

LILIZI DIANCHI  
RONGJI YU RONGZHI

# 锂离子电池 溶剂与溶质

徐艳辉 耿海龙 李德成 编著



化学工业出版社

# 锂离子电池 溶剂与溶质

徐艳辉 耿海龙 李德成



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍锂离子电池中各种液态溶剂和溶质（即锂盐），各种功能添加剂，无机以及固体锂离子导体。每一部分内容的结构是先介绍历史，再介绍应用到锂离子电池体系时的要求，然后介绍各种候选材料或物质，大部分以结构示意图形式给出，有时会给出作者的评价意见，最后给出了研究测试方法。

本书可作为高等学校电化学反应工程、电化学、应用电化学、材料化学、新能源材料与器件等相关专业本科生、研究生的教学参考书，也可供相关科研人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池溶剂与溶质/徐艳辉，耿海龙，李德成编  
著. —北京：化学工业出版社，2018.3  
ISBN 978-7-122-31521-2

I. ①锂… II. ①徐…②耿…③李… III. ①锂电池-溶剂 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 028016 号

---

责任编辑：李玉晖

文字编辑：林 丹

责任校对：王 静

装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 13½ 字数 219 千字 2018 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：68.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2018—10

# 前言

## FOREWORD

锂离子电池，广义涵义包括锂离子电池、可充锂电池和锂原电池，指一切以锂离子作为活性粒子（或者说电荷载子）的常温化学电源；狭义涵义指正极和负极都使用嵌入材料作为活性电极材料的锂电池。不论指代范围如何，锂离子电池都已经成为目前最主要的化学电源体系。

本书主要介绍锂离子电池体系中的各种液态溶剂、溶质、电解液添加剂以及无机、有机固体电解质。在《锂离子电池活性电极材料》一书中详细介绍了各种锂离子电池活性电极材料，这里不再陈述。需要强调的是，电解液与电极材料并不是相互孤立的，二者之间相互影响，这种相互影响在锂离子电池体系中尤为明显。

本书编著者之一徐艳辉，浙江大学材料系博士毕业，从本科开始一直从事电化学方面学习和研究工作，曾任日本东北大学板谷实验室 COE 研究员、德国 Hamburg University of Applied Sciences 机械系洪堡学者、德国柏林 Fritz-Haber 研究所博士后、德国杜塞尔多夫钢铁研究所博士后，回国后在苏州大学从事电化学方面的教学和锂离子电池方面的科研工作。主要著作有：参编《能源电化学》（陆天虹主编），化学工业出版社，2014 年出版；主编《电极过程动力学：基础、技术与应用》，化学工业出版社，2015 年出版；主编《锂离子电池活性电极材料》，化学工业

出版社，2016 年出版。

本书编著者之一耿海龙，电化学反应工程专业硕士毕业，是山东齐星新材料科技有限公司总经理。主要从事锂离子电池正极材料的研究与产业化工作，积累了大量实际经验。

本书编著者之一李德成，日本国立佐贺大学工学部博士毕业，曾任神奈川大学高技术研究中心博士后、日本索尼公司能源事业本部第三研发部项目经理、日本神奈川大学工学研究所研究员，2009 年回苏州大学工作，长期从事能源材料研发工作。

感谢山东齐星新材料科技有限公司王振伟和赵立平，苏州大学杨瑞枝老师，湖州创亚动力电池材料有限公司董事长胡博和王双才，研究生盛锁江、陈桂敏、蔡陈楠、陈亦新，苏州科技大学姚金雷老师颇有意义的讨论。

本书配以大量图、表，使学生、科研工作者更加容易理解锂离子导体研究现状。

本书分为 4 章，第 1 章介绍液态电解液体系（溶剂和溶质），第 2 章介绍液态电解液添加剂，第 3 章介绍固体聚合物电解质，第 4 章介绍无机固体电解质。第 1、2 章由徐艳辉完成，第 3 章由徐艳辉、耿海龙完成，第 4 章主要由徐艳辉、李德成完成。徐艳辉负责全书的最后校订。

本书写作得到苏州纳米科技协同创新中心的部分支持。

本书写作得到山东齐星新材料科技有限公司、湖州创亚动力电池材料有限公司的全力支持。

在此一并致谢。

编著者

2018 年 2 月于苏州大学

# 目 录

# CONTENTS

## 第 1 章 液态电解液 001

|     |                     |     |
|-----|---------------------|-----|
| 1.1 | 概述 .....            | 007 |
| 1.2 | 潜在锂盐简介 .....        | 013 |
| 1.3 | 溶剂简介 .....          | 038 |
| 1.4 | 液态电解液 .....         | 058 |
| 1.5 | 离子液体 .....          | 066 |
| 1.6 | 溶剂和溶质电化学窗口的确定 ..... | 072 |

## 第 2 章 添加剂 075

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 2.1   | 阻燃添加剂 .....           | 078 |
| 2.2   | SEI 成膜添加剂 .....       | 087 |
| 2.2.1 | 还原反应型阳极成膜添加剂 .....    | 096 |
| 2.2.2 | 还原聚合型阳极成膜添加剂 .....    | 099 |
| 2.2.3 | SEI 形貌修饰剂 .....       | 101 |
| 2.2.4 | 吸附类阳极成膜添加剂 .....      | 101 |
| 2.2.5 | 其他成膜添加剂 .....         | 102 |
| 2.3   | Si 负极 SEI 形成添加剂 ..... | 107 |
| 2.4   | Al 腐蚀保护剂 .....        | 107 |
| 2.5   | 加湿剂、降低黏度剂 .....       | 108 |
| 2.6   | Li 沉积改进剂 .....        | 109 |
| 2.7   | 溶剂化增强剂 .....          | 110 |

2.8 多功能添加剂 ..... 111

2.9 阴极保护剂 ..... 112

    2.9.1 过充保护剂 ..... 115

    2.9.2 断路添加剂 ..... 117

    2.9.3 氧化还原穿梭剂 ..... 120

2.10 高电压电解液 ..... 128

2.11 氟化处理 ..... 129

**第 3 章 固体聚合物电解质 135**

3.1 简述 ..... 139

3.2 PEO ..... 149

3.3 聚电解质 ..... 155

3.4 其他 ..... 158

3.5 混合导电高聚物 ..... 162

**第 4 章 无机固体电解质 165**

4.1 机理简述 ..... 167

4.2 常见无机固体锂离子导体简述 ..... 171

    4.2.1 钙钛矿型 ..... 171

    4.2.2 Nasicon 和 Lisicon 型锂离子导体 ..... 172

    4.2.3 Thio-LISICON 类 ..... 174

    4.2.4 Garnet 结构玻璃 ..... 178

4.3 其他一些结论 ..... 192

4.4 无机固体电解质的研究方法 ..... 195

**参考文献 197**

# 第1章 >>>

## 液态电解液



锂离子电池体系中，位于正负极之间承担锂离子传输的部分，对于液态的组分习惯上就叫电解液，对于固态的组分习惯上叫电解质，本文作者认为也许可以统一称为离子导体。溶剂、溶质、溶液、电解质的概念，严格讲，溶剂是指可以溶解固体、气体或者液体溶质的液体、固体或者气体，这属于广义的定义；溶质是指溶解在溶剂中的物质，可以是气体、固体或者液体。溶液是由溶剂和溶质混合而成的，可以是固体、液体或者气体。电解质是比较特殊的溶质，是溶解后能够离解出正离子和负离子的溶质。电解液是指通电后可以导离子的物质，可以是固态、液态或者气态。很多情况下并不严格区别这几个概念。

本书中有时区分电解液和电解质，有时不明确区分，主要是为了叙述和理解上的方便。理想电解液（当然也包括固态电解质）的特征应当是：相稳定窗口大；不蒸发、不结晶；不析出第二相（主要针对固态电解质而言，对于液态电解液而言通常是指低温下锂盐析出，对于聚合物电解质而言一般是指结晶相）；不可燃；电化学稳定窗口宽；环保无毒；资源丰富；对电池组件不具有腐蚀性；对隔膜和碳负极等非极性电池组件的浸润性要好。

理想的溶剂（溶剂，主要针对液态电解液而言；对于固态锂离子导体，广义上固体骨架也可以看成溶剂）应当具有的特征包括：高介电常数，以保证溶解大量锂盐，保证低的离子导电电阻；低黏度，也就是流动性要好；与电池所有组件兼容。电池内部有些相/组件之间是不能直接接触的，只有离子导电相（电解液/电解质）与构成电池的所有组件/相相互接触（这一点体现了电解液的重要性）。还要求低熔点、高沸点，即液态温度范围大；无毒、低成本、高燃点。

要溶解大量的锂盐，必须满足的前提是溶剂中含有极性比较强的官能团，一般以 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $S=O$ 和醚类官能团 $-O-$ 为主；质子类溶剂最大的电化学窗口在 2.0V 范围，对于锂电体系只能选择非质子类溶剂。对于高溶解性的要求，在要求锂盐离解能力要强的同时还要求溶剂的极性要高，即所谓的相似相容特征。

对于溶质的要求，理想的情况下包括：在尽可能高的浓度下可完全解离；锂离子淌度高；阴离子抗氧化能力高，也就是阴离子的氧化电位尽可能的高，这决定了锂盐的电化学稳定窗口的上限（锂盐的电化学窗口下限，原则上是由锂离子决定的，但是很多情况下也和阴离子有关）；阴离子与溶剂、所有的电池组件兼容，例如，不腐蚀正负极集流体、不与溶剂

分子发生（例如聚合反应、催化反应）反应。

锂盐，如果表示为  $\text{LiMO}_x$ ，决定电化学窗口上限的反应类似为



决定电化学窗口下限的反应，近似表示为



具体反应要视阴离子类型，比如还原反应未必产物就是单质，也可能低价态化合物。

在锂离子电池的历史中，其电解液组成也有时代性，1991 年以前使用 PC（又称丙二醇碳酸酯、碳酸丙烯酯，propylene carbonate，分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ）和 DEC（二乙基碳酸酯、碳酸二乙酯，diethyl carbonate， $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ ），1992 年引入 EC（碳酸乙烯酯，ethylene carbonate， $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ）和  $\gamma$ -BL（ $\gamma$ -丁内酯，1,4-丁内酯，4-羟基丁酸内酯，1,4-butyrolactone，gamma-butyrolactone， $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ），1993 年出现 MEC（即 EMC，碳酸甲乙酯、碳酸乙基甲酯、羧酸乙基甲酯、碳酸甲乙酯，ethyl methyl carbonate， $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ）、MP（丙酸甲酯，methyl propionate， $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）、DMC（碳酸二甲酯，碳酸甲酯，碳酸乙烷，dimethyl carbonate， $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ），此后几乎保持不变，直到 2000 年氟代苯类溶剂（fluorobenzene）被引入锂离子电池电解液中，后来在 2005 年 FEC（氟化碳酸乙烯酯）又被引入，在对高性能锂电池的追求下，氟化学重要性日渐突出，用 F 取代 H 可以增强溶剂的热稳定性、拓展电化学窗口。

与碳酸酯溶剂配对的溶质，首选是六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ），与  $\gamma$ -BL 溶剂配对的溶质首选是四氟硼酸锂（ $\text{LiBF}_4$ ）。1994 年，高纯度六氟磷酸锂制备技术得到突破；1992~1997 年间 18650 电池的容量每年增长 10%，在 1997 年出现增长瓶颈，当时主要原因是石墨与电解液兼容性不好，表面 SEI 的不断增长加厚导致高电阻层形成，此时，先前研发的高纯度六氟磷酸锂技术得以发挥，与电解液中针对碳负极添加剂研发取得的技术进步一起，促进了电池容量的进一步提高。

新型锂盐不断出现，它们以主盐或者以添加剂形式用到电解液中，改进电解液综合性能。1986 年，Hydro-Quebec 制备了含氮的酰亚胺类（imide）阴离子锂盐，如双三氟甲烷磺酰亚胺锂 [lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide]，结构如图 1-1(a)所示，它在大约 2000 年时正式应用到锂电池中，同时获得实际应用的还有双五氟乙烷磺酰亚胺锂

LiBETI [lithium bis (pentafluoroethanesulfonyl) imide], 如图 1-1(b) 所示。

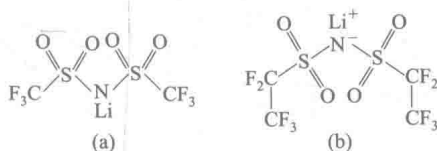


图 1-1 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (a) 及双五氟乙烷磺酰亚胺锂 (b) 结构示意图

1993 年, 发现了含有芳香环官能团的有机硼酸锂, 典型的包括 LiBBB {lithium bis [1,2-benzenediolate (2)-O, O'] borate}, 见图 1-2 (a); 1996 年报道了含有芳香官能团的有机硼酸锂 lithium bis (2,3-naphthalenediolato) borate [图 1-2(b)] 和 lithium bis [3-fluoro-1,2-benzenediolate (2-)-O, O'] borate [图 1-2(c)]。

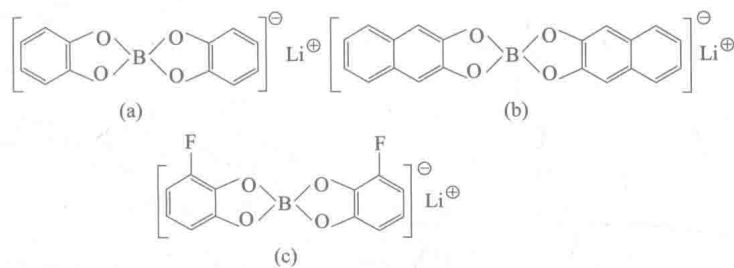


图 1-2 三种含硼锂盐结构示意图

1998 年报道了二草酸根硼酸锂 [lithium bis (oxalato) borate] 系, 如图 1-3(a) 所示。

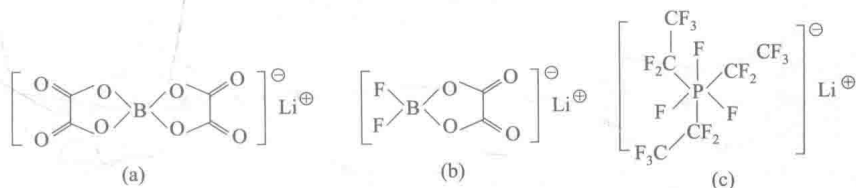


图 1-3 二草酸根硼酸锂(a)、二氟(草酸)硼酸锂(b)和三(五氟乙基)三氟磷酸锂(c)结构示意图

2000 年报道了含有草酸官能团 (oxalic acid) 的有机锂硼酸盐, 典型的是二氟(草酸)硼酸锂 [lithium difluoro (oxalato) borate], 见图 1-3 (b)。2004 年报道了多卤代硼酸锂类锂盐 (polyhalogenated lithium borates), 如十二氟十二硼化二锂 (dilithium dodecafluorododecaborate,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ )。1996 年报道的含有氟化烷基官能团的氟磷酸锂类 (lithium

fluorophosphate), 如三(五氟乙基)三氟磷酸锂 [lithium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate], 见图 1-3(c)。

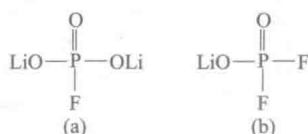


图 1-4  $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$  和  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$  结构示意图

氟代磷酸锂 (lithium fluorophosphate,  $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ ) [图 1-4(a)] 和二氟代磷酸锂 (lithium difluorophosphate,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ) [图 1-4(b)] 可作为添加剂使用。含草酸结构的锂盐, 如四氟(草酸)磷酸锂 [lithium tetrafluoro (oxalato) phosphate, 图 1-5(a)] 和二氟二草酸根磷酸锂 [lithium difluorobis (oxalato) phosphate, 图 1-5(b)] 也相继出现。

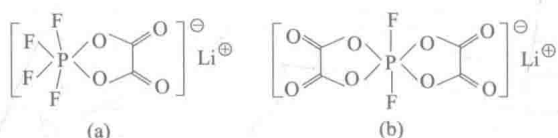


图 1-5 四氟(草酸)磷酸锂(a)和二氟二草酸根磷酸锂(b)结构示意图

锂盐的重要性体现在多个方面, 而不仅仅是决定电导率因素, 尤其是添加剂研究。例如对于 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  全电池, 添加二氟(草酸)硼酸锂 LiDFOB [lithium difluoro (oxalato) borate] 锂盐可以明显改进循环稳定性, 如图 1-6 所示。MCMB 为中间相碳微球。

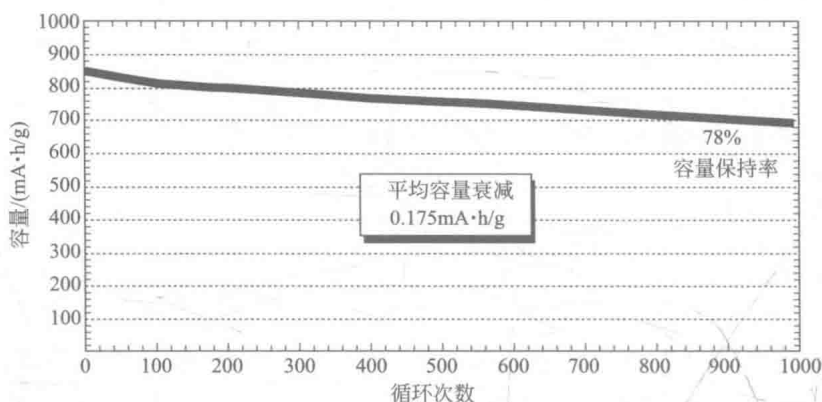


图 1-6 18650 型 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$

全电池在 55°C 1C 倍率时的循环稳定性

电解液为 1.2mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$  (质量比 3:7) +2.0% (质量分数)

LiDFOB, 3.0~4.1V 循环

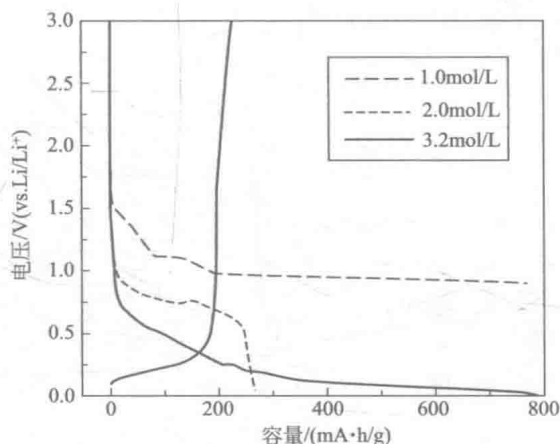


图 1-7 天然石墨在不同浓度的 LiTFSI/DMSO 电解液中的脱嵌锂行为  
盐浓度: 1.0mol/L, 2.0mol/L 和 3.2mol/L

图 1-7 为 DMSO (dimethyl sulfoxide) 基电解液中石墨嵌入锂离子的行为, 锂盐为 LiTFSI [双三氟甲烷磺酰亚胺锂、三氟甲磺酰亚胺锂, lithium bis (trifluoromethanesulfon) imide]。当盐浓度增大后, 锂离子的嵌入才变得可逆。推测认为, 可能是溶剂化程度的影响, 浓度增大后, 溶剂化程度降低。

## 1.1 概述 >>>

图 1-8 显示, 在 2005 年 18650 电池容量达到  $2.55\text{A} \cdot \text{h}$ , 与 1992 年相比容量提高了三倍, 目前达到  $3.0\text{A} \cdot \text{h}$  以上, 技术进步原因包括电池设计、正负极性能的不断改进, 不过主要原因是电解液的改进。最初的电池负极是石油焦或者硬碳, 它们的容量为  $150 \sim 200\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 后来由于新型电解液的开发允许采用低结晶度的石墨, 其容量提高到  $250 \sim 280\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 再后来当成功开发与石墨材料兼容的电解液以后, 开始采用高性能合成石墨作为负极, 其容量达到  $320 \sim 360\text{mA} \cdot \text{h/g}$ , 电池充电电压也从  $4.1\text{V}$  提高到了  $4.4\text{V}$ 。这里可以看出电解液的重要性。

锂离子电池的电解液分成液态和固态两种 (胶体电解液基本上也属于固态)。对于固态和胶体电解液, 习惯上称为胶体电解质或者固态电解质, 严格讲称为胶体电解液和固态电解液更为合理, 因为这种体系也包含溶剂

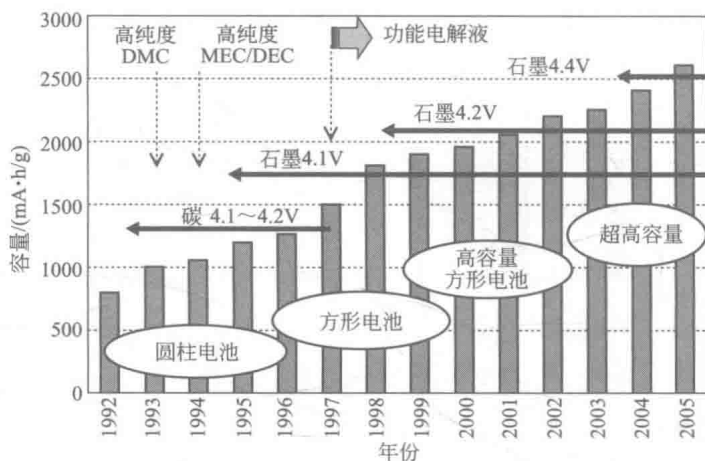


图 1-8 基于负极性能改进和充电电压提高, 18650 电池容量

和溶质, 只是溶剂呈固态而已, 不过, “固态电解液”的说法看起来有点奇怪。固态电解质的性质与液态的相差较大, 这类材料的开发思路与通常的液态电解液完全不同, 基本不能借鉴液态电解液的经验; 胶体电解质, 经常也被称为高分子电解质, 与液态的性质比较接近, 这类电解质的开发可以遵循、借鉴液态电解液的开发经验与思路。

锂离子电池对(液态)电解液的要求如下。

① 熔点低, 沸点高。这主要是针对溶剂而言的, 目前对锂离子电池的性能要求越来越高, 使用温度下限到  $-40^{\circ}\text{C}$  甚至更低, 温度上限到  $60^{\circ}\text{C}$  甚至  $80^{\circ}\text{C}$ 。锂离子电池正极基本组成为  $\text{LiM}_x\text{X}_y$ , 其中  $\text{M}$  为一种或者数种过渡金属,  $\text{X}$  为  $\text{O}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{S}$  等元素, 以  $\text{O}$  为主, 负极以碳材料为主, 各种添加成分包括导电碳、黏结剂, 外加集流体、外壳等, 所有这些组分中决定电池使用温度的最主要限制因素就是电解液, 要保证电解液在使用温度范围内一直是液态。不过, 有机溶剂液态温度范围的上限与下限通常都是同步变化的, 沸点高的一般熔点也高, 熔点低的一般沸点也低。关于溶剂温度范围, 一般, 高沸点对应高极性、高黏度、高冰点, 而低的冰点对应高挥发、低沸点, 宽的液态温度范围只能通过各种溶剂的混溶实现。一般讲, 溶剂的极性越强, 挥发性就越弱, 熔沸点越高, 溶解锂盐的能力越强。

② 高离子导电性, 低电子导电性。在整个使用温度范围, 不仅要保持液态, 而且还要具有高的离子导电性, 同时, 电子导电性必须尽可能小。高的离子导电性可以赋予电池大倍率能力, 降低工作条件下的欧姆极

化；低的电子导电性则是（电化学因素引起的）低自放电速度、高荷电保持能力的保证。为了达到每平方厘米数毫安的输出，电解质导电率不应小于  $1\text{mS/cm}$ 。

③ 大的锂离子迁移数。电解液的导电能力是由锂离子和对应的负离子二者的移动共同完成的，液相中的锂离子要参与电化学反应，从一个电极中脱出来经过液相传输到对电极并嵌入到活性材料中或者是从活性材料中脱出来进入液相并传输到另一个电极并嵌入到活性材料中，因此在液相中存在着锂离子的浓度梯度，如果锂离子迁移数很小，那么液相中会形成明显的锂离子的浓度梯度，相应的浓差极化会增大，影响电池的电化学性能。大的锂离子迁移数可降低浓差极化，提高功率输出。对于通常的液态电解液体系，锂离子的迁移数在  $0.2\sim 0.45$  之间，这是因为锂离子尺寸远小于其对离子的尺寸，导致锂离子的溶剂化程度远大于其对离子，EC、PC 中与每个锂离子运动的有机溶剂的分子个数在  $1.5\sim 2.0$  左右，而对离子的接近 0。凝胶电解质的机械性能普遍不如纯 SPE（固体聚合物电解质），它引入大量增塑剂和溶剂到聚合物基体中，很多聚合物电解质的锂离子迁移数小于 0.5，这与锂离子被聚合物的官能团所捕获有关。原则上，聚电解质具有接近 1 的锂离子迁移数，不过，这类材料难加工，柔性不足，室温导电率小于  $10^{-6}\text{S/cm}$ 。

④ 化学窗口要大。化学窗口决定了电解液与电池内部所有组件的兼容性，当然，这个问题是两方面的，例如，可以要求电解液与正极的黏结剂兼容，反过来也可以要求黏结剂和电解液兼容，前者是针对特定的黏结剂开发匹配的电解液，后者是针对特定的电解液开发黏结剂。锂离子电池内部，只有电解液是与所有的组件/相相接触的，包括正极活性材料、负极活性材料、正负极的导电剂、正负极的黏结剂、正负极的集流体、隔膜、电池壳、安全阀等，这点反映了电解液的重要性（事实上，锂离子电池体系中，电解液是最重要的，它是锂离子电池性能的决定因素，只有电解液确定了，才能再考虑锂离子电池的其他组分/相），电解液必须与上述所有成分/相兼容，不能发生化学反应。

图 1-9 是电池的组件/相示意图，电解液与所有的组件/相接触，和所有组件/相都构成一个界面，从中可以看出电解液的重要性。

⑤ 电化学窗口要大。电化学窗口决定了锂离子电池工作电压上限，电池工作电压与容量共同决定电池能量密度。此外，高的工作电压赋予电池高能量密度的可能的同时还赋予电池电能一个高的能量品质，对于



图 1-9 锂电池相/组件示意图

3. 6V 以上的工作电压，电池电能的品质属于上等。电压大的另一个优点就是可以降低电池组中串联电池单体的数目，这对于电池组的安全性十分重要，因为串联单体个数越多，电池不一致性引起的安全问题越大。

电池电能的品质，可用热水降温释放热量来做比拟。假如水的比热容为  $Q$ ，2g  $50^{\circ}\text{C}$  的水降温到  $0^{\circ}\text{C}$  释放的热量是  $100Q$ ；同样降温到  $0^{\circ}\text{C}$  同样释放  $100Q$  的热量，1g  $100^{\circ}\text{C}$  的水具有的能量品质要高于前者，而 100g  $1^{\circ}\text{C}$  的水降温到  $0^{\circ}\text{C}$ ，虽然也可以释放  $100Q$  的热量，但是其能量品质要差很多。

原则上希望电化学窗口小于化学窗口（如图 1-10 所示），如果正极或者负极工作电位超出电解液化学窗口，电解液要被氧化/被还原，理想情况是正极电子能量稍高于电解液的 HOMO 轨道，负极电子能量恰好低于电解液的 LUMO 轨道，也就是正极工作电压稍稍低于电化学窗口上限，而负极的略微高于电化学窗口的下限。电化学窗口在化学窗口范围内会十分明显地提高电解液/电极界面的稳定性，有利于循环的稳定性；事实上，商业化锂离子电池电解液的电化学窗口大于其化学窗口，这得益于电解液/电极界面有一层很薄的固体电解质界面，当然，这个固体电解质界面是亚稳态的，这在原则上决定了目前已经商业化的锂离子电池的循环寿命是不可能再有明显提高的（目前常用的  $\text{LiPF}_6$ -系列锂离子电池电解液的化学窗口下限是  $1.4\sim 1.5\text{V}$  左右，上限是  $4.0\sim 4.3\text{V}$  范围，一般认为是  $4.2\text{V}$ ；换个角度看的话，提高锂离子电池循环寿命最关键的是要从界面着手，构造稳定的界面结构）； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{LiFePO}_4$  之所以能够具有出色的循环寿命，除了其自身母相结构稳定以外，还得益于它们的工作电位都