

电解液组成对 LiFePO_4 电池低温性能的影响

赖静远¹, 邹 忠¹, 徐俊毅¹, 张治安¹, 赖延清^{1,2}, 李 劼^{1,2}, 刘 晋¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 先进电池材料教育部工程研究中心, 长沙 410083)

摘 要: 研究了低温($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下磷酸铁锂正极材料与电解液的相容性。采用不同溶剂组成的电解液与磷酸铁锂正极组装成 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池, 进行电化学测试。结果表明: 低温下电池界面阻抗是影响磷酸铁锂电池性能的关键因素; 随着界面阻抗的增大, $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的放电容量显著下降, 同时极化加重, 放电平台降低, 并且其界面阻抗的变化直接与电解液中线性酯和环状酯溶剂的比例相关。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 环状酯类溶剂含量(体积分数)为 33% 的电解液界面阻抗最小, 其组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池 0.1C 倍率下放电容量为 $113.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 是常温放电容量的 75%。

关键词: 低温电解液; 磷酸铁锂; 相容性; 电化学性能

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

Effect of electrolyte component on low-temperature performance of LiFePO_4 batteries

LAI Jing-yuan¹, ZOU Zhong¹, XU Jun-yi¹, ZHANG Zhi-an¹, LAI Yan-qing^{1,2}, LI Jie^{1,2}, LIU Jin¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Research Center of Advanced Battery Materials Engineering, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The compatibility of LiFePO_4 cathode with electrolyte at low temperature ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) was studied. Electrochemical analysis was employed to investigate a series of electrolytes with different compositions for the $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ half cells. The results show that the interface impedance at low temperature is the key factor affecting the performance of LiFePO_4 batteries. The discharging capacity of the $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cells significantly decreases, and the polarization and resistance increase due to an increase in the interface impedance between the electrode and electrolyte. In addition, the interface impedance change is directly related to the ratio of the linear and cyclic carbonate solvents. At $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, the electrolyte with 33% (volume fraction) cyclic carbonate has the lowest interface impedance. The discharging capacity of the corresponding $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ half cells is $113.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ and about 75% as that of the room temperature one.

Key words: low temperature electrolyte; LiFePO_4 cathode; compatibility; electrochemical performance

20 世纪 90 年代中期, 锂离子电池在航天航空和军事领域的应用对其低温性能提出了更高的要求。为了提高低温下锂离子电池的功率和比能量密度, 人们开始着手低温电解液的研究^[1-3], 针对的电池正极材料以 LiCoO_2 、 LiNiCoO_2 和 LiMn_2O_4 为主。1997 年

GOODENOUGH 的课题组^[4]报道了橄榄石结构的 LiFePO_4 材料的嵌脱锂特性后, 该材料很快成为了学术界和产业界的宠儿。与 LiCoO_2 等材料相比, LiFePO_4 具有安全性高、成本低和循环寿命长等优点, 而这正是动力电池领域重点关注的几个性能。然而, LiFePO_4

材料的低温性能差，与其相容性好的低温电解液仍需要进一步开发。

锂离子电池电解液是影响电池低温性能的关键因素。电解液由电解质锂盐、混合有机溶剂和添加剂组成。混合有机溶剂主要由各种环状和线性碳酸酯组成，其关键在于优化各溶剂含量来平衡其物理化学性质(熔点 t_m ，介电常数 ϵ ，黏度 μ 等)。其中，环状碳酸酯介电常数较高，在电解液中起解离锂盐的作用，但黏度较大；而线性碳酸酯介电常数较低，在电解液中起降低黏度的作用，可保证电解液低温下有较高的离子导电率。各种溶剂的物理化学性质如表 1 所列。

美国 JPL 实验室的 SMART 等^[5-6]一直认为改善低温电解液的关键在于优化混合溶剂的选择和配比，2010 年其最新的研究结果^[7-8]表明，电解液为 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}+\text{X}(1:3:1$ ，体积比)时，对于不同的 X， $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 电池在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下的容量能达到常温的 40%~70%。PC 作为一种环状酯类溶剂因其具有较低的熔点而成为低温下溶剂的重要选择，ZHANG 等^[9-10]在 2002 年就提出溶剂组成中含 PC 的电解液拥有更佳的低温性能，并在之后的一系列实验中^[11-12]延续了同样的溶剂选择。低温下，电解液流动性变差，容易结晶，同时离子间的静电相互作用产生的电泳力增大，锂离子的溶剂化和在电解液中的传输都变得困难，导致离子电导率急剧下降，使得低温下电池阻抗增大，限制了其电化学过程的进行。因此，提高电解液低温

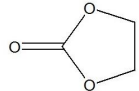
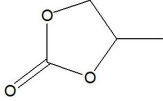
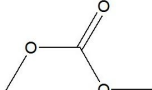
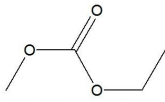
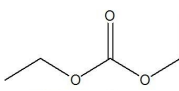
导电率也是提高电池低温性能的一个关键因素。以色列的 AURBACH 课题组^[13]测定了在 $-40\sim -60\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 5 种低温电解液(不同的溶剂组成和电解质盐)的电导率，并以此为关键标准之一选择合适的低温电解液。

随着国内电解液技术的不断提升，低温电解液方面的研究也成为国内的研究热点，并已经获得较多的科研成果^[14-16]。如北京理工大学的杨春巍等^[17]采用组分为 FEC+EC+PC+EMC 的电解液在 LiFePO_4 半电池体系下研究了其界面相容性。加入 FEC 后电解液常温电导率有所降低，但低温电导率明显增大， $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下 0.1C 放电可以得到 140 mA·h/g 的比容量。本课题组也已在低温电解液方面进行了诸多研究，发现通过控制环状碳酸酯的含量可以明显改善电解液的低温导电性，高电导率的电解液有利于低温下锂离子的传输，同时磷酸铁锂正极与电解液界面的传递阻抗对锂离子的脱嵌速率起重要影响，因此改善电解液与电极的界面相容性也是提高电池低温性能的关键^[18]。但是本课题组之前的报道主要是在 LiCoO_2 、 LiNiCoO_2 和 LiMn_2O_4 为正极的全电池体系下，而对于 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的研究并不多。

本文作者以已有的报道和公开的 LB315 电解液的成分为基础，通过控制电解液溶剂的组成，即调节电解液中线性酯和环状酯溶剂的比例，配制了 5 种离子电导率不同的电解液，并组装成 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池来研究电解液组成对电解液/ LiFePO_4 界面相容性的影响。

表 1 环状和线性碳酸酯类溶剂的化学结构和性质

Table 1 Chemical structure and property of cyclic carbonates and linear carbonates solvents at 25 °C (78th ed CRC manual)

Solvent	Abbreviation	Chemical structure	M_w	$t_b/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	ϵ	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{Pa}\cdot\text{s})$
Ethylene carbonate	EC		88.06	243.0	38.0	89.60*	1.321	1.850*
Propylene carbonate	PC		102.08	242.0	-48.8	64.92	1.200	2.530
Dimethyl carbonate	DMC		90.08	90.5	3.0	3.12	1.069	0.585
Ethyl methyl carbonate	EMC		104.11	107.5	-14.0	2.96	1.012	0.650
Diethyl carbonate	DEC		118.13	126.0	-43.0	2.82	0.975	0.748

* $t=-40\text{ }^\circ\text{C}$

结果表明, 环状酯类含量为 33% 的电解液(1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}(1:1:1$, 体积比))在常温和低温下均具有最高的离子导电率, 且在低温($-20\text{ }^\circ\text{C}$)下与电极的界面相容性最好, 电池阻抗及极化最低, 电池的低温电化学性能最佳, 是一款前景较好的低温基础电解液。

1 实验

1.1 不同溶剂组成电解液的配制及其电导率的测试

将有机溶剂碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)按一定比例配制成混合有机溶剂, 加入一定量的六氟磷酸锂(LiPF_6)配制成 5 种锂盐浓度为 1 mol/L 的电解液, 电解液溶剂组成如表 2 所列。溶剂及电解质盐纯度均达 99.9%, 其含水量 $\leq 20 \times 10^{-6}$, 由广州天赐高新材料科技有限公司提供。

表 2 实验配制电解液溶剂组成

Table 2 Solvent components of electrolytes

Sample No.	Solvent component	Volume ratio
A	EC+DMC+EMC	1:1:1
B	EC+PC+EMC	1:3:7
C	EC+PC+EMC	1:1:3
D	EC+DEC+DMC+EMC	1:1:1:3
E	EC+PC+DEC+EMC	10:1:2:7

采用自制电导池在 $-20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内对所配制的 5 种电解液进行交流阻抗测试, 计算电导率。电解液在测试温度下静置 2 h 后测试记录数据。

1.2 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的组装与电化学性能测试

实验用电池制作过程: 将烘干的磷酸铁锂(LiFePO_4)、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和导电炭黑按 8:1:1(质量比)混合, 添加适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂, 在玛瑙研钵中研磨成均匀的浆料, 涂覆在预处理后的铝箔上, 在真空干燥箱内 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤 10 h 后得到极片。通过取样器从极片上获取直径为 10 mm 的电极片, 在手套箱内, 以电极片为正极, 金属锂片为负极, 采用型号为 Celgard 2400 的隔膜将正负极隔开, 再注入预先配制的电解液, 组装成 CR 2025 型扣式半电池。

采用蓝电 CT2001A-5 V/1 mA 电池测试仪对所制备的电池样品进行充放电测试。恒流充放电测试前电

池在设定温度恒温 2 h, 低温测试在电池进行 6 次常温循环后进行, 常温放电容量曲线以第 6 次循环数据作图, 实验充放电倍率均为 0.1C, 电压范围为 2.5~4.2 V。采用 PASTAT2273 电化学综合测试系统对电池进行循环伏安和交流阻抗测试, 循环伏安测试扫描范围为 2.5~4.2 V, 扫描速率为 0.1 mV/s, 交流阻抗测试扫描频率范围为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ Hz, 交流信号振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 离子电导率

图 1 所示为不同溶剂组成的 5 种电解液在 $-20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的离子电导率。从图 1 可知, 在此温度区间内, 电解液 A、B、C、D、E 的电导率依次降低。电解液 A 的电导率最高, 在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下为 3.2 mS/cm。从溶剂组成的角度分析, 前 3 种电解液里环状碳酸酯的体积分数为 33%~40%, 此配比范围内电解液的介电常数、黏度、熔点等性质较均衡^[19], 因此低温性能较好。电解液 D 中 EC(环状碳酸酯)含量仅为 16.7%, 低温下对电解质盐的解离能力不够, 因此离子导电率较低。相反, EC 含量为 50% 的电解液 E 因 EC 黏度大且低温下易结晶, 其电导率也较差。综合来看, 环状碳酸酯含量为 30% 左右, 线性碳酸酯含量为 70% 左右时, 电解液低温离子电导率可保持一个较好的水平。

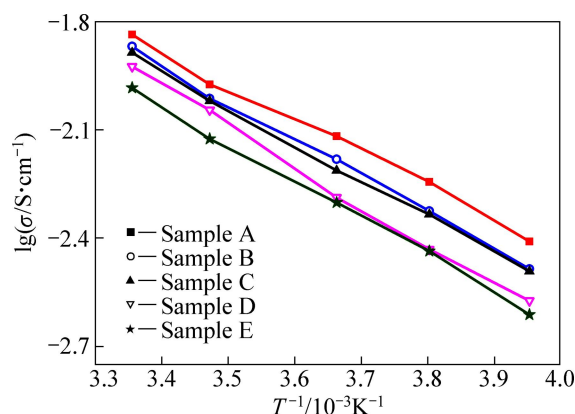


图 1 不同溶剂组成电解液电导率随温度的变化

Fig. 1 Conductivities of electrolytes with different components as function of temperature

2.2 循环伏安特性

图 2 所示为 5 种电解液所组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池在 25 和 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下的循环伏安测试结果。循环伏安曲线上的氧化峰和还原峰分别对应着 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原

对在电化学过程中的氧化还原历程。对比两个温度下的结果发现, 常温(25 °C)下各电解液组装的电池的循环伏安曲线都较为平滑(见图 2(a)), 而低温(-20 °C)下, 曲线波动性很大(见图 2(b))。这主要是低温下电解液与电极的界面接触性能不好导致的。同时, 温度降低后, 电解液的导锂能力、锂离子在电极/电解液界面的转移能力和电极中锂离子的扩散能力都下降明显, 使得反应速率下降, 曲线上氧化峰和还原峰也相应出现了一定程度的宽化。

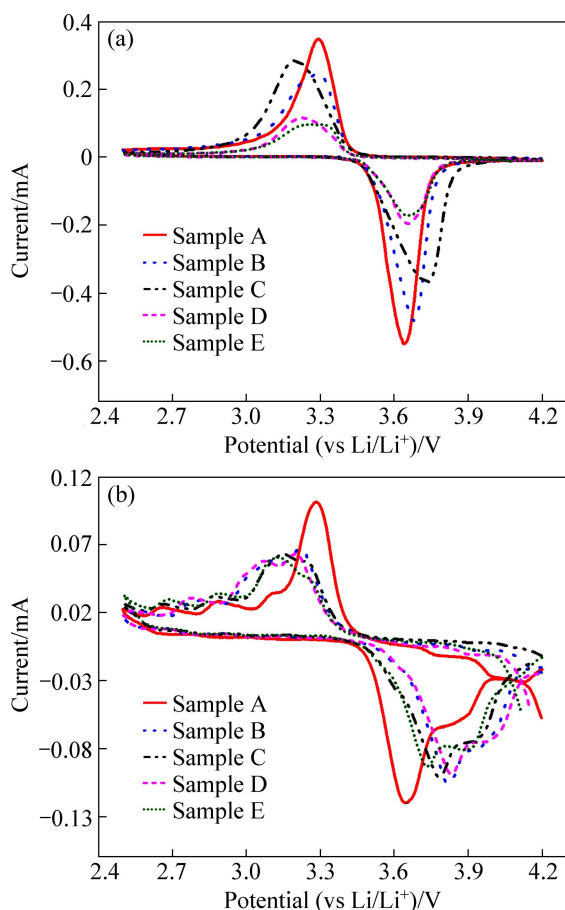


图 2 不同电解液制备的 LiFePO₄/Li 电池的循环伏安图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of LiFePO₄/Li cells with different electrolytes: (a) 25 °C; (b) -20 °C

电解液 A(EC+DMC+EMC(1:1:1, 体积比))在常温下和低温下均表现出了最佳的性能, 极化最小, 氧化还原可逆性也最好, 且低温下氧化峰及还原峰的位置与常温下相当, 这与后面所述其在-20 °C下仍能保持 113.9 mA·h/g 比容量的结果相对应, 主要是其相对于其他电解液较好的电极界面相容性及较高的电导率导致的。低温条件下, 电导率高(锂离子传递速度快)、黏度低(流动性好且与电极界面更好接触)的电解液能减小电池充放电过程引起的极化, 提高电极/电解液界

面锂离子转移速率。

而对于其他几个组成的电解液(B、C、D、E)则低温下极化较大, 使得氧化还原峰都发生严重宽化, 峰值电流也较小, 这说明电解液组分为电解液 A 时可以得到较好的低温效果。LIAO 等^[19]在 2008 年也曾做过类似的研究, 在不同温度下获得了 EC+DEC+DMC+EMC(1:1:1:3, 体积比)四元溶剂组成的电解液的循环伏安结果, 同样证明当温度低于-20 °C 时, 电池充放电的动力学行为将变得缓慢。

2.3 低温阻抗特性

通过交流阻抗法对充电后(脱锂态)5 种不同电解液所组装的 LiFePO₄/Li 半电池进行测试, 进一步分析低温下电池电化学过程受到抑制的原因, 其测试结果如图 3 所示。图 3 中高频区的半圆对应于 LiFePO₄/电解液界面的电荷传递过程, 低频区的直线对应于 Li⁺在 LiFePO₄ 正极内部的扩散过程, 而高频区半圆的起始点则标志着电池本体电阻的大小。常温(25 °C)下, 不同电解液的电池各部分阻抗均没有很大差异, 电解

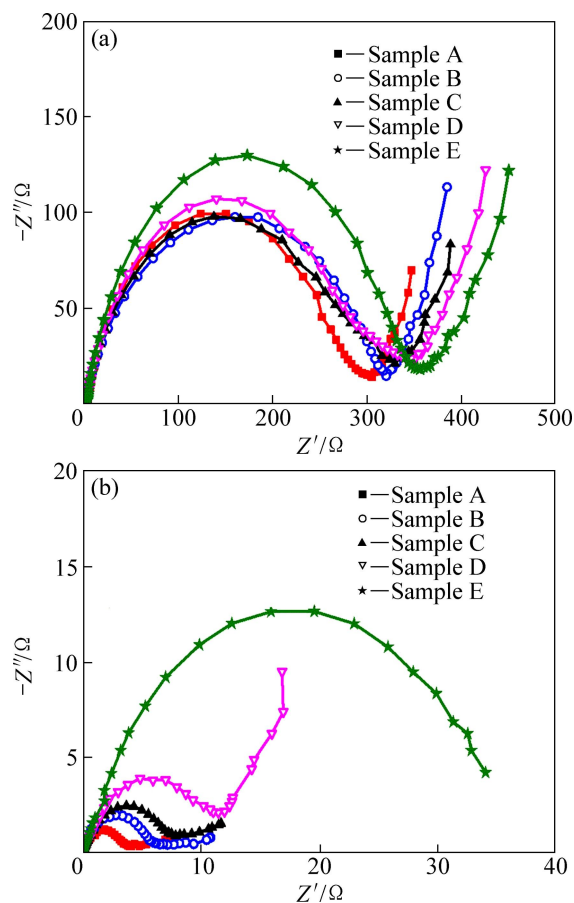


图 3 不同电解液制备的 LiFePO₄/Li 电池的交流阻抗谱曲线

Fig. 3 Alternating current impedance curves of LiFePO₄/Li cells with different electrolytes: (a) 25 °C; (b) -20 °C

液 A 至电解液 E 呈现与电导率相符的变化趋势和变化幅度。低温($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 电池阻抗则随着电解液的不同变化明显。电解液成分由电解液 A 演变至电解液 E 时, 电池阻抗不断增大, 且增大幅度较大, 电解液 B、C、D、E 的界面阻抗值分别达到电解液 A 的 1.7、2.2、3.0、9.2 倍。但其本体阻抗则相差不大, 变化幅度与常温时相似, 说明在温度降低时, 电解液的本体阻抗变化只占电池阻抗增大的极小部分, 由溶剂黏度增大带来的界面相容性变差才是电池阻抗增大的主要原因。调节电解液的溶剂组成可以减缓黏度的增大。比较 5 种电解液的成分及阻抗可以发现, 环状碳酸酯含量范围为 33%~40% 的电解液(即电解液 A、B、C)组装的半电池界面阻抗较小, 具有较好的电化学性能。

比较图 1 和图 3(b)可知, 电解液 B 和 C 的电导率及在常温下的电池阻抗均比较接近, 在低温下电解液 B 的电池阻抗则比电解液 C 小很多, 说明提高熔点较低的环状碳酸酯 PC 组分含量确实可以在一定程度上改善电极与电解液的低温相容性, 提高电池的低温性能。电解液 E 组装的半电池在低温下的界面阻抗非常大。这可能是因为其高熔点的 EC 组分含量较高(体积比 50%), 在低温下 EC 易部分析出。而将电解液 D 与 A、B、C 的测试结果比较则发现, 环状碳酸酯含量过低时, 电池在常温及低温下的阻抗也比较大。这主要是由于环状碳酸酯电离常数较高, 在电解液中起解离锂盐的作用, 其含量过低时锂盐不能得到有效解离。

2.4 低温放电性能

图 4 所示为 5 种电解液组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 0.1C 倍率的放电曲线。如图 4(a) 所示, 在常温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 5 种电解液的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的放电曲线并没有很大差异, 放电容量均在 $150.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, 平台电压均在 3.40 V 左右。而在低温($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下(见图 4(b)), 5 种电解液组装的半电池的充放电性能差异较大; 随着电解液组分由电解液 A 演变至电解质 E, 其放电比容量不断下降, 放电平台也由 3.3 V 下降至 3.1 V 。结合图 3(b)中 5 种电解液电池的阻抗和图 4(b)中的低温充放电结果可知, 电池界面阻抗和电池的放电容量间存在着一定的耦合关系。随着电池 A、B、C、D、E 界面阻抗依次增大, 其组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的放电容量也依次降低。电池界面最小的电解液 A 组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池在低温($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的放电容量为 $113.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 是其在常温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的放电容量的 75% 左右, 其平台电压为 3.37 V , 与在室温下的结果相近。而电池界面电阻最高的电解液 E 组装的半电池的低温放电容量仅为 $88.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 且极化较严

重。可见, 温度降低带来的电池界面阻抗增大是限制电极容量发挥的一个重要因素。相比之下, 电池本体阻抗的变化则影响较小。与常温相比, 低温下电解液的黏度增大, 离子电导率降低, 电解液内阻和电化学反应界面阻抗增大, 使得欧姆极化、浓差极化和电化学极化均增大, 限制了锂离子的迁移和脱嵌。

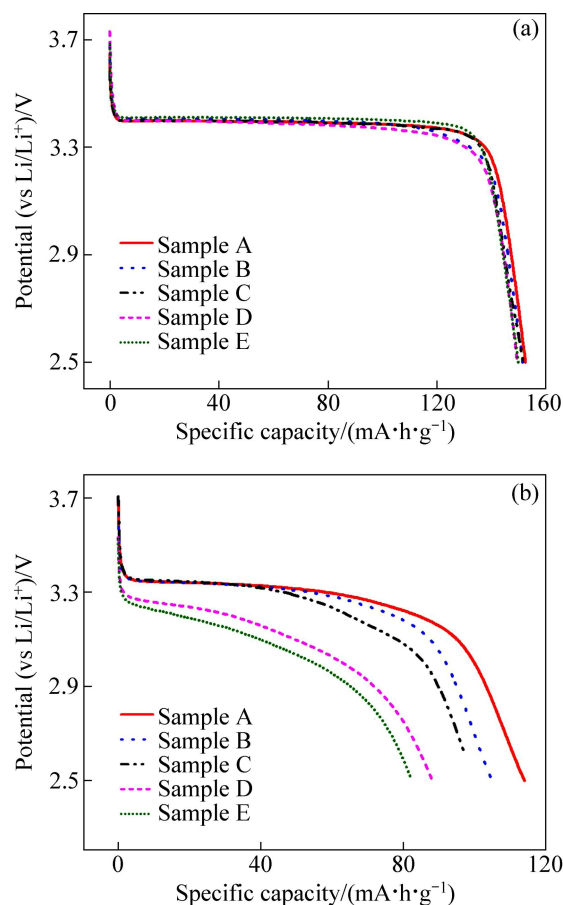


图 4 不同电解液制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ cells with different electrolytes: (a) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

采用黏度较低的电解液有利于提高电池的低温电化学性能。比较电导率相近的两种电解液 B、C 组装的电池的低温放电结果发现, 前者有明显较高的放电比容量, 是由于电解液 B 中 PC 含量较高, 黏度较低, 使得电解液与电极的界面相容性更高。此结果与 ZHANG 等^[9]提出的 PC 可以改善低温电解液的性能的观点一致。

3 结论

1) 低温($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)下电池的电化学行为明显受到抑

制, 循环伏安和交流阻抗的测试结果证实, 在低温下 LiFePO_4 /电解液界面的电荷传递过程是限制 LiFePO_4 电池低温性能的主要因素。

2) 电解液成分是电极/电解液界面阻抗的决定因素。提高线性碳酸酯的含量有利于降低电解液低温黏度, 改善电解液对电极的浸润性能, 降低电池低温界面阻抗。但线性碳酸酯含量过高时, 电解液解离锂盐的能力也会降低, 使得电池整体阻抗增大。

3) 电解液中环状酯类含量为 33%~40%时, 所组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池在低温下具有较小的界面阻抗。在电解液中添加黏度较低的环状碳酸酯溶剂 PC, 有助于降低电解液的低温黏度, 降低电池的低温界面阻抗, 提高电池的低温放电比容量。

4) 组成为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (1:1:1, 体积比) 电解液具有最佳的低温电导率 (3.2 mS/cm) 及最低的电极/电解液界面阻抗, 由其组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池在低温 (-20°C) 下的极化程度最低, 放电平台平稳, 可以获得 113.9 mA·h/g 的放电比容量, 处于现有基础电解液中的较高水平, 具有较好的应用前景。以此款电解液为基础, 加入添加剂后可以进一步提高电池的低温性能。

REFERENCES

- [1] SMART M C, RATNAKUMAR B V, SURAMPUDI S. Electrolytes for low-temperature lithium batteries based on ternary mixtures of aliphatic carbonates[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 486–492.
- [2] HUANG C K, SAKAMOTO J S, WOLFENSTINE J, SURAMPUDI S. The limits of low-temperature performances of Li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(8): 2893–2896.
- [3] SHIAO H C, CHUA D, LIN H P, SLANE S, SALOMON M. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 87(1/2): 167–173.
- [4] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [5] SMART M C, RATNAKUMAR B V, WHITCANACK L D, CHIN K B, SURAMPUDI S, CROFT H, TICE D, STANIEWICZ R. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 115(4): 349–358.
- [6] SMART M C, BUGGA R V, WHITCANACK L, SMITH K, SANTEE S, PUGLIA F, GITZENDANNER R. Performance demonstration of MCMB- $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ cells containing electrolytes designed for wide operating temperature range[J]. *ECS Transactions*, 2010, 25(36): 273–282.
- [7] SMART M C, RATNAKUMAR B V, CHIN K B, WHITCANACK L D. Lithium-ion electrolytes containing ester cosolvents for improved low temperature performance[J]. *Journal of the Electrochemical Society A*, 2010, 157(12): 1361–1374.
- [8] SMART M C, RATNAKUMAR B V, AMINE K. Improved wide operating temperature range of MCMB- $\text{Li}_{1+x}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ cells with methyl butyrate-based electrolytes[C]// 218th Meeting of the Electrochemical Society. Las Vegas, Nevada, 2010.
- [9] ZHANG S S, XU K, ALLEN J L, JOW T R. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1): 216–221.
- [10] 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.
- [11] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiPF_6 -PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 629–633.
- [12] ZHANG S S, XU K, JOW T R. An improved electrolyte for the LiFePO_4 cathode working in a wide temperature range[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 702–707.
- [13] YAAKOV D, GOFER Y, AURBACH D, HALALAY ION C. On the study of electrolyte solutions for Li-ion batteries that can work over a wide temperature range[J]. *Journal of the Electrochemical Society A*, 2010, 157(12): 1383–1391.
- [14] 周宏明, 刘芙蓉, 李 荐, 方珍奇, 李艳芬. LiODFB 电解液的高低温性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2013, 44(6): 2230–2236.
- [15] ZHOU Hong-ming, LIU Fu-rong, LI Jian, FANG Zhen-qi, LI Yan-fen. High and low temperature performance of LiODFB electrolyte[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2013, 44(6): 2230–2236.
- [15] 李艳红, 卢 海, 赵中伟, 郝 新, 张治安. 添加剂四氟硼酸四乙基铵对石墨负极界面性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1223–1228.
- LI Yan-hong, LU Hai, ZHAO Zhong-wei, HAO Xin, ZHANG Zhi-an. Effect of Et_4NBF_4 as additive on interface performance of graphite electrode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1223–1228.

- [16] 秦银平, 庄全超, 史月丽, 江 利, 孙 智, 孙世刚. 锂离子电池电极界面特性研究方法[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 390–400.
- QIN Yin-ping, ZHUANG Quan-chao, SHI Yue-li, JIANG Li, SUN Zhi, SUN Shi-gang. Methods on investigating properties of electrode/electrolyte interfaces in lithium-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(2/3): 390–400.
- [17] 杨春巍, 吴 锋, 吴伯荣, 任永欢, 妖经文. 含 FEC 电解液的锂离子电池低温性能研究[J]. 电化学, 2011, 17(1): 63–66.
- YANG Chun-wei, WU Feng, WU Bo-rong, REN Yong-huan, YAO Jing-wen. Low-temperature performance of Li-ion battery with fluorethylene carbonate electrolyte[J]. Electrochemistry, 2011, 17(1): 63–66.
- [18] LI Jie, YUAN Chang-fu, GUO Zhi-hong, ZHANG Zhi-an, LAI Yan-qing, LIU Jin. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ and graphite/Li half cells[J]. Electrochimica Acta, 2012, 59(1): 69–74.
- [19] LIAO Xiao-zhen, MA Zi-feng, GONG Qiang, HE Yu-shi, PEI Li, ZENG Ling-jie. Low-temperature performance of LiFePO_4/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(5): 691–694.
- (编辑 何学锋)