时, 这些物质还起到防止电池过充电的作用, 可以说, 上述添加剂是一类多功能添加剂, 具体添加量和使用方法值得详细研究. 在寻找正极表面成保护膜添加剂的过程中, Amine 等人^[18]研究发现, 经过 0.7 mol·L⁻¹ LiBOB 1:1:3 EC-PC-DMC 电解液高温浸泡的 LiMn₂O₄, 在电解液中并没有发现 Mn 离子. 进一步的研究表明^[19], 向 LiPF₆ 电解液中加入 LiBOB, 能够明显改善电池的高温循环性能, 因此可以认为, 溶解的 Mn 离子与 BOB 离子结合, 在正极表面形成一层难溶的膜, 组



成膜的物质的结构如下:

Wang 等^[20]的研究表明, 电池中的溶剂被从正极释放的氧所氧化, 生成 H₂O 和 CO₂, H₂O 又与 LiPF₆ 反应生成 HF. 一般采用胺类如丁胺^[21]和碳化二亚胺类如二环己基碳化二亚胺^[22]作为消除电解液中水分的添加剂. 实验证明这两种添加剂都能够改善尖晶石锰酸锂电池的容量保持率. 同时, 胺类物质具有供电子性质, 因而能够与 LiPF₆ 的分解产物 PF₅ 形成络合物, 从而降低 PF₅ 对尖晶石结构的侵蚀^[22]. 同样, 能与路易斯酸 PF₅ 形成络合物的弱路易斯碱性物质还包括三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯(TTFP)^[23,24], N-甲基吡咯烷酮^[25]、氟代氨基甲酸酯^[26]、六甲基磷酸三酰胺^[27]. Appel 等^[28]甚至发现一种能够同时消除电解液中水分和 HF 的双功能 N—Si 基化合物添加剂, 如 N-(三甲基甲硅烷基)二乙胺. 在电解液中添加该种添加剂, 就能够全面控制电池内水分和 HF 的含量, 改善尖晶石锰酸锂电池的高温性能. Komaba 等^[29]发现 2-乙基吡啶可以改善由于尖晶石锰酸锂中 Mn 的溶解引起的负极性能恶化. 首次充放电时 2-乙基吡啶在 0.9 V(vs Li/Li⁺) 在负极表面发生电聚合, 生成聚 2-乙基吡啶, 该聚合物膜能够阻止 Mn²⁺ 在负极的沉积. 美国阿贡国家实验室(ANL)^[30]开发出了一种新型含硼锂盐 LiDFOB (lithium difluoro(oxalate) borate). 向 LiPF₆ 电解液中加入 2%–5% 的 LiDFOB, 能够在负极表面形成一层极好的保护膜, 能够免受溶解在电解液中的 Mn、Ni 和 Co 离子的攻击.

改善锰酸锂电池的高温性能需要从上面若干方面进行改善, 但单一的一种方法可能难以达到理想效果, 上述几种方法的联合使用更有可能达到理想的效果.

4 高电压电解液

高电压电池是锂离子电池大型化、动力型发展的方向之一, 对电解液提出了新的要求. 对于高电压电池, 要求电解液中的溶剂、锂盐和 SEI 膜具有足够的电化学稳定性和强度, 在高电压作用下, 不发生氧

化分解。

锂离子电池的发挥正常功能依赖于内部正极、电解液、负极之间的亚稳态,正极、负极表面上发生的许多表面反应之间存在着微妙的平衡关系,因此 Aurbach^[12]认为,用其它的物质取代常规电解液的主要成分如溶剂、锂盐,从而使革新的配方完全超越目前的性能是不现实的。目前的电解液体系是在经历了大约 20 年的时间才建立并逐步完善起来的。因此目前真正的挑战在于把目前的常规电解液体系进一步细化,把其潜力和功能发挥到极致。

常规溶剂体系如 EC-EMC、EC-DMC、EC-DEC-DMC 形成的常规 LiPF₆ 电解液能够满足 5 V 高电压材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的充放电需要^[12]。他们得出的适合高电压材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的最优的常规电解液体系是 EC-EMC/1.5 mol·L⁻¹ LiPF₆。PF₆⁻ 是电解液中最强的氧化剂,提高它的浓度可以增加电解液在负极的稳定性。在该电解液体系中,在 4.85 V(*v*_sLi/Li⁺) 充电电压下,电池的容量可以达到最大值,且电解液非常稳定,电极与电解液间并没有检测到任何反应。图 3 是上述常规电解液体系与高电压材料兼容性试验的结果。在上述电解液体系中,高电压材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 在 60 °C 温度下可以循环几百次,容量衰减率较低(小于 3%),电池体系的阻抗非常稳定。

但上述体系还存在一个问题,高浓度的 LiPF₆ 将有可能导致电解液的酸度值相应升高,引起正极的容量衰减,因此具体 LiPF₆ 在不同的高电压体系中采用多高的浓度,还值得进一步研究。为降低酸

度,还可以参考能够抑制氢氟酸含量的高温电解液配方。

关于高电压材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电池容量衰减的原因, Sun 等人^[31,32]有不同的研究结果,他们对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电化学性能的研究发现,电解液分解引起材料表面变质是导致容量衰减的主要因素。LiNiMn_{1.5}O₄ 充放电过程中,电压高达 5 V 左右,使得在电极表面的电解液不停地被氧化分解,生成了碳质纳米结构,并负载到材料的表面,形成了碳化膜,尤其在高温下更加严重。这层膜的存在阻碍了锂离子的正常脱嵌,随着循环次数的增加,有效锂将会越来越少,造成容量严重衰减。

5 防过充电解液

锂离子电池另一个对安全性的要求是电池的耐过充电性能。这对于采用钴酸锂做正极材料的锂电池来说尤其重要。对于大容量锰酸锂电池业是一项十分重要的指标。锂离子电池必须能够承受用户对电池的滥用以及其它例如充电器故障等难以预料的条件变化。

目前常见的电解液防过充添加剂可分为两类。一种是氧化还原梭,此种物质高电压下在正极氧化生成自由基阳离子,然后扩散至负极,在那里发生还原,生成中性分子,并再一次穿梭至正极。此类添加剂包括 1,2-二甲氧基苯(藜芦醚,索尼)^[33]、二氟苯甲醚(LG)、联吡啶(三洋)、联苯碳酸酯(三洋和 Ube)^[34]。但此类防过充添加剂仅适用于较低充电电流的情况。另一类防过充添加剂能够在过充的情况下放出气体而使 CID 起作用。此类添加剂有环己基苯、联苯等^[34],加入量一般为 1%–5%^[35–39]。

目前市场上研究、应用最广泛的两种防过充添加剂是联苯和环己基苯。但两种添加剂共同的缺点是,即使是加入少量的添加剂,电解液的电导率也会明显降低,这会明显影响大容量电池的倍率性能,同时不可避免地也会影响到电池的循环型性能。电池中采用联苯(BP)作为防过充添加剂时,加入量在 1%–5%。但是上述研究中使用联苯和环己基苯作为防过充添加剂,还存在一个问题:电解液的电导率会显著地下降,这不可避免地会影响到电池的倍率性能及长期的循环性能。目前研究表明,联苯和环己基苯的联合使用能够大幅度提高电池防过充性能,具有一定的协同效应。

近来, Dantsin 等^[40,41]发现一种新型的电解质锂

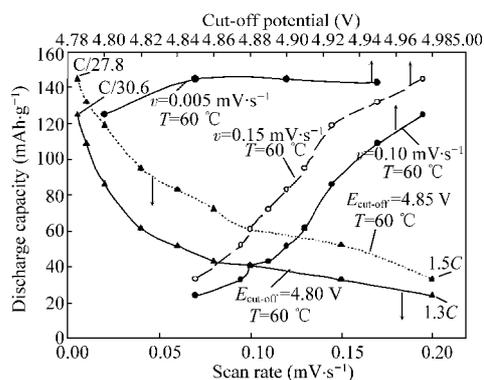


图 3 高电压材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 作正极在 EC-EMC/LiPF₆ 电解液体系中循环伏安曲线

Fig.3 A summary of experiments in which composite LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes were cycled (voltammetric measurements) in an EC-EMC/LiPF₆ 1.5 mol·L⁻¹ solution and the capacity vs cut-off potentials, scanning rates and temperature are indicated

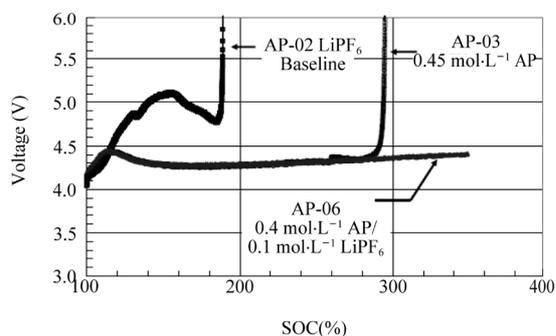


图4 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 与 LiPF_6 的 3:7 EC:DEC 电解液 1C 过充试验对比(0.9 Ah GDR// $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}_{10.05}\text{O}_2$ 18650 电池)
Fig.4 1C-rate overcharge testing in 0.9 Ah, 18650 cells: Comparison of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ in 3:7 EC:DEC in a GDR// $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}_{10.05}\text{O}_2$ cell^[40,41]

盐($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_{12-n}$). 该锂盐不仅可以起到电解质导电的作用, 而还能起到防止电池过充电的效果, 与 LiPF_6 电解液的 1C 过充试验对比如图 4 所示.

6 低温电解液

锂离子电池在很多情况下需要在低温环境(如低于 -40°C)工作, 如太空、南北极、我国北方的冬季. 在常温下能够正常工作的电池, 当置于低温环境时, 其容量和循环性能将大幅下降, 因此开发出适合低温环境的锂离子电池电解液是十分必要的. 但目前市场上并不能满足对低温电解液(如低于 -40°C)要求.

低温条件下电池性能恶化的原因可分为以下几种^[42-44]: 电解液电导率恶化; 正负极材料内锂离子的迁移速度变慢; 电极/电解液界面上扩散、电荷转移速率减缓; 隔膜的润湿和/或透过性变差; 电池的设计缺陷. 在所有因素中, 电解液本身的性质对电池低温性能的影响最大, 具体表现在低温下电解液较低的电导率, 以及电极(尤其是负极)表面上形成的 SEI 膜的特点. 低温会造成 SEI 膜的阻抗增加, 减缓锂离子通过电极/电解液界面的速度.

对于锂盐 LiPF_6 , 目前研究的较多的低温电解液 (-20°C) 体系有^[42-44]: (1) $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC+DEC+DMC (1:1:1, volume ratio); (2) $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC+DMC+EMC (1:1:1, volume ratio); (3) $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC+EMC (1:3, volume ratio). 目前, 混合溶剂的趋势是采用四元及以上的溶剂体系.

美国喷气推进实验室的 Smart 等人^[44]通过引入第四种溶剂, 开发了一种新型电解液体系 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC+DEC+DMC+EMC (1:1:1:3, 体积比), 在电池体系 MCMB/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 中表现出优异的低

温(-40°C)性能. 美国马里兰州国家军事研究实验室的 Xu、Zhang 等人^[47]发现对于同样的溶剂体系(EC-DMC-DEC (1:1:1, 质量比)), LiBF_4 和 LiPF_6 电解液表现迥异. 当温度降至低于 -20°C 后, 除了电导率较低之外, LiBF_4 电解液还会析出 LiBF_4 或 EC, 而 LiPF_6 电解液不存在此现象. 但与 LiPF_6 电解液相比, 在 -20°C 采用 LiBF_4 电解液的电池却多发挥出 15% 的放电容量. 原因是, 尽管 LiBF_4 电解液的电导率较小, 但其电荷转移阻抗相对更小. 当电池温度降至小于 -20°C 后, 向 LiPF_6 电解液中加入 PC 可减缓 SEI 膜阻抗增加的速度. 研究发现, 同样的溶剂体系 PC-EC-EMC (1:1:3) 中, 在 -30°C 时, 尽管 LiBF_4 电解液电导率仅大约是 LiPF_6 电解液的一半, 但 LiBF_4 电解液可以发挥出 86% 的室温容量, 而 LiPF_6 电解液仅能够发挥出室温容量的 72%. 这说明了不是电解液电导率, 而是电荷转移阻抗, 决定了锂离子电池的低温性能.

美国能源部在其 2006 年度报告^[30]中提出: 低温下阻抗的升高是由于正负极活性物质的界面效应; 采用高比表面积的正负极材料有利于提高低温性能; 不发生相变的情况下 LiBF_4 作为低温电解质锂盐性能要优于 LiPF_6 ; LiBF_4 需要高介电常数的溶剂来防止相变, γ -丁内酯可提高 LiBF_4 的低温溶解度; 丁酸甲酯(MA)可以明显降低电解液的黏度, 改善电解液对隔膜的浸润性.

向 LiPF_6 电解液中添加一定量的丙酸乙酯(EP), 可以明显提高电解液的低温电导率, -30°C 下丙酸乙酯对电解液电导率的改善如图 5 所示.

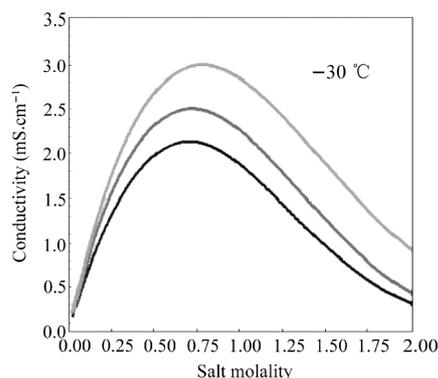


图5 丙酸乙酯对 LiPF_6 电解液电导率的影响
Fig.5 Conductivity of Gen 2 and EP-amended electrolytes

top=EC- γ BL-EP (1:1:3)+ LiPF_6 , middle=EC-EMC-EP- γ BL(3:3:3:1)+ LiPF_6 , bottom=EC-EMC (3:7)+ LiPF_6

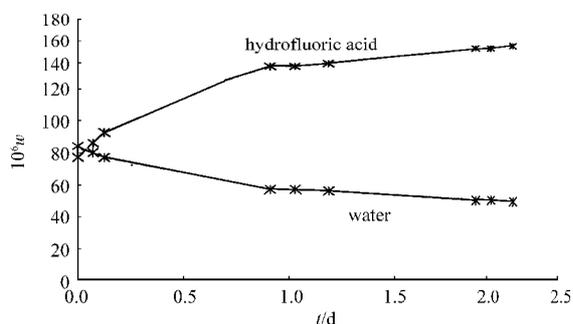


图6 LiPF_6 电解液中 HF 与水分的含量随时间的变化曲线

Fig.6 HF and water content in water doped electrolyte in dependence of time^[45]

electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ in EC: DMC (50:50 mass ratio) doped with $8.4 \times 10^{-5} \text{H}_2\text{O}$. Initial amount of HF is 7.7×10^{-5} ; the water content is analyzed in certain intervals, the HF content is calculated from the water content.

7 电解液品质的影响因素

锂离子电池电解液的溶剂和锂盐都要求是高纯度的,因此在电解液的配制与使用过程中,杂质水平必须控制到最小,电解液包装、存储和运输过程中的质量必须得到保证^[45-47].

质子类杂质如水分对 LiPF_6 电解液的影响是巨大的,其它质子类杂质如醇类(甲醇、乙醇、乙二醇等)对于电解液质量也是很重要的影响因素^[2,30,45]. 电解液杂质与 LiPF_6 的反应产物 HF 会与正极材料(如尖晶石)和正负极极化膜发生反应,从而导致电池性能恶化. 随着时间的延长,电解液中的水分因与 LiPF_6 及溶剂发生反应而逐渐减少,而电解液中酸性物质(HF)的含量逐渐增加. 温度越高,这种变化越快. 电解液中 HF 与水分、醇类的含量随时间的变化曲线如图 6、7 所示^[45].

HF 含量是影响 LiPF_6 电解液性能最重要的一个因素. 因此控制电解液中 HF 的含量是重中之重,而关键是控制 LiPF_6 电解液配制过程中的温度,温度过高, LiPF_6 发生分解,生成路易斯酸 PF_5 ,后者会与电解液中的痕量水发生反应生成 HF.

因此,为了保证电解液的品质,需要严格控制电解液各组分中水分及醇类的含量,在电解液配制前须检测其中的杂质含量.

8 结语

为了改进电解液,使之满足锂离子电池,尤其是大容量动力电池的需要,美国、日本、韩国、以色列、欧盟各国开展了广泛、深入的研究. 目前面临的挑战是改善电池的长期循环稳定性、倍率性能、低温性能

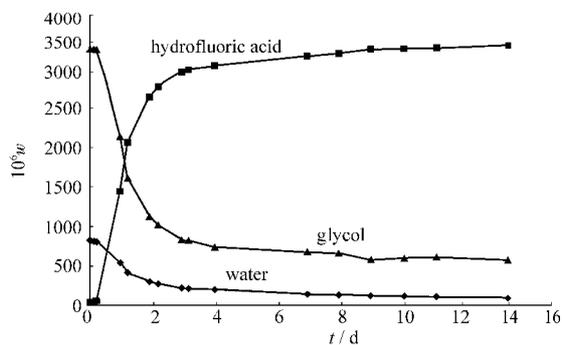


图7 电解液中 HF、乙二醇和水分含量的变化曲线

Fig.7 HF, glycol, and water content in water and glycol doped electrolyte in dependence with time^[45]

electrolyte: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ in EC:DMC 50:50 (mass ratio) doped with $8.4 \times 10^{-5} \text{H}_2\text{O}$ and $3.34 \times 10^{-4} \text{glycol}$. Initial amount of HF is 7.7×10^{-5} ; the H_2O , glycol and HF-content is analyzed in certain time intervals.

以及安全性. 为了改善锂离子电池的整体性能,研究工作必须重视 SEI 膜的形成与电解液的性质.

锂离子电池的各种电化学性能实质上是正负极上发生的表面电化学的外在表现. 因此,分析电池的各种问题需从正负极上发生的电化学反应入手,才能找到问题的关键和解决的办法. 因此研究电解液与正负极各组分之间的相互作用是具有十分重要的意义.

为了促进尖晶石锰酸锂大容量电池在电动汽车上的应用,就必须改善和提高其循环性能及安全性. 尖晶石锰酸锂大容量动力电池性能的改进需同时从正极材料、负极材料和电解液三方面展开. 正极材料的改善方法包括 Al、Cr、Mg、Co 等元素的掺杂、包覆改性,负极材料的改进包括选择合适的、与电解液相匹配的、具有较好锂离子嵌入、脱出性能的材料.

对于尖晶石锰酸锂电池,控制电解液中的 HF 的含量是改善锰酸锂循环性能的关键.

电解液组成决定了电池的综合性能. 电解液的每一个组分,可以不是作为主要的成分大量地加入,而是取其优点,以添加剂的形式少量加入,利用该物质在形成 SEI 膜方面的独特作用,就能够改善电池的某些性能,如高温循环性能等,并且电解液的溶剂并不仅仅局限于两元或三元,可以是四元或五元,锂盐可以是两元甚至三元.

锂离子电池的几种性能是相互关联的,甚至是相互一致,改善其某一方面的性能,另一种性能也将同时得到改善. 如通过电解液改善了电池的循环性能,其倍率性能、安全性也可能同时得到改善.

通过分析国内外的研究情况,可以看出,以下仍

将是研究热点:

(1) 新型添加剂, 以改善 LiPF_6 电解液的高温性能及锂离子电池的安全性问题; (2) 新型锂盐(包括 LiBOB 、 LiODFB 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$) 的进一步研究, 包括若干种锂盐的联合使用, 以改善目前 LiPF_6 电解液存在的问题; (3) 新型溶剂体系的开发, 与特定的锂盐相配合, 改善该锂盐存在的不足, 扩大锂盐的应用范围, 如温度、正负极体系; (4) 研究电极上的表面电化学反应的机理, 尤其是关于 SEI 膜形成、性质以及电极与电解液的相互作用, 为电解液的进一步改善提供理论指导; (5) 研究 LiPF_6 电解液中 HF 含量控制和消除的方法及添加剂; (6) 难燃电解液, 包括离子液体和聚合物电解质.

References

- Wu, Y. P.; Dai, X. B.; Ma, J. Q.; Cheng, Y. J. Li-ion battery——Apply and practice. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 373 [吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程颖江. 锂离子电池——应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004: 373]
- Hu, C. Y.; Li, X. H.; Guo, J.; Wang X. Y.; Yi, T. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2007**, **17**(4): 629 [胡传跃, 李新海, 郭军, 汪彤艳, 易涛. 中国有色金属学报, **2007**, **17**(4): 629]
- Kawamura, T.; Okada, S.; Yamaki, J. *J. Power Sources*, **2006**, **156**: 547
- Jiang, J.; Dahn, J. R. *Electrochemistry Communications*, **2004**, **6**: 39
- Maleki, H.; Howard, J. N. *J. Power Sources*, **2004**, **137**: 117
- Ravdela, B.; Abrahama, K. M.; Gitzendannera, R.; DiCarloa, J.; Lucht, B.; Campion, C. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 805–810
- Roth, E. P.; Doughty, D. H.; Franklin, J. *J. Power Sources*, **2004**, **134**: 222
- Yamaki, J.; Baba, Y.; Katayama, N.; Takatsuji, H.; Egashira, M.; Okada, S. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 789
- Kawamura, T.; Kimura, A.; Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J. *J. Power Sources*, **2002**, **104**: 260
- Peled, E.; Golodnitsky, D.; Penciner, J.; Besenhard, J. O. Ed. Handbook of battery materials. Weinheim, NY, Toronto: Wiley-VCH, 1999: 419–453
- Aurbach, D.; Markovsky, B.; Salitra, G. *J. Power Sources*, **2007**, **165**: 491
- Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Salitra, G.; Gofer, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**: 1322
- Aurbach, D. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 71
- Gnanaraja, J. S.; Zinigrada, E.; Levia, M. D.; Aurbach, D. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 799
- Mohamedi, M.; Takahashi, D.; Itoh, T.; Uchida, I. *Electrochimica Acta*, **2002**, **47**: 3483
- Abe, K.; Takaya, T.; Yoshitake, H.; Ushigoe, Y.; Yoshio, M.; Wang, H. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, **7**(12): A462
- Abe, K.; Ushigoe, Y.; Yoshitake, H.; Yoshio, M. *J. Power Sources*, **2006**, **153**(2): 328
- Amine, K.; Liu, J.; Kang, S.; Belharouak, I.; Hyung, Y.; Vissers, D.; Henriksen, G. *J. Power Sources*, **2004**, **129**: 14
- Chen, Z. H.; Lu, W. Q.; Liu, J.; Amine, K. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**: 3322
- Wang, E.; Ofer, D.; Bowden, I. W. N.; Moses, R.; Brandt, K. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**: 4023
- Saidi, M. Y.; Gao, F.; Barker, J.; Scordilis-Kelley, C. Additive to stabilize electrochemical cell. U.S. Patent, 5846673. 1998
- Takechi, K.; Koiwai, A.; Shiga, T. Nonaqueous electrolytic solution for battery and nonaqueous electrolytic solution battery. U.S. Patent, 6077628. 2000
- Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, **5**: A206
- Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *J. Power Sources*, **2003**, **113**: 166
- Wang, X. H.; Sone, N. Y.; Segami, G. Kuwajima, S. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**: A1996
- Takechi, K.; Shiga, T. Nonaqueous electrolytic solution for battery and nonaqueous electrolytic solution battery. U.S. Patent, 6235431. 2001
- Li, W.; Campion, C.; Lucht, B. L.; Ravdel, B.; DiCarlo, J.; Abrahamb, K. M. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**: A1361
- Appel, K.; Pasenok, S. Electrolyte system for lithium batteries and use of said system, and method for increasing the safety of lithium batteries. U.S. Patent, 6159640. 2000
- Komaba, S.; Ohtsuka, T.; Kaplan, B.; Itabashi, T.; Kumagai, N.; Groult, H. *Chemistry Letters*, **2002**, **31**(12): 1236
- U.S. Department of Energy Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies. FY 2006 Progress Report for Energy Storage Research and Development, 2006: 59–60
- Park, S. H.; Sun, Y. K. *Electrochim. Acta*, **2004**, **50**: 431
- Oha, S. W.; Park, S. H.; Kim, J. H.; Bae, Y.; Sun, Y. K. *J. Power Sources*, **2006**, **157**: 464
- Mohamedi, M.; Takahashi, D.; Itoh, T.; Uchida, I. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 3483
- Zhang, S. S. *J. Power Sources*, **2003**, **113**: 166
- Adachi, M.; Tanaka, K.; Sekai, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 1256; U.S. Patent No. 5763119
- Tang, Z. Y.; Chen, Y. H.; Wang, L. *Chinese Chemical Industry and Engineering Progress*, **2005**, **24**(12): 1368 [唐致远, 陈玉红, 汪亮. 化工进展, **2005**, **24**(12): 1368]
- Zhu, Y. W.; Dong, Q. F.; Zheng, M. S.; Jin, M. G.; Zhang, Y. D.; Lin, Z. G. *Battery Bimonthly*, **2006**, **36**(3): 168 [朱亚薇, 董全峰, 郑明森, 金明钢, 詹亚丁, 林祖庚. 电池, **2006**, **36**(3): 168]
- Tang, Z. Y.; Liu, Q.; Chen, Y. H.; He, Y. B. *J. Chemical Industry and Engineering (China)*, **2007**, **58**(2): 476 [唐致远, 刘强, 陈玉红, 贺艳兵. 化工学报, **2007**, **58**(2): 476]

- 39 Hu, C. Y.; Li, X. H.; Wang, Z. X.; Guo, H. J. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2004**, **14**(12): 2125 [胡传跃, 李新海, 王志兴, 郭华军. 中国有色金属学报, **2004**, **14**(12): 2125]
- 40 Dantsin, G.; Jambunathan, K.; Ivanov, S. V.; Casteel, W. J.; Amine, Liu, K. J.; Jansen, A. N.; Chen, Z. 208th ECS Meeting Abstracts, CA, October 16–21, 2005, (Abstract No. 223)
- 41 Casteel, W.; Dantsin, G.; Shi, Z.; Gopalakrishnan, G. Air Products and Chemicals, Inc, 7201 Hamilton Blvd
- 42 Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochemistry Communications*, **2002**, **4**: 928–932
- 43 Jowa, T. R.; Dinga, M. S. Xu, K.; Zhang, S. S.; Allena, J. L.; Amineb, K.; Henriksen, G. L. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 343
- 44 Smart, M. C.; Ratnakumara, B. V.; Whitcanacka, L. D.; Chin, K. B.; Surampudi, S.; Croft, H.; Tice, D.; Staniewicz, R. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 349
- 45 Heider, U.; Oesten, R.; Jungnitz, M. *J. Power Sources*, **1999**, **81–82**: 119
- 46 Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. *J. Power Sources*, **2003**, **119–121**: 330
- 47 Plakhotnyka, A. V.; Ernstb, L.; Schmutzler, R. *J. Fluorine Chem.*, **2005**, **126**: 27