



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170240

一类新型电解液添加剂亚硫酸甘油酯的合成

宗成星¹, 郭梦雅¹, 艾淑娟¹, 吴 为¹, 金 灿¹, 刘 靖¹, 孙冬兰²

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 以丙三醇和氯化亚砷为原料合成 1,2-环亚硫酸甘油酯,并以此为中间体与具有苯环的酰氯化物反应得到相应的衍生物双(1,2-环亚硫酸甘油酯)对苯二甲酸酯、三(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯三甲酸酯和四(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯四甲酸酯. 探讨中间体合成的影响因素以及不同取代基数衍生物合成的差异,同时探究中间体以及衍生物的异构现象.

关键词: 锂离子电池; 电解液添加剂; 丙三醇; 异构现象

中图分类号: O621.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(0000)00-0000-00

Synthesis of a New Type of Electrolyte Additive Sulfite Glycerol

ZONG Chengxing¹, GUO Mengya¹, AI Shujuan¹, WU Wei¹, JIN Can¹, LIU Jing¹, SUN Donglan²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,

Tianjin 300457, China;

2. College of Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The intermediate, 1,2-cyclic sulfite glycerol, was firstly synthesized by using thionyl chloride and glycerol as the raw materials. Then, its derivatives containing benzene ring: terephthalic acid bis-(4-hydroxymethyl-2-oxo-1,2,3-dioxathiolanes) ester, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid tris-(4-hydroxymethyl-2-oxo-1,2,3-dioxathiolanes) ester and benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid tetrakis-(4-hydroxymethyl-2-oxo-1,2,3-dioxathiolanes) ester were successfully synthesized. Both their differences and effects on the synthesis of 1,2-cyclic sulfite glycerol and derivative were studied. Meanwhile, the stereoisomerism of 1,2-cyclic sulfite glycerol and its derivative were also discussed briefly.

Key words: lithium-ion battery; electrolyte additives; glycerol; stereoisomerism

在过去的几十年中,锂离子电池因其具有能量密度大、使用寿命长、对环境友好等优点而逐渐占领了化学电源市场,特别是在小型便携式电子设备领域.如今,锂离子电池也是大型电动汽车不可或缺的动力来源之一^[1-2].随着商业化锂离子电池的发展,对锂离子电池的研究重心落在了开发大电流、高电压、高能量密度、长循环寿命和高安全性能的新型锂离子电池上^[3].

目前商业化锂离子电池电解质大多由六氟磷酸锂(LiPF₆)与碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)

等有机溶剂组成^[4].这些传统的有机碳酸酯(链状碳酸酯如DMC、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC),以及环状碳酸酯如EC、碳酸丙烯酯(PC)等)在高电压下容易发生分解,且其高度易燃的性质也降低了锂离子电池的安全性^[5].含硫有机溶剂的使用可以提高锂离子电池的离子电导率、电化学稳定性、循环性能和热稳定性能,相应的锂离子电池的安全性能也大幅度提高^[6].对含硫有机溶剂研究比较多的是将其作为锂离子电池电解液主体溶剂或是电解液添加剂.Xue等^[7]发现砜类溶剂甲基磺酸乙酯(EMS)和硫

收稿日期: 2017-08-31; 修回日期: 2017-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21373150); 大学生创新创业训练计划项目(201710057019)

作者简介: 宗成星(1993—),男,安徽人,硕士研究生; 通信作者: 刘 靖,副教授, jingliu@tust.edu.cn

酸二甲酯(DMS)与 DMC 组成的三元电解液在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为正极材料时具有良好的容量保持率,同时能提高体系的电导率和阻燃性能. Wrodnigg 等^[8-9]发现环状亚硫酸酯添加剂亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)加入到 PC 基电解液中,能在石墨表面形成稳定的固体电解质界面膜(SEI 膜),从而可以阻止 PC 和溶剂化锂离子对石墨结构的破坏. 姚万浩等^[10]将 5% 乙烯基亚硫酸乙烯酯(VES)加入到 1 mol/L LiClO_4 -PC 电解液体系中,发现少量的 VES 能够在电化学过程中先于 PC 在中间相碳微球表面还原,形成稳定的 SEI 膜,明显抑制 PC 和溶剂化锂离子共嵌入石墨层,改善了电池的循环性能.

丙三醇是一种应用广泛的化学原料,无毒无害且价格低廉. 利用丙三醇与碳酸二甲酯反应得到环状碳酸甘油酯,同时丙三醇上另一个羟基又是很好的引入基团,可以引入新的功能基团. 本课题组对碳酸甘油酯及其衍生物进行研究,合成了含苯环、含硼和含饱和烷基的一系列碳酸甘油酯衍生物,并且将这些化合物作为电解液添加剂加入锂离子电池,进行电化学测试. 结果表明:含硼碳酸酯三(2,3-环碳酸甘油酯)硼酸酯添加到 1 mol/L LiPF_6 -(EC : DMC = 1 : 1, 体积比)电解液中可以优先于电解液还原,在负极石墨电极表面生成一层稳定的 SEI 膜,并使电池在循环过程中具有良好的容量保持率^[11];双(2,3-环碳酸甘油酯)丁二酸酯可以在石墨电极上良好地成膜,抑制电解液的持续分解,使电池表现出良好的循环稳定性^[12].

环状亚硫酸酯与环状碳酸酯结构相似,而环状亚硫酸酯具有许多更为优异的性能如抗氧化和耐低温等. 同时考虑到苯环基团可与石墨结构形成 π - π 电子共轭结构,可以改善电池性能,故将亚硫酸酯与功能基团苯环结合,设计了新的化合物,希望将其作为添加剂应用在锂离子电池中可以表现出更为优异的性能. 利用丙三醇与氯化亚砷反应生成了环状亚硫酸甘油酯,再与含苯环酰氯反应得到了新的化合物,成功将苯环基团引入到环状亚硫酸酯中. 在碳酸酯含苯环衍生物作为电解液添加剂时,发现苯环上不同碳酸甘油酯基团数目会对锂离子电池性能产生不同的影响. 三(2,3-环碳酸甘油酯)均苯三甲酸酯和四(2,3-环碳酸甘油酯)均苯四甲酸酯的电解液球化石墨电极表面相对于空白电解液可形成一层致密而稳定的 SEI 膜,从而优化电极-电解液的界面性能且电池阻抗增加较小. 而双(2,3-环碳酸甘油酯)对苯二甲酸酯的加入会明显降低电池循环性能^[13]. 为了考察苯

环基团上不同环状亚硫酸酯基团个数对锂离子电池性能的影响,同样合成了双(1,2-环亚硫酸甘油酯)对苯二甲酸酯(TABE2),三(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯三甲酸酯(BATE3)和四(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯三甲酸酯(BATE4)3种化合物.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

三乙胺、丙三醇,分析纯,天津大茂化学试剂厂;氯化亚砷,质量分数 99%,上海阿拉丁试剂有限公司;对苯二甲酰氯,质量分数 99%,Across Organics 公司;1,3,5-苯三甲酰氯(质量分数 99%)、均苯四甲酸二酐(质量分数 97%),Alfa Aesar 公司;二氯甲烷、丙酮,分析纯,天津市化学试剂一厂;N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

SENSOR 27 型傅里叶红外光谱仪、AV III 400M 型核磁共振仪,布鲁克公司.

1.2 实验步骤

1.2.1 1,2-环亚硫酸甘油酯(GS)的合成

在装有磁子和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 12 mL (165.6 mmol) 干燥的丙三醇和 30 mL 无水二氯甲烷. 反复抽真空、通氮气 3 次以排除体系中的空气和水分,将体系冰浴降温 30 min. 用 30 mL 无水二氯甲烷稀释 10 mL (138 mmol) 氯化亚砷,用注射器注入恒压滴液漏斗并逐滴滴加到三口烧瓶中,大约 1 h 滴完,滴加完毕后转入室温继续反应 16 h. 反应结束后,将粗产物进行旋蒸除去溶剂二氯甲烷和未完全反应的氯化亚砷,通过柱层析(V (乙酸乙酯) : V (二氯甲烷) = 1 : 3),得到透明黏稠液体 GS(图 1, 反应 1) 16.6 g, 产率 89.8%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.08 ~ 5.00(m, 1H), 4.80 ~ 4.75(m, 0.6 H), 4.73(dd, J = 8.4, 6.8 Hz, 1 H), 4.67(t, J = 8.2 Hz, 0.6 H), 4.51(dd, J = 8.3, 7.2 Hz, 0.6 H), 4.33(dd, J = 8.4, 5.7 Hz, 1 H), 4.01(dd, J = 13.0, 3.0 Hz, 0.6 H), 3.86 ~ 3.76(m, 1.6 H), 3.73(dd, J = 12.3, 4.6 Hz, 1.00 H), 2.84(s, 1.6 H). FTIR (ν_{max} cm^{-1}): 3 427、2 946、1 461、1 392、1 201.

1.2.2 双(1,2-环亚硫酸甘油酯)对苯二甲酸酯(TABE2)的合成

在装有磁子和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入亚硫酸甘油酯(3.45 g, 0.025 mol)和三乙胺(2.77 mL, 0.02 mol),加入 50 mL 无水丙酮,反

复抽真空、通氮气 3 次以排除体系中的空气和水分, 将体系冰浴降温 30 min. 用 30 mL 无水丙酮溶解对苯二甲酰氯 (2.03 g, 0.01 mol), 用注射器注入恒压滴液漏斗后逐滴滴加到三口烧瓶中, 滴加结束后室温反应 8 h, 反应结束后, 过滤除去三乙胺盐酸盐白色固体, 旋蒸除去部分溶剂. 向溶液中加入 200 mL 蒸馏水, 产物在蒸馏水中析出, 过滤, 55 °C 真空干燥

24 h, 得到白色粉末状固体 TABE2 (图 1, 反应 2), 产率 77.1%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.28 ~ 8.06 (m, 2 H), 5.38 ~ 5.27 (m, 0.63 H), 4.94 ~ 4.84 (m, 1 H), 4.81 (dd, $J = 12.3, 4.2$ Hz, 0.37 H), 4.72 ~ 4.62 (m, 1.07 H), 4.59 ~ 4.47 (m, 1.29 H), 4.44 (dd, $J = 8.8, 4.6$ Hz, 0.64 H). FTIR (ν_{max} cm^{-1}): 2 954、1 728、1 274、1 201、860.

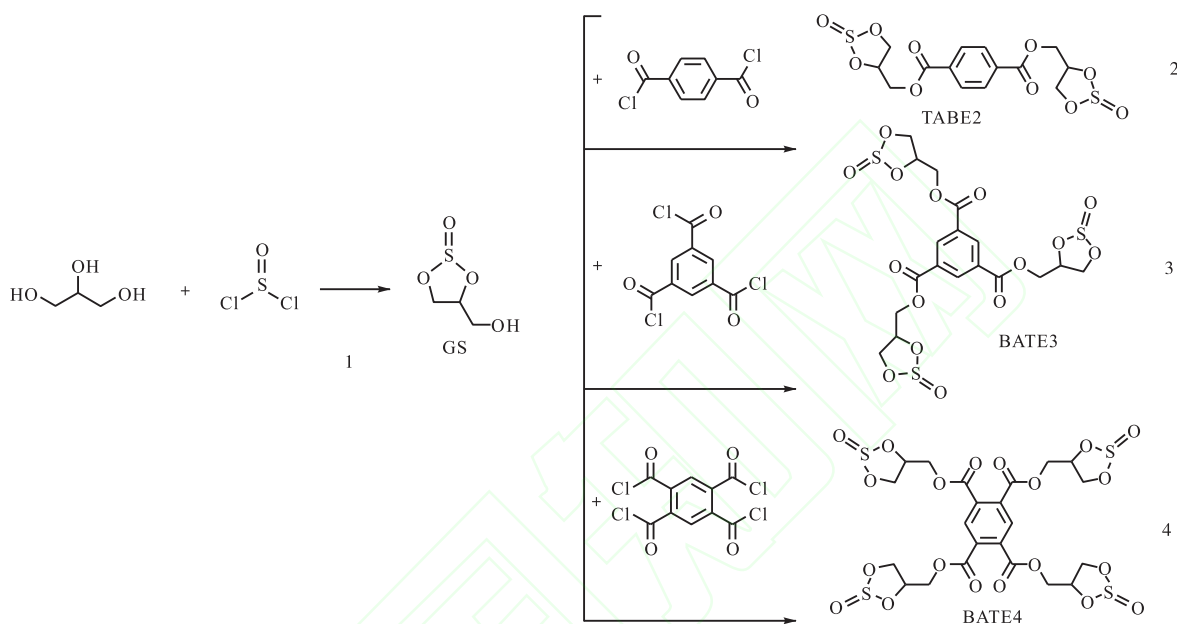


图 1 1,2-环亚硫酸甘油酯及其衍生物的合成示意图

Fig. 1 The synthetic route of 1,2-cyclic sulfite glycerol and its derivatives

1.2.3 三(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯三甲酸酯 (BATE3) 的合成

在装有磁子、温度计和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入亚硫酸甘油酯 (4.83 g, 0.035 mol) 和三乙胺 (4.16 mL, 0.03 mol), 加入 50 mL 无水二氯甲烷作溶剂, 反复抽真空、通氮气 3 次以排除体系中的空气和水分, 将体系冰浴降温 30 min. 用 30 mL 无水丙酮溶解 1,3,5-苯三甲酰氯 (2.65 g, 0.01 mol), 通过恒压滴液漏斗逐滴加入到反应瓶中, 滴加结束后室温反应 12 h. 反应结束后, 过滤除去三乙胺盐酸盐白色固体, 往溶液中加入 100 mL 蒸馏水, 旋蒸, 除去丙酮, 有黏稠状粗产物析出. 将粗产物加入到 150 mL 乙醇中, 加热溶解, 再冷却析出, 55 °C 真空干燥 48 h, 得到 BATE3 固体 (图 1, 反应 3), 产率 70.2%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 9.12 ~ 8.68 (m, 3 H), 5.42 ~ 5.24 (m, 1.88 H), 4.98 ~ 4.76 (m, 3.78 H), 4.76 ~ 4.61 (m, 3 H), 4.61 ~ 4.37 (m, 6 H). FTIR (ν_{max} cm^{-1}): 2 960、1 728、1 266、1 203、848.

1.2.4 四(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯四甲酸酯 (BATE4) 的合成

四(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯四甲酸酯的合成步骤和后处理方法与合成三(1,2-环亚硫酸甘油酯)均苯三甲酸酯基本相同, 只是将原料 1,3,5-苯三甲酰氯换成 1,2,4,5-苯四甲酰氯, 反应时间延长至 20 h. 最后得到 BATE4 固体 (图 1, 反应 4), 产率 51.6%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.47 ~ 7.89 (m, 2 H), 5.38 ~ 5.18 (m, 2.40 H), 4.70 ~ 4.54 (m, 5.11 H), 4.54 ~ 4.32 (m, 7.13 H). FTIR (ν_{max} cm^{-1}): 2 962、1 730、1 245、1 201、840.

2 结果与讨论

2.1 中间体 1,2-环亚硫酸甘油酯的合成条件优化

为研究丙三醇与氯化亚砷的添加比例对生成物产率的影响, 反应物按 n (丙三醇) : n (氯化亚砷) 分别为 1.6 : 1、1.4 : 1、1.2 : 1、1 : 1、1 : 1.2、1 : 1.4 进行反应, 20 h 后处理反应产物, 其产物产率如图 2 所

示. 从图 2 中可以看出: 氯化亚砷和丙三醇的反应比较容易进行, 反应物按物质的量为 1 : 1 进行反应, 20 h 后产率就已经达到了 81.6%. 随着丙三醇的量逐渐增加, 1, 2-环亚硫酸甘油酯产率有所增加. 当 $n(\text{丙三醇}) : n(\text{氯化亚砷}) = 1.2 : 1$ 时, 产率基本达到最大, 继续增加丙三醇的量, 产物的量增加不明显. 理论上增加反应物的量有利于反应向正方向进行, 但随着反应物氯化亚砷量的增加, 反应产物的量反而有所减少. 这是由于随着反应的进行, 过量的氯化亚砷会与生成的亚硫酸甘油酯继续反应, 生成了极性更低的副产物(通过 TLC 点板检测可以看出), 导致目标产物 1, 2-环亚硫酸甘油酯的产率降低. 另一方面, 考虑到原料丙三醇和氯化亚砷的成本, 以丙三醇过量来提高产率也有利于降低成本. 故丙三醇与氯化亚砷反应最佳的物质的量之比为 1.2 : 1.

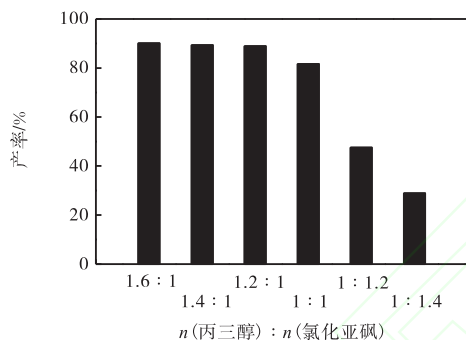


图 2 丙三醇和氯化亚砷的量对 1, 2-环亚硫酸甘油酯产率的影响

Fig. 2 Effect of the ratio of glycerol to thionylchloride on the yield of 1, 2-cyclic sulfite glycerol

为研究反应时间对产物产率的影响, 按照 $n(\text{丙三醇}) : n(\text{氯化亚砷}) = 1.2 : 1$ 进行反应, 分别纯化收集了不同反应时间后所得的粗产物, 其产物产率如图 3 所示.

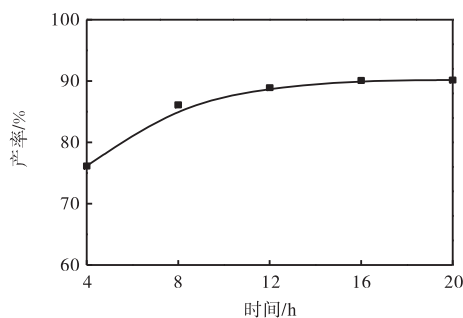


图 3 反应时间对 1, 2-环亚硫酸甘油酯产率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of 1, 2-cyclic sulfite glycerol

从图 3 中可以看出: 丙三醇和氯化亚砷的反应速

率较快. 在反应 4 h 时, 亚硫酸甘油酯的产率就达到了 76.1%, 随着反应时间的延长, 产物的产率逐渐增加. 反应 16 h 时, 产率基本达到最大 89.8%, 继续增加反应时间, 产物的量增加很少. 故最佳反应时间为 16 h.

2.2 不同取代基数对衍生物合成的影响

衍生物的合成就是中间体 1, 2-亚硫酸甘油酯分别与对苯二甲酰氯、1, 3, 5-苯三甲酰氯和 1, 2, 4, 5-苯四甲酰氯反应生成对应的化合物. 亚硫酸酯与酰氯的反应实际上就是亚硫酸酯的羟基氢原子被酰基所取代而生成酯的反应, 生成的衍生物的产率和化合物本身的结构也有一定关系. 不同衍生物的制备反应时间与产率见表 1. 从表 1 中可以看出: 随着苯环上取代基团的增多, 对应衍生物的产率逐渐降低, 且反应完全进行所需的时间也逐渐增长. 对苯二甲酰氯因为只有两个取代位置, 其反应比较容易进行, 8 h 就达到了最高产率 77.1%, 而均苯三甲酸酯和均苯四甲酸酯最高产率分别为 70.2% 和 51.6%, 对应达到最高产率所需的反应时间分别为 12 h 和 20 h. 随着苯环上取代基团的增加, 反应不能完全进行而产生的副产物也逐渐增多, 这也对目标产物的产率有一定的影响. 同时, 随着苯环上酰氯基团的增多, 羟基与酰氯基团反应的空间位阻逐渐增大, 从 3 种衍生物的结构上看, 对苯二甲酸酯与对苯三甲酸酯的取代基团是苯环上的对位和间位, 空间位阻的影响较小, 而均苯四甲酸酯的 4 个取代基有在相邻位置上的, 空间位阻较大, 这也导致了目标产物产率的降低.

表 1 不同衍生物的制备反应时间与产率

Tab. 1 Reaction time and yield of 1, 2-cyclic sulfite derivative

衍生物	反应时间/h	产率/%
TABE2	8	77.1
BATE3	12	70.2
BATE4	20	51.6

2.3 中间体和衍生物立体异构现象

通过对中间体 1, 2-环亚硫酸甘油酯结构分析, 发现合成的目标产物实际上是包含两种互为异构体化合物(如图 4 所示)的混合物. 这是由于氯化亚砷的两个氯原子随机与丙三醇上相邻的两个羟基氢反应脱去而成环, 而生成的化合物中五元环的存在使得成环的碳原子不能自由旋转, 因此产生了两种空间异构的化合物. 通过混合物的 TLC 点板检测发现两种异构体化合物的极性基本一致, 很难通过柱层析分离开. 1, 2-环亚硫酸甘油酯的 ^1H NMR 谱图如图 5 所

示. 通过核磁分析发现两种异构体化合物在 ^1H NMR 谱图中出峰位置相互独立, 可以清晰分辨化合物中各个氢对应的位置. 图 5 中 a 位置的峰为羟基氢的峰, 对比峰面积, 可以看出两种异构体的羟基氢出峰在 a 位置重叠. g' 和 d' 处的峰为分别两种异构体亚硫酸酯环状结构中亚甲基上的一个氢. 两组峰相互独立没有发生重叠, 通过峰面积之比可以确定顺式异构体和反式异构体的占比分别为 37.5% 和 62.5%, 这与 Lemaire 等^[14]报道的结果一致.

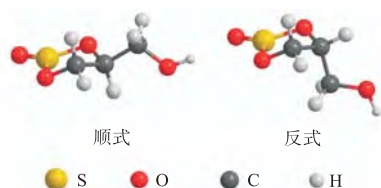


图 4 1,2-环亚硫酸甘油酯两种异构体结构图

Fig. 4 Structure of 1,2-cyclic sulfite glycerol

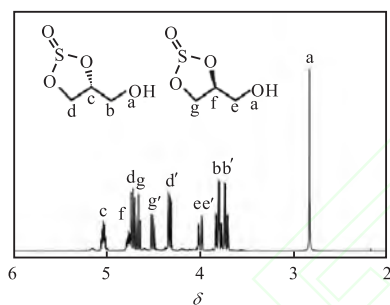


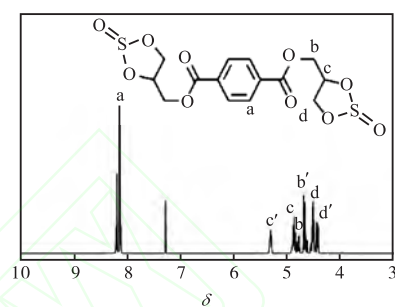
图 5 1,2-环亚硫酸甘油酯 ^1H NMR 谱图

Fig. 5 ^1H NMR spectrum of 1,2-cyclic sulfite glycerol

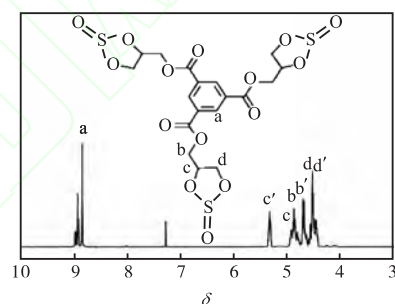
为了探究中间体 1,2-环亚硫酸甘油酯的异构现象对其衍生物的影响, 以 1,2-环亚硫酸甘油酯两种异构体混合物为中间体和 3 种含苯环的酰氯进行了下一步反应, 衍生物 TABE2、BATE3 和 BATE4 的 ^1H NMR 谱图如图 6 所示. 由图 6 可知, 酰氯基团会与顺反异构体的羟基随机反应结合, 生成的衍生物可能会包含全部顺式或者全部反式的亚硫酸酯基团, 或者同一个化合物上既包含顺式也包含反式的亚硫酸酯基团.

图 6 中化学位移 8.0~9.0 位置磁场强度较低, 对应衍生物苯环上氢的出峰位置. TABE2 为苯环上对位被取代的情况, 一般情况下如果取代基相同时, 苯环上剩余的 4 个氢所处的环境相同, 出峰应该是一个单峰, 取代基不同时, 会出现一组对称的峰. 而从 TABE2 的核磁谱图中来看, 苯环位置出现了多个峰, 说明顺式与反式 1,2-环亚硫酸酯随机与对苯二甲酰氯反应, 得到的化合物实际上是包含多种空间结构化

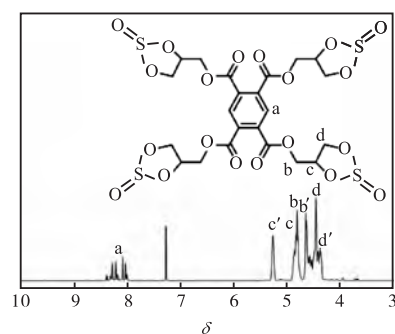
合物的混合物. 苯环上间位取代和 1,2,4,5 位置上的取代也是同样的道理, 当取代基完全一样时, 苯环上氢的出峰都是重叠为一个单峰, 但取代基不同时, 随着苯环上亚硫酸酯基团的增多, 得到的不同空间结构的化合物种类更多, 正如 BATE4 可能出现的空间结构是 3 种衍生物中最多的, 对应苯环上氢的出峰情况也最多.



(a) TABE2



(b) BATE3



(c) BATE4

图 6 衍生物 TABE2、BATE3 和 BATE4 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 6 ^1H NMR spectra of TABE2, BATE3 and BATE4

图 6 中化学位移 4.0~5.5 之间出现的峰对应于环状亚硫酸酯上的氢, 且 3 种衍生物的峰形相似. 这也说明了 1,2-环亚硫酸甘油酯两种异构体和酰氯的反应是随机进行的. 随着亚硫酸酯的羟基与酰氯反应成酯后, 与羟基相连的亚甲基氢受到羟基的影响变小, 出峰位置向低场移动. 由于多个峰的重合, 只能通过每个峰所处的环境大致判断其位置.

从衍生物的核磁氢谱图中可以看出,化合物结构中苯环结构以及环状亚硫酸酯基团上的氢都在对应的位置出峰,而中间体 1,2-环亚硫酸甘油酯上的羟基峰已经不存在了.通过苯环上的氢和环状亚硫酸酯基团上氢峰面积之比,可以确定合成的化合物就是希望得到的目标产物.不管中间体还是衍生物结构中,都可以看到反式环亚硫酸酯基团手性碳原子上氢(图 5 中的 c,图 6 中的 c')的峰,这也是确定化合物结构的另一个重要依据.

3 结 语

本文以丙三醇与氯化亚砷为原料,二氯甲烷为溶剂, $n(\text{丙三醇}) : n(\text{氯化亚砷}) = 1.2 : 1$,反应时间为 16 h 进行反应,得到的 1,2-环亚硫酸甘油酯产率可达到 89.79%,其反应操作简单,产率高.合成 1,2-环亚硫酸甘油酯含苯环衍生物的反应温和,产率较高,随着衍生物结构中取代基个数的增加,相应产物的产率逐渐降低.中间体 1,2-环亚硫酸酯具有立体异构现象,这对衍生物的结构也产生了一定的影响.这些化合物的设计和合成为下一步在锂离子电池中的应用打下了基础,同时这也为进一步设计开发更多新型锂离子电池电解液添加剂提供了新的思路.

参考文献:

- [1] Wagner R, Preschitschek N, Passerini S, et al. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, 43(5): 481–496.
- [2] Yang X R, Li J H, Xing L D, et al. Stabilizing lithium manganese oxide/organic carbonate electrolyte interface with a simple boron-containing additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227: 24–32.
- [3] Yu B T, Qiu W H, Li F S, et al. A study on sulfites for lithium-ion battery electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1373–1378.
- [4] Yang L, Ravdel B, Lucht B L. Electrolyte reactions with the surface of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes for

lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(8): A95–A97.

- [5] Oh S W, Park S H, Kim J H, et al. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 464–470.
- [6] 净洁,毛丽萍,崔孝玲,等.含硫有机溶剂在锂离子电池中的应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(5): 11–13.
- [7] Xue L G, Lee S Y, Zhao Z F, et al. Sulfone-carbonate ternary electrolyte with further increased capacity retention and burn resistance for high voltage lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 295: 190–196.
- [8] Wrodnigg G H, Wrodnigg T M, Besenhard J O, et al. Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1(3): 148–150.
- [9] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. Cyclic and acyclic sulfites: New solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphitic anodes?[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 592–594.
- [10] 姚万浩,李劫,张忠如,等.锂离子电池电解液成膜添加剂乙烯基亚硫酸乙酯的 electrochemical 行为[J]. *化学学报*, 2009, 67(22): 2531–2535.
- [11] Xiao D G, Liu J, Li R J, et al. Effects of boric acid tris-(2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylmethyl) ester as an additive on the electrochemical performance of graphite anode[J]. *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*, 2016, 2: 122.
- [12] 肖大刚,刘靖,郭也平,等.碳酸甘油酯衍生物用于电解液添加剂的研究[J]. *电源技术*, 2017, 41(5): 681–683.
- [13] 郭梦雅,宗成星,艾淑娟,等.新型锂离子电池电解液添加剂的合成与应用[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(10): 1857–1863.
- [14] Lemaire M, Bolte J. Enzymatic resolution of a 1,2-cyclic sulphite glycerol derivative[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, 10(24): 4755–4762.

责任编辑:周建军