



电池  
*Battery Bimonthly*  
ISSN 1001-1579,CN 43-1129/TM

## 《电池》网络首发论文

题目： 锂离子电池锂盐浓度的研究进展  
作者： 权银，李世友，芦红莉，高灿坤  
收稿日期： 2020-09-30  
网络首发日期： 2021-03-30  
引用格式： 权银，李世友，芦红莉，高灿坤. 锂离子电池锂盐浓度的研究进展[J/OL]. 电池. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1129.tm.20210329.1035.015.html>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



# 锂离子电池锂盐浓度的研究进展

权 银<sup>1,2</sup>,李世友<sup>1,2\*</sup>,芦红莉<sup>1,2</sup>,高灿坤<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省锂离子电池电解液材料工程实验室,甘肃 兰州 730050)

**摘要:**综述锂盐浓度通过改变溶剂化结构影响电池界面动力学行为的机理,并分别阐述作用于锂盐溶剂化产物结构、Li<sup>+</sup>的传输性能、固体电解质相界面(SEI)膜稳定性及锂离子电池内部副反应的机理。对低浓度电解液的应用前景进行展望。

**关键词:**锂离子电池; 锂盐浓度; 溶剂化产物; 固体电解质相界面(SEI)膜

**中图分类号:**TM912.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-1579(2021)02-0000-04

## Research progress in lithium salt concentration of Li-ion battery

QUAN Yin<sup>1,2</sup>, LI Shi-you<sup>1,2\*</sup>, LU Hong-li<sup>1,2</sup>, GAO Can-kun<sup>1,2</sup>

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China;

2. Gansu Engineering Laboratory of Electrolyte Material for Lithium-ion Battery, Lanzhou, Gansu 730050, China)

**Abstract:** The mechanism of the lithium salt concentration affecting the dynamic behavior of the battery interface by changing the solvation structure was reviewed, the mechanism of its action on solvation product structure, Li<sup>+</sup> transport performance, stability of solid electrolyte interphase (SEI) film and internal side reactions of Li-ion battery were described respectively. The application prospects of low-concentration electrolytes were prospected.

**Key words:** Li-ion battery; lithium salt concentration; solvation product; solid electrolyte interphase (SEI) film

电解液是锂离子电池的重要组成部分,起着传输 Li<sup>+</sup>的作用。作为电解液的关键组分,锂盐的浓度对溶剂化产物的结构至关重要<sup>[1-3]</sup>。商用锂离子电池的锂盐,浓度一般为 0.8~1.5 mol/L<sup>[4]</sup>,人们也研究了与之相对的高、低浓度电解液的优势。目前,主要对高浓度电解液进行了深入研究,原因是高浓度电解液可构建稳定的固体电解质相界面(SEI)膜。受锂盐浓度影响的锂盐溶剂化产物结构,影响着 Li<sup>+</sup>传输的速率及 SEI 膜稳定性,对锂离子电池的电化学性能有重要影响。相对于高浓度电解液,低浓度电解液具有黏度低、成本低和良好的润湿性能等优势,可用于改变低浓度电解液本身的锂盐溶剂化产物结构。

本文作者总结电解液中锂盐浓度与溶剂化结构之间的关系,阐述锂盐浓度对锂盐溶剂化产物结构、Li<sup>+</sup>的传输性能、SEI 膜稳定性及锂离子电池内部副反应等 4 个方面的影

响机理。基于所总结的构效关系,对低浓度电解液在锂离子电池中的应用前景进行展望。

### 1 对锂盐溶剂化产物结构的影响

在锂盐-溶剂混合物中,锂盐以各种形式存在于锂盐溶剂络合物中,如溶剂分离离子对(SSIP)、接触离子对(CIP)和聚合物(AGG)的形式<sup>[5]</sup>。

目前,电解液溶剂以非质子溶剂为主,其中更多的是路易斯碱,更倾向作用于阳离子,因此,锂盐在非质子溶剂中的溶解被描述为溶剂和阴离子对 Li<sup>+</sup>的竞争性配位。这也决定了锂盐溶剂化产物的存在形式。在电解液组成一定的情况下,溶剂化产物的形式在很大程度上取决于锂盐的浓度<sup>[6]</sup>。D. M. Seo 等<sup>[7]</sup>研究发现,电解液中主要的溶剂化产物随着六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)浓度的变化而发生变化。在低盐浓度下(<

### 作者简介:

权 银(1996-),男,甘肃人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术;

李世友(1980-),男,山东人,兰州理工大学石油化工学院教授,研究方向:电化学储能技术,通信作者;

芦红莉(1992-),女,甘肃人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术;

高灿坤(1997-),男,山东人,兰州理工大学石油化工学院硕士生,研究方向:电化学储能技术。

**基金项目:**国家自然科学基金(21766017,51962019)

1.2 mol/L), 主要的溶剂化产物是 SSIP; 而在高盐浓度下 (> 2.0 mol/L), 主要的溶剂化产物是 CIP。这是因为随着锂盐浓度的增加, 未配位溶剂的量减少, 配位溶剂的用量增加, 导致在较高的盐浓度下, 分配到每个  $\text{Li}^+$  的溶剂分子数减少, 平均溶剂化数降低。 $\text{Li}^+$  溶剂化数的减少与阴离子 (形成离子对或聚集物) 配位的增加一致。B. Ravikumar 等<sup>[8]</sup> 发现, 在 0.45 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ /碳酸乙烯酯 (EC) 溶液中, 1 个  $\text{Li}^+$  按预期与 5 个 EC 分子配位, 配位数随着盐浓度的增加而减小, 在浓度为 4.0 mol/L 时, 溶剂化数下降到 2.8。在锂盐浓度较低 (<1 mol/L) 时, SSIP 占优势, 随着浓度的增加, 更多的 CIP 和 AGG 出现在溶液中。对各种径向分布函数的分析表明, 溶液中游离 EC 分子的数量随着锂盐浓度的增加而减少。

综上所述, 随着锂盐浓度的增加, 锂盐溶剂化产物结构从 SSIP 变为 CIP, 并进一步变为 AGG, 同时, 自由溶剂分子和平均溶剂化数逐渐减少。

## 2 对 $\text{Li}^+$ 传输的影响

锂盐溶剂化产物对  $\text{Li}^+$  传输的影响大致可分为两个方面: 一方面是影响  $\text{Li}^+$  在电解液中的传输; 另一方面是影响  $\text{Li}^+$  在 SEI 膜处脱溶剂化反应的难易程度。

### 2.1 $\text{Li}^+$ 在电解液中的传输

锂盐浓度的改变会引起电解液动态特性 (自身黏度、离子迁移数和自扩散系数) 的变化, 进而影响  $\text{Li}^+$  在电解液中的传输。H. Y. Song 等<sup>[9]</sup> 发现, 在高浓度电解液 3.27 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /碳酸丙烯酯 (PC) 中, 阳离子、阴离子和溶剂分子之间的相互作用力更强, 直接导致 CIP 和 AGG 的形成, 所以高浓度电解液尽管黏度高于普通电解液, 但在一定程度上降低了电解液的电导率和对隔膜的润湿效果<sup>[10]</sup>。Ş. Karaal 等<sup>[11]</sup> 发现, 相较于低浓度四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ ) 电解液, 电解液 1.4 mol/L  $\text{LiBF}_4$  具有更高的  $\text{Li}^+$  传输速率, 与锰酸锂 ( $\text{LiMnO}_2$ ) 正极材料配合, 具有高达 111.4 mAh/g 的首次比容量。电解液中溶剂分子、 $\text{Li}^+$  和阴离子的自扩散系数, 随着锂盐浓度的增加而减小, 但三者自扩散系数的变化程度不同<sup>[12]</sup>, 表明锂盐溶剂化产物结构影响着  $\text{Li}^+$  的传输速率。

相较于低浓度电解液, 高浓度电解液具有更高的  $\text{Li}^+$  传输速率, 而高黏度限制了高浓度电解液的广泛应用。锂盐溶剂化产物结构的改变引起了电解液的动态特性改变, 从而影响着电解液中  $\text{Li}^+$  的传输速率。

### 2.2 $\text{Li}^+$ 在 SEI 膜处的脱溶剂化反应

锂盐溶剂化结构影响着  $\text{Li}^+$  在 SEI 膜处的传输速率。郑雪莹等<sup>[13]</sup> 发现, 在高倍率放电下, 与磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 正极适配 2.0 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /EC+PC (体积比 1:1) 的电解液, 10 C 放电倍率下的容量保持率明显优于在 1 mol/L 电解液中, 原因是电解液中  $\text{Li}^+$  浓度的增加, 使  $\text{Li}^+$  溶剂化数减小, 即减小了  $\text{Li}^+$  的溶剂化体积, 使  $\text{Li}^+$  在 SEI 膜处的脱溶剂化反应更容易进行。D. J. Xiong 等<sup>[14]</sup> 发现, 以 0.3 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /碳酸二甲酯 (EMC) 为电解液的电池, 具有极大的电荷转移阻抗, 而使用 1.5 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /EMC 电解液, 可使电池的电荷转移阻

抗减小。K. Matsumoto 等<sup>[15]</sup> 通过拉曼光谱分析发现, 在体积比 40:18:42 的磷酸三甲酯 (TMP)、EC 和碳酸二乙酯 (DEC) 组成的混合溶剂中加入大量  $\text{LiPF}_6$ , 可降低  $\text{Li}^+$  平均溶剂化数, 使  $\text{Li}^+$  很容易在石墨负极上嵌脱。

$\text{Li}^+$  从溶剂化鞘中脱出, 是  $\text{Li}^+$  传输速率的控速步骤, 因此, 随着锂盐浓度的增加,  $\text{Li}^+$  平均溶剂化数会减小, 在 SEI 膜处进行的脱溶剂化反应更容易发生<sup>[16]</sup>,  $\text{Li}^+$  在锂离子电池中的传输速率可得到提高。

## 3 对 SEI 膜稳定性的影响

H. Y. Song 等<sup>[9]</sup> 发现, 1,2-二氯乙烯 (DCE) 具有较低的供电子能力, 在较高浓度的电解液中不与  $\text{Li}^+$  配位, 因此, 向 PC 基电解液中加入 DCE, 可保持  $\text{Li}^+$  在浓电解液中的溶剂化结构, 生成稳定的 SEI 膜。锂盐溶剂化产物结构对 SEI 膜稳定性起着决定性作用, 其中 SEI 膜的稳定性与氟化锂 (LiF) 及有机成分的含量密切相关。

### 3.1 SEI 膜中 LiF 的含量

溶剂化产物的结构可影响 LiF 的生成量。J. D. Xie 等<sup>[17]</sup> 用不同锂盐浓度的电解液进行实验, 以评估锂盐浓度对锂金属负极和石墨负极性能的影响, 发现: 5.5 mol/L 双氟磺酰亚胺锂 ( $\text{LiFSI}$ )/二甲醚 (DME)+EC (体积比 1:1) 电解液能提高负极的库仑效率和倍率性能, 而性能的改善与 SEI 膜中 LiF 含量升高有关, 原因是 LiF 具有良好的离子导电性和较强的机械稳定性。S. K. Jeong 等<sup>[18]</sup> 研究发现, 锂盐浓度与 SEI 膜中 LiF 的含量具有正相关性, 1.50 mol/L 和 2.15 mol/L 锂盐浓度相比, 后者可形成 LiF 含量较高的 SEI 膜。由于 LiF 具有良好的离子导电性, 可使电流分布更均匀, 导致锂的溶解和沉积过程具有良好的可逆性, 还能抑制锂枝晶的生长。S. S. Yang 等<sup>[19]</sup> 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试发现, 使用 2 mol/L  $\text{LiFSI}$ /DME 时生成的 SEI 膜 LiF 含量较高, 具有高达 10 GPa 的杨氏模量, 能提高 SEI 膜的机械稳定性。

锂盐浓度会引起锂盐溶剂化产物结构改变, 进而引起 SEI 膜中 LiF 含量的改变。LiF 的存在, 使 SEI 膜具有良好的离子导电性和强的机械稳定性, 可抑制锂枝晶生长, 从而达到提高锂离子电池电化学性能的目的。

### 3.2 SEI 膜中有机成分的含量

锂盐溶剂化产物结构也可以影响 SEI 膜中有机物的含量。T. Ohashi 等<sup>[20]</sup> 用  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  三元材料正极半电池进行研究, 发现在 3.0 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /EC+碳酸二甲酯 (EMC) (体积比 3:7) 中, 致密层以 CIP 和 AGG 为主, 而在 0.1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /EC+EMC 中, 致密层以自由溶剂为主, SEI 膜的电荷转移电阻会增大, 原因是高浓度电解液中大量的  $\text{Li}^+$  (甚至  $\text{PF}_6^-$ ) 的溶剂化过程消耗了自由溶剂。锂离子电池的充放电过程包括 3 个基本步骤:  $\text{Li}^+$  在活性材料内部的扩散、 $\text{Li}^+$  在电解液中的传输及  $\text{Li}^+$  在 SEI 膜上的传输。T. Doi 等<sup>[21]</sup> 发现, 在 7.25 mol/L  $\text{LiBF}_4$ /PC 电解液中,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的充放电反应比在 4.3 mol/L  $\text{LiPF}_6$ /PC 中要快, 尽管前者的黏度高、离子电导率低。拉曼光谱分析可知,

高浓度电解液 7.25 mol/L LiBF<sub>4</sub>/PC 中存在大量的锂盐溶剂化复合物,由于仅在界面处的传输不受电解液离子电导率低的影响,SEI 膜中的锂盐溶剂化复合物有助于 Li<sup>+</sup>在界面处的转移。

综上所述,锂盐溶剂化产物结构能改变 SEI 膜中锂盐溶剂复合物的量。锂盐溶剂复合物含量的升高,有利于 Li<sup>+</sup>在 SEI 膜中的传输,降低电荷转移阻抗,提高电池的 electrochemical 性能。

R. Rodriguez 等<sup>[22]</sup>利用二次飞行时间离子质谱(TOF-SIMS)从深度剖面观察了锂箔上的 SEI 膜,发现:高浓度的 LiFSI 电解液可降低自由溶剂在 SEI 膜中的含量,提高 SEI 膜中的氟含量。锂盐浓度对 SEI 膜中锂盐溶剂化复合物与自由溶剂的占比具有调控作用,从而影响 SEI 膜的稳定性。这说明,高浓度电解液主要是通过控制锂盐溶剂化产物结构形成稳定的 SEI 膜,从而提高锂离子电池的性能。

#### 4 对副反应的影响

锂盐浓度对电池 electrochemical 性能起着不可忽视的作用。在锂盐浓度较高时,可生成较稳定的 SEI 膜,抑制电池中的一些副反应,主要有以下 4 个方面。

①锂盐浓度较高时,生成的 LiF 能很好地粘附在石墨表面,抑制电解液的还原。M. Nie 等<sup>[23]</sup>研究了高浓度电解液 3.0~3.5 mol/L LiPF<sub>6</sub>/PC 中溶剂化产物结构对石墨负极表面成膜的影响,发现 SEI 膜中含有 LiF 和丙烯碳酸锂(LPDC),其中 LPDC 是电解液不断还原的主要产物,但不能很好地粘附到石墨表面,高浓度电解液能产生大量的 LiF,钝化电极活性表面,减少电解液的分解。

②高浓度电解液会使 Li<sup>+</sup>的溶剂化数减少,降低溶剂化产物的稳定性,避免溶剂共嵌入的问题<sup>[24-25]</sup>。

③高浓度电解液中相对较少的游离溶剂分子,可抑制铝(Al)集流体的腐蚀<sup>[26-27]</sup>。

④高浓度电解液可提高 Li<sup>+</sup>沉积和溶解过程的可逆性,抑制锂枝晶的生长。在 5.5 mol/L LiFSI/DEC+EC(体积比 1:1)中,Li 沉积物的微观结构为打结的圆形结构,1.0 mol/L LiFSI/DEC+EC 中转变为针状结构<sup>[17]</sup>。

上述现象表明,电解液锂盐浓度较高时,锂盐溶剂化产物的结构可生成稳定的 SEI 膜,并提高 Li<sup>+</sup>传输速率,能对高浓度电解液相对于传统浓度电解液的低电导率进行补偿。

高低浓度电解液与传统浓度电解液的性能比较见表 1。

表 1 高低浓度电解液与传统浓度电解液的性能比较

Table 1 Performance comparison between high and low concentration electrolytes and traditional concentration electrolytes

锂盐浓度	相对于传统浓度电解液			
	电导率	黏度	成本	润湿性
高	低	高	高	低
低	低	低	低	高

#### 5 结论与展望

随着电解液中锂盐浓度的增加,锂盐溶剂化产物结构从

SSIP 变为 CIP,并进一步变为 AGG,同时,自由溶剂分子和平均溶剂化数逐渐减少。锂盐溶剂化产物结构是决定 Li<sup>+</sup>快速传输及 SEI 膜的稳定性的关键因素。锂盐浓度可通过改变锂盐溶剂化产物结构,提高锂离子电池 electrochemical 性能。

目前,锂盐浓度的研究集中于可以构建稳定 SEI 膜的高浓度电解液,并对带来的低电导率、低温下易产生沉淀和黏度高等缺点进行改性研究。

低锂盐浓度电解液相对于高浓度电解液具有低成本和低黏度等优势,可以通过调整电解液组分构建合理的锂盐溶剂化产物结构而得到应用,相关研究也需得到重视。

#### 参考文献:

- [1] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, *et al.* Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries [J]. *Nat Energy*, 2018, 3(4): 267-278.
- [2] 杨莉,李世友,雷丹,等. LiBF<sub>4</sub>/LiODFB 基电解液与电极材料相容性进展[J]. *电池*, 2019, 49(2): 150-153.
- [3] YAMADA Y, YAMADA A. Review-superconcentrated electrolytes for lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(14): A2 406-A2 423.
- [4] YAMADA Y, YAEGASHI M, ABE T, *et al.* A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(95): 11 194-11 196.
- [5] BARADAI O E, BENEVENTI D, ALLOIN F, *et al.* Microfibrillated cellulose based ink for eco-sustainable screen printed flexible electrodes in lithium ion batteries [J]. *J Mater Sci Technol*, 2016, 32(6): 566-572.
- [6] BORODIN O, HAN S D, DAUBERT J S, *et al.* Electrolyte solvation and ionic association [J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(4): A501-A510.
- [7] SEO D M, REININGER S, KUTCHER M, *et al.* Role of mixed solvation and ion pairing in the solution structure of lithium ion battery electrolytes [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(25): 14 038-14 046.
- [8] RAVIKUMAR B, MYNAM M, RAI B. Effect of salt concentration on properties of lithium ion battery electrolytes: amolecular dynamics study [J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(15): 8 173-8 181.
- [9] SONG H Y, JUNG M H, JEONG S K. Improving electrochemical performance at graphite negative electrodes in concentrated electrolyte solutions by addition of 1, 2-dichloroethane [J]. *Appl Sci*, 2019, 9(21): 4 647.
- [10] YAMADA Y. Developing new functionalities of superconcentrated electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry*, 2017, 85(9): 559-565.
- [11] KARAAL Ş, KÖSE H, AYDIN A O, *et al.* The effect of LiBF<sub>4</sub> concentration on the discharge and stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> half cell Li-ion batteries [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 38: 397-403.
- [12] TSUZUKI S, SHINODA W, MATSUGAMI M, *et al.* Structures of [Li(glyme)]<sup>+</sup> complexes and their interactions with anions in equimolar mixtures of glymes and Li[TFSA]: analysis by molecular dynamics simulations [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(1): 126-129.

- [13] 郑雪莹,丁远雷,贡娇娇,等. 电解液锂盐浓度对磷酸铁锂电化学性能的影响[J]. 电源技术,2017,41(4):512-516.
- [14] XIONG D J, HYNES T, DAHN J R. Dramatic effects of low salt concentrations on Li-ion cells containing EC-free electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(9): A2 089-A2 100.
- [15] MATSUMOTOK, NAKAHARA K, INOUE K, *et al.* Performance improvement of Li ion battery with non-flammable TMP mixed electrolyte by optimization of lithium salt concentration and SEI preformation technique on graphite anode [J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(5): A831-A834.
- [16] SEKI S, OHNO Y, MITA Y, *et al.* Imidazolium-based room-temperature ionic liquid for lithium secondary batteries: relationships between lithium salt concentration and battery performance characteristics [J]. ECS Electrochem Lett, 2012, 1(6): A77-A79.
- [17] XIE J D, PATRA J, RATH P C, *et al.* Highly concentrated carbonate electrolyte for Li-ion batteries with lithium metal and graphite anodes [J]. J Power Sources, 2020, 450: 227-237.
- [18] JEONG S K, KIM J H, JEONG Y T, *et al.* Correlations between electrolyte concentration and solid electrolyte interphase composition in electrodeposited lithium [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2016, 16(3): 3 049-3 053.
- [19] YANG S S, WANG S W, CHEN Z L, *et al.* Effect of LiFSI concentrations to form thickness-and modulus - controlled SEI layers on lithium metal anodes [J]. J Phys Chem C, 2018, 122(18): 9 825-9 834.
- [20] OHASHI T, OKAZAKI K I, FUKUNAGA T, *et al.* Lithium-ion transfer at cathode-electrolyte interface in diluted electrolytes using electrochemical impedance spectroscopy [J]. Chem Electro Chem, 2020, 7(7): 1 644-1 651.
- [21] DOI T, SHIMIZU Y, HASHINOKUCHI M, *et al.* LiBF<sub>4</sub>-based concentrated electrolyte solutions for suppression of electrolyte decomposition and rapid lithium-ion transfer at LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/electrolyte interface [J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(10): A2 211-A2 215.
- [22] RODRIGUEZ R, LOEFFLER K E, EDISON R A, *et al.* Effect of the electrolyte on the cycling efficiency of lithium-limited cells and their morphology studied through in situ optical imaging [J]. ACS Appl Energy Mater, 2018, 1(11): 5 830-5 835.
- [23] NIE M, ABRAHAM D P, SEO D M, *et al.* Role of solution structure in solid electrolyte interphase formation on graphite with LiPF<sub>6</sub> in propylene carbonate [J]. J Phys Chem C, 2013, 117(48): 25 381-25 389.
- [24] YAMADA Y, USUI K, CHIANG C H, *et al.* General observation of lithium intercalation into graphite in ethylene-carbonate-free superconcentrated electrolytes [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(14): 10 892-10 899.
- [25] KIM J H, JEONG S K. Interfacial reactions between graphite and propylene carbonate-based solution after pre-generating a solid electrolyte interface [J]. Mater Res Innovations, 2015, 19(sup1): S1-207-S1-209.
- [26] YOSHIDA K, NAKAMURA M, KAZUE Y, *et al.* Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme-lithium salt equimolar complexes [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(33): 13 121-13 129.
- [27] LU D P, TAO J H, YAN P F, *et al.* Formation of reversible solid electrolyte interface on graphite surface from concentrated electrolytes [J]. Nano Lett, 2017, 17(3): 1 602-1 609.

---

收稿日期:2020-09-30