

朱军龙,王诣秣,王洁,等.适配于富锂锰基正极材料的电解液改性策略[J].盐湖研究,2025,33(1):123-130.

Zhu J L, Wang Y N, Wang J, et al. Electrolyte modification strategies adapted to Li-rich manganese-based cathode materials[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(1): 123-130.

DOI: 10.3724/j.whyj.2024057

CSTR: 32273.14.j.whyj.2024057

适配于富锂锰基正极材料的电解液改性策略

朱军龙¹,王诣秣¹,王洁¹,宋林虎¹,崔孝玲^{1,2},李世友^{1,2*}

(1. 兰州理工大学石油化工学院,甘肃 兰州 730050;

2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室,甘肃 兰州 730050)

摘要:由于富锂锰基正极材料具备高比容量和高工作电压的优势,故其对提高锂离子电池的能量密度具有重要意义。然而,由于高电压下正极与电解液间的正极固体电解质界面(CEI)膜不稳定、电解液体系内部存在多种副反应,故富锂锰基正极材料的容量会随着循环而产生大幅衰减。对相匹配的电解液进行改性是提高富锂锰基正极材料在高电压下循环性能的有效途径。因此,文章从优选溶剂、加入添加剂和调配高浓度电解液三个方面综述了适合富锂锰基正极材料的电解液改性策略,并对其未来研究前景进行了展望。

关键词:锂离子电池;富锂锰基层状氧化物;电解液;溶剂;添加剂;高浓度电解液

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:1008-858X(2025)01-0123-08

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点,在3C电子产品、便携式电子设备、电动汽车、智能电网等领域已得到广泛应用。近年来世界各国大力发展电动汽车产业,这也对锂离子电池提出了更高的要求。然而,目前最先进的锂离子电池在能量密度、功率密度和循环寿命方面还仍不能满足市场需求。根据能量密度的计算公式,可以发现主要有两种提高锂离子电池能量密度的途径,分别为增大电池的工作电压和提高电极材料的比容量。为提升锂离子电池的性能,采用耐受高电压的正极材料并使用与之相匹配的高压电解液是行之有效的途径。具有高能量密度的富锂锰基层状氧化物($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)是一种非常具有发展潜力的正极材料,目前已经吸引了学界广泛的关注。通常认为富锂锰基正极材料是由 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 组成的复合物, Li_2MnO_3 属于单斜晶系C2/m空间群,而 LiMO_2 具有典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,属于六方晶系R-3m空间群,其晶体结构如图1^[1]。在大于4.5 V的高电压下,锂离子可以从 Li_2MnO_3 中脱出,这种特性使得富锂层状氧化物的

比容量高于传统的层状氧化物以及尖晶石材料,理论容量超过 250 mAh g^{-1} ,成为目前已被报道的比容量最高的锂离子电池正极材料之一。但是,目前富锂锰基正极材料还不能广泛地实现商业化应用。其关键问题主要有:电解液在高电压下分解并产生 H_2O 、 HF 、 CO_2 等物质、高电压下富锂锰基正极材料内的过渡金属离子溶出以及活性氧的释放进而引发材料晶体结构的不可逆相变,造成电池容量和电压的衰减^[2,3]。采取优选溶剂、加入添加剂和调配高浓度电解液三种策略对电解液进行改性,可以显著改善

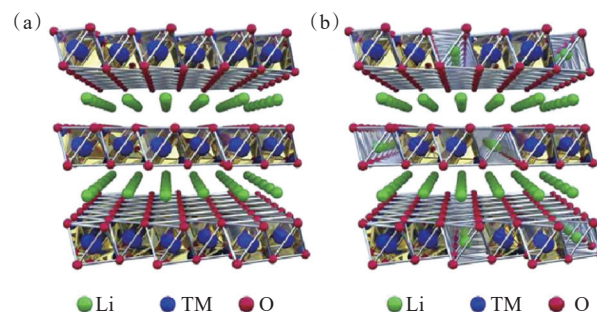


图1 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 的晶体结构^[1]

Fig. 1 Crystal structures of LiMO_2 and Li_2MnO_3 ^[1]

收稿日期:2024-03-03;修回日期:2024-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(22269012);中央引导地方科技发展资金项目(23ZYQH297)

作者简介:朱军龙(1997-),男,硕士研究生,研究方向:电化学储能技术。Email:z18439652995@163.com。

通信作者:李世友(1980-),男,博士,教授,主要从事电化学储能技术研究。Email:lishiyoulw@163.com。

富锂锰基正极材料在高电压下存在的上述问题,进而大幅提升其高电压下的电化学性能。

1 溶剂改性策略

1.1 氟代溶剂

F原子具有强吸电子的性质,同时氟代溶剂具有较高的氧化电位,且其参与构建的富含F的CEI膜能够帮助实现富锂锰基正极材料在高电压下良好的循环性能。此外,氟代溶剂还具有高的热稳定性和良好的阻燃性,这能够大幅提升锂离子电池的安全性。

Zhang等^[4]使用氟代碳酸乙烯酯(FEC)、3,3,3-氟代碳酸乙基甲酯(FEMC)和1,1,2,2-四氟乙基-2',2',2''三氟乙醚(HFE)作为 $\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.517}\text{Ni}_{0.256}\text{Co}_{0.097}\text{O}_2$ 电池的全氟电解液。结果表明使用该全氟电解液的电池在6.0 V(vs Li^+/Li)时氧化电流并未急剧增加,而是只发生了缓慢的氧化,这表明该电解液在高电压下具有良好的抗氧化能力。进一步研究证明氟代溶剂能够帮助形成均匀、坚固、致密的富含F的CEI膜,对富锂锰基正极材料形成良好的保护作用,大幅抑制电解液中的副反应、活性氧的释放和过渡金属离子的溶出,从而显著抑制富锂锰基正极材料电压和容量衰减,实现富锂锰基正极材料在高电压下良

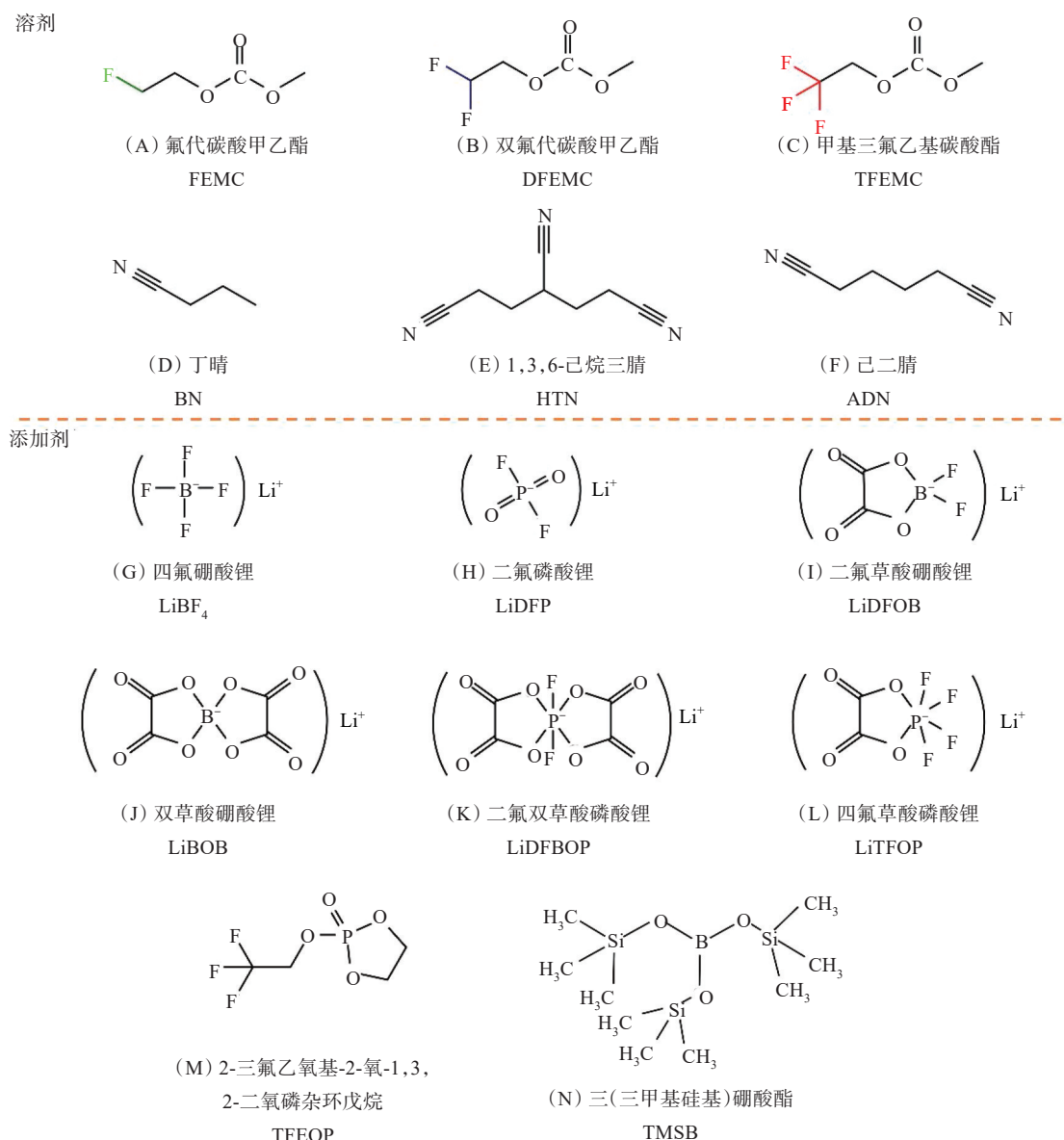


图2 溶剂以及添加剂的分子结构式

Fig. 2 Molecular structures of solvent and additives

好的电化学性能。对于氟取代的碳酸甲乙酯(EMC), Yu等^[5]做了更加深入的研究,制备了一氟、二氟和三氟取代的EMC,并使用多种三元和富锂锰基正极材料对比测试其高电压下的作用效果。结果表明,由于局部极性的 $-\text{CH}_2\text{F}$ 和 $-\text{CHF}_2$ 基团具有更好的溶剂化能力,一氟取代和二氟取代的EMC比目前市场上广泛应用的三氟取代EMC表现出更优异的电化学性能。在未来的实际应用中,通过微调溶剂的氟化程度优化高电压下富锂锰基正极材料的电化学性能也是一种颇具前景的溶剂改性策略。

1.2 腈类溶剂

腈类溶剂普遍具有高稳定性和宽的电化学窗口,且能够增强电解液的离子电导率。然而很多腈类溶剂由于黏度大、与负极相容性差,故常需要和碳酸酯类溶剂配合使用^[6]。

Wang等^[7]将1,3,6-己烷三腈(HTN)与碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)配合使用,改善 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 电池在高工作电压(4.8 V)下的电化学性能。HTN能够在电极表面形成更稳定、均匀的界面膜,同时高电压下循环时有效抑制电解液分解和电极结构破坏,使用含有HTN电解液的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2/\text{Li}$ 电池在150次循环后仍能够保持92.3%的容量保持率。Lee等^[8]也证明了含有己二腈(ADN)的电解液有利于生成坚固且具有高电导率的界面膜, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.73}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2/\text{Li}$ 电池在830次循环后容量保持率仍高达75%。Ning等^[9]使用丁腈(BN)对NCM523/Li电池的电解液进行改性,有效提高了电解液的抗氧化性和电导率,同时又能够去除电解液中痕量的水和酸性副产物。此外,腈类溶剂中的氰基与高价金属离子具有较强的配位能力,能够有效抑制过渡金属离子的溶出和沉积,其作用机理亦适用于提升富锂锰基正极材料在高电压下的电化学性能。

除了使用氟代溶剂或者腈类溶剂去构建适配于富锂锰基正极材料的高电压电解液外,还可以使用砜类溶剂或者离子液体去构建新型高电压电解液体系。但是新型溶剂的使用会大大增加电解液成本,同时还可能会产生对多种特定的应用需求不具有普适性等问题。而相比于构建新的电解液溶剂或溶质体系,在现有的电解液体系中加入少量添加剂的方法由于可调性大、成本低更具应用前景。适配的电

解液添加剂能够有效地应对富锂锰基正极锂离子电池充放电循环过程中的电解液氧化分解、过渡金属溶出等问题,因此大多数对电解液的研究集中在寻求与富锂锰基正极材料适配的电解液添加剂。

2 添加剂改性策略

2.1 无机锂盐型添加剂

四氟硼酸锂(LiBF_4)具有良好的电化学稳定性和热力学稳定性,此外其在低温条件下还具有较低的电荷转移电阻,同时能够有效提升电池的安全性。Lan等^[10]证明了 LiBF_4 对 H_2O 的稳定性高于 LiPF_6 ,将 LiBF_4 和 LiPF_6 联用可抑制 LiPF_6 的水解,同时有助于电池在正极/电解液界面形成更稳定的CEI膜,起到抑制高电压下电解液氧化和界面结构的破坏、减少过渡金属离子溶出的作用。同时, LiBF_4 还能够通过与HF反应生成 LiF 和 HBF_4 来去除HF,虽然 HBF_4 会进一步分解生成HF和 BF_3 ,但Hong等^[11]认为此反应的反应动力学缓慢,故认为 LiBF_4 仍可以在一定程度上清除HF。此外,Zuo等^[12]通过X射线光电子能谱(XPS)发现加入 LiBF_4 的电解液体系所形成的CEI膜中 LiF 含量降低,这可能是由于体系中的 BF_3 能够将 LiF 溶解生成 LiBF_4 ^[13]。

二氟磷酸锂(LiDFP)能够参与形成富含 LiF 和磷酸盐钝化的界面膜,有效阻止体系中生成的HF攻击富锂锰基正极材料。同时,其也能显著抑制电解液的分解。在高电压下,电解液中会发生如图3所示反应,EMC和碳酸二乙酯(DEC)分解产生烷氧自由基(反应1),碳酸乙烯酯(EC)与生成的烷氧自由基进一步反应生成中间体A(反应2),中间体A和烷氧自由基又能继续跟溶剂组分反应(反应3),而 LiDFP 能够将这一过程中产生的烷氧自由基和中间体A进行捕捉和清除,从而阻止电解液的分解(反应4)^[14]。Klein等^[15]提出了 LiDFP 体系中 PO_4^{3-} 和 PO_3F^{2-} 物质的形成机制,并提出 PO_4^{3-} 和 PO_3F^{2-} 可与过渡金属离子络合而防止其沉积在电极表面。此外,Liu等^[16]证明 LiDFP 能够提高电池的过充保护性能,增加电池的安全性。 LiDFP 也可以通过 Li_2CO_3 跟 LiPF_6 原位反应来生成, Li_2CO_3 在室温下作为添加剂,对过渡金属离子的沉积并没有显著的抑制效果,但在40℃下其与 LiPF_6 可以发生原位反应生成 LiDFP ,改善电池在高电压下的循环性能^[17]。 Li_2CO_3 与 LiPF_6 反应如下式所示:

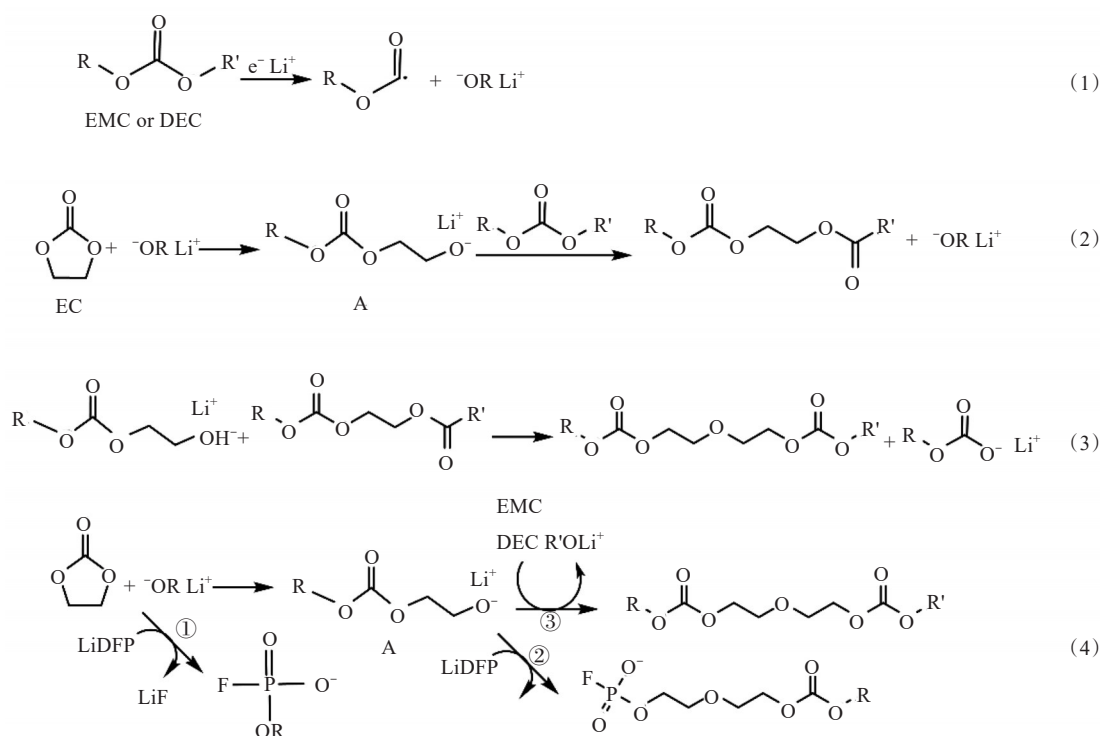


图3 LiDfP作用的机理^[14]
Fig. 3 Mechanism of LiDfP^[14]



LiBF₄以及LiDfP这些无机锂盐添加剂可以减少电极/电解液界面处的副反应,同时它们参与构成的CEI膜能够更好地保护富锂锰基正极材料,从而使电极材料在循环过程中保持良好的结构,从而提升电池的循环稳定性。

2.2 有机硼酸锂盐添加剂

B具有强的吸电子效应,可以有效清除体系中的HF以及富锂锰基正极材料在高电压下释放的活性氧。二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)的高低温性能均良好,其热分解温度大于240℃,在高温下可以钝化铝集流体,在低温下也具有较高的电导率。LiDFOB能够优先溶剂组分氧化形成具有双层结构的界面膜保护富锂锰基正极材料,其内层富含LiF,外层主要含有Li_xBO₃F₂等有机成分^[18]。其与EC的反应产物(如图4)也是构成SEI膜的组分之一,所含有的极性基团(如-CO₂-)可以通过离子-偶极子相互作用,促进锂离子快速传输^[19]。同时,LiDFOB还能诱导锂离子的均匀沉积,从而抑制锂枝晶的生长。采用LiDFOB作为添加剂的NCM811/Li半电池在循环性能和速率方面都有很大的提高。此外,DFOB⁻可以捕获溶出在电解液中的钴离子,抑制钴离子的还原和溶剂的

分解^[20]。

双草酸硼酸锂(LiBOB)也具有高的热稳定性,其热分解温度高达302℃。但与LiDFOB显著不同的是,LiBOB并不参与CEI膜的形成。Li等^[21]发现体系中加入LiBOB后,形成的CEI膜中无硼基物质。其作用机理是通过与HF反应生成LiBF₄从而清除体系中的HF,而良好的CEI膜是较少HF攻击的结果,并非LiBOB参与形成钝化界面膜使材料免受HF的攻击。此外,还发现LiBOB能够有效清除富锂锰基材料在高电压下释放的活性氧,抑制电解液的副反应发生。

2.3 有机磷酸锂盐添加剂

二氟双草酸磷酸锂(LiDFBOP)是以磷为中心原子的添加剂,其可以有效抑制富锂锰基正极材料在高电压下的容量和电压衰减。Han等^[21]认为LiDFBOP可以在高电压下形成自由基中间体,进而与EC反应生成带有碳酸盐基团的类聚合物来参与构成CEI膜,这有效提升了锂离子的传输速率并对富锂锰基正极材料起到良好的保护作用。Liao等^[22]还发现LiDFBOP可以显著降低锂离子电池在低温下的界面阻抗,从而实现其更好的电化学性能。

四氟草酸锂(LTFOP)具有良好的热力学和电化

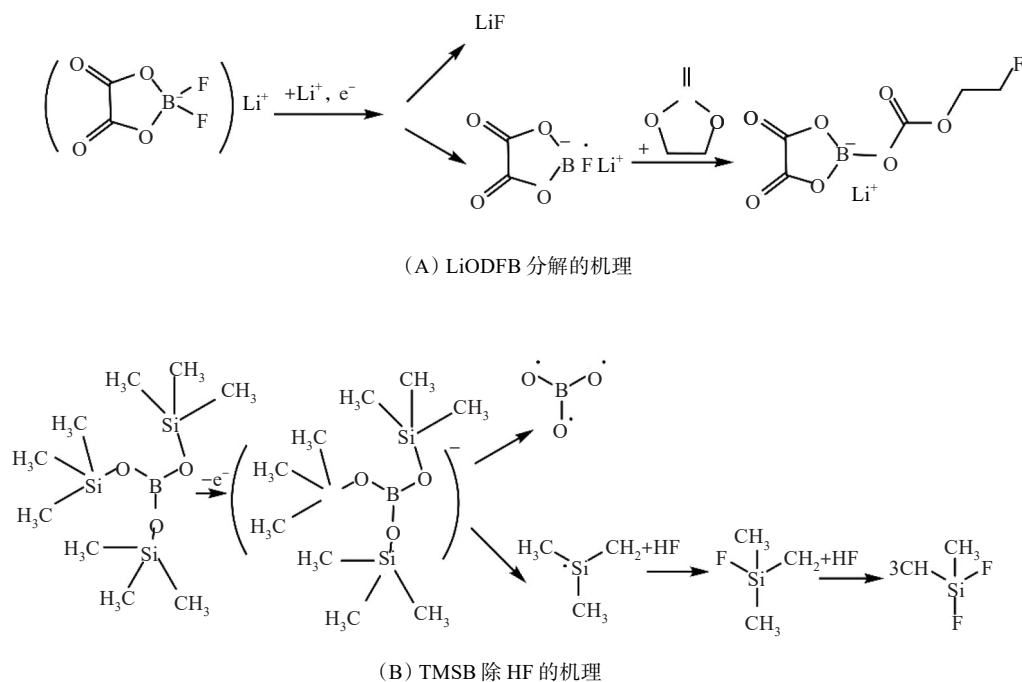


图4 (A) LiODFB分解的机理;(B) TMSB除HF的机理

Fig. 4 (A) The decomposition mechanism of LiODFB; (B) Mechanism of TMSB to remove HF

学稳定性和较高的离子电导率,能够显著提升锂离子电池在高温和高电压下的热稳定性和容量保持率。Qin 等^[23]发现添加了 1 w%、2 w% 和 3 w% 的 LTFOP 的 NCM111 电池于 55 °C 下老化超 90 天后依然能够达到近 100% 的容量保持率,而未加添加剂的电池于此条件下老化 40 天后其容量则降至 0。基于其十分优异的稳定性,LTFOP 有望在实现富锂锰基正极材料优异高电压性能的新型电解液中得到更广泛的应用。

2.4 锂盐型添加剂的联用

基于各锂盐型添加剂的作用条件及作用效果的差异,近年来将两种及以上添加剂联用以改善锂离子电池的电化学性能成为学者们研究的热点方向之一。Zhao 等^[24]证明了在循环过程中,LiDFP 通过与双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)竞争水解反应,在低温条件下生成富含 LiF 和 Li_3PO_4 的电极/电解液界面膜,并抑制 LiFSI 的分解,形成的无机电极/电解液界面膜具有较低的界面阻抗和优良的低温 Li^+ 输运性能。此外,结合 DFT 计算和形貌测试的结果,证明了 LiF 和 LiDFP 之间强大的结合能使它们易沉积在电极表面,这不仅抑制了 LiFSI 的持续分解,而且还阻止了 EC 有机分解产物在电极表面的吸收和聚集导致电

极/电解液界面处形成不均匀、不稳定的界面膜。通过计算 EC、LiFSI 和 LiDFP 的氧化对应的最高已占轨道(HOMO),发现 LiFSI 与 LiDFP 的氧化能力均大于 EC。由此得出在体系中 LiFSI 和 LiDFP 均会优先于 EC 在正极侧发生氧化参与形成 CEI 膜,同时也计算得到 LiDFP 与 LiF 的结合能也远大于 LiDFP 与 LiFSI 的结合能,LiDFP 与 LiFSI 分解产生的 LiF 能够实现强有力的结合,在电极表面形成致密的无机组分的电极/电解液界面膜,抑制 LiFSI 的持续分解。随后,LiDFP 在界面上继续反应,产生有益的膜组分,从而提高锂离子电池的稳定性。

Dai 等^[25]将 LiBF_4 与 LiNO_3 联用, BF_4^- 和 NO_3^- 可协同提高 CEI 和 SEI 膜的质量,帮助形成均匀的、富含无机化合物(LiF 和 Li_3N)的 CEI 和 SEI。 NO_3^- 和 BF_4^- 的协同作用稳定了电极/电解液界面,提升了锂离子电池的快速动力学和高电压性能。在众多的锂盐型添加剂中,基于各自的理化性质进行多种添加剂的联用,可以显著提高锂离子电池的电化学性能,这对于富锂锰基正极材料的电解液改性具有十分重要的意义。

2.5 非锂盐型添加剂

锂盐型添加剂通常能够帮助构筑一个稳固的

CEI膜,从而提升富锂锰基正极材料的循环稳定性,提升锂离子电池的电化学性能,而非锂盐型添加剂通常会凭借其所含有的特定的官能团来发挥相应的作用,从而提升电池的性能。含磷化合物通常具有较高的热稳定性和氧化稳定性,故常被用作阻燃性添加剂,且其能够优先溶剂组分发生氧化反应参与形成对电极材料具有保护性的CEI膜,因此其也适合作为富锂锰基正极材料的高电压改性添加剂^[26,27]。2-三氟乙氧基-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷(TFEOP)结构如图2所示。Su等^[28]认为TFEOP的P=O中的P可以通过亲核取代反应与材料中的O结合,随后通过开环聚合反应在电极/电解液界面形成钝化的界面膜,这极大地阻碍了电解液和电极材料的直接接触,显著减少了体系中副反应的发生,大幅提高了锂离子电池的循环性能。

硼酸酯类添加剂是近年常用于富锂锰基正极材料的高电压改性添加剂,其成本较低,同时还能参与形成对富锂锰基正极材料具有良好保护性的CEI膜,因此具有广阔的应用前景^[29,30]。其中,三(三甲基硅基)硼酸酯(TMSB)广受研究者的关注。Zou等^[31]研究了TMSB作为添加剂在Li/LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂电池中的应用,实验结果表明TMSB能够有效降低电池的阻抗并提升电池的循环稳定性,即使在1C的倍率下循环200次后,它仍具有86.0%的容量保持率。在电池的充电过程中,TMSB能够优先溶剂组分发生氧化反应,参与形成均匀、致密、对富锂锰基正极材料具有保护作用的CEI膜,从而抑制富锂锰基正极材料中过渡金属离子的溶出,同时TMSB能够捕捉体系中生成的微量HF中的F⁻,从而将HF清除^[32,33],这极大地抑制了体系中副反应的发生。

富锂锰基正极材料在高电压下的循环过程中,其中Li₂MnO₃组分中的O易活化进而释放出氧自由基和氧气,这两种物质会引发体系中严重的副反应和不可逆的容量损失。由于B的吸电子效应,Zheng等^[34]提出可以用含B的三(五氟苯基)硼烷(TFPB)作为体系中O₂的捕获剂,但其作用机理尚未完全明确。此外,Wang等^[35]证实了具有高抗氧化性的 β -胡萝卜素可以将富锂锰基正极材料在循环过程中释放的活性氧捕捉从而将其去除,同时发生的O₂清除反应所生成的有机产物能够参与构建良好的CEI膜,此外富锂锰基正极材料由层状向尖晶石相转变的相变也能够得到有效的抑制。 β -胡萝卜素对活性氧的清除有效地缓解了碳酸酯溶剂组分在高电压下的分

解。此外,含有 β -胡萝卜素的电解液体系具有较好的热稳定性。实验结果表明,加入 β -胡萝卜素能显著提升富锂锰基正极材料在高电压下的循环性能,在1C的倍率下循环200次后,电池的容量保持率仍为93.4%,其电化学稳定性优于目前报道的大部分电解液的添加剂改性体系。

通过加入添加剂对电解液进行改性是一种便捷、经济且高效的改性方法,但是也存在一定的局限性。目前学界对新型添加剂的设计及筛选并未有明确的标准,添加剂具体的分解路径及其分解产物也难以得到确切的验证。同时,使用添加剂改性后的电解液,其安全性能也需要进行更加深入的评估。

3 高浓度电解液改性策略

与常规浓度电解液相比,高浓度电解液(>3 mol·L⁻¹,)具有更高的热稳定性和锂离子迁移率,且不易挥发^[36,37],这不仅能够改善电解液与电极之间的相容性^[38-40],而且能大大增强体系的氧化稳定性,抑制电解液的分解。Zhang等^[41]证明了当LiPF₆浓度从1 mol·L⁻¹增加到5.5 mol·L⁻¹时,溶剂化结构由溶剂分离离子对(SSIPs)[如Li⁺(DMC)₄PF₆⁻和Li⁺(DMC)₃(PF₆⁻)]转变为接触离子对(CIPs)[如Li⁺(DMC)₂(PF₆⁻)₂]和聚集离子对(AGGs)[如Li⁺(DMC)(PF₆⁻)₃],导致PF₆⁻的氧化分解电位降低,使高浓度电解液中较多阴离子会优先于溶剂分子参与氧化反应。实验结果还表明,由LiPF₆氧化参与形成的含LiF和Li_xPO₃F₂的CEI膜及其水解产物Li₃PO₄具有更强的稳定性和导电性。这也为从高浓度电解液的角度设计富锂锰基正极材料的高电压电解液体系提供了改性思路。但是,高浓度电解液体系也存在着黏度大、离子电导率低以及对电极材料和隔膜的润湿性差等问题,这些问题也限制了高浓度电解液的进一步应用。

4 总结与展望

为了改善富锂锰基正极材料的电化学性能,本文从优选溶剂、加入添加剂和调配高浓度电解液三个方向的改性策略进行了综述,这三种改性策略的作用主要体现在以下方面:(1)形成稳定、良好的界面膜对富锂锰基正极材料进行保护,有效抑制材料中过渡金属离子的溶出。(2)物质自身作为体系中HF、O₂、烷氧自由基等有害物质的清除剂,从而抑制

体系中副反应的发生^[42]。(3) 高浓度电解液中溶剂化结构的变化改变了体系的氧化性,不同的氧化分解产物使更稳定的 CEI 膜得以形成。文中综述的某些改性策略针对的材料虽并非为富锂锰基正极材料,但其机理相通,亦适合应用于富锂锰基正极材料的改性。在这些改性策略中,通过添加剂改性适配于富锂锰基正极材料的电解液在当下无疑是最为便捷的策略,因而其具有十分广阔的应用前景。未来对富锂锰基正极材料电解液体系的改性也可以对其进行多种改性策略的结合,从而提升富锂锰基正极材料在高电压下的电化学性能,使其能够得到更加广泛的应用。

参考文献

- [1] Zheng H F, Han X, Guo W B, *et al.* Recent developments and challenges of Li-rich Mn-based cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100518.
- [2] Cheng F Y, Xu J, Wei P, *et al.* Interface engineering via regulating electrolyte for high-voltage layered oxide cathodes-based Li-ion batteries[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(12): 2206714.
- [3] Lu Z, Liu D, Dai K, *et al.* Tailoring solvation chemistry in carbonate electrolytes for all-climate, high-voltage lithium-rich batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 57(2023)316-325.
- [4] Zhang X, Zhao J T, Lee G H, *et al.* Bulk oxygen stabilization via electrode-electrolyte interphase tailored surface activities of Li-rich cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(2): 2202929.
- [5] Yu Z A, Yu W L, Chen Y L, *et al.* Tuning fluorination of linear carbonate for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(4): 040555.
- [6] 黄国勇,董曦,杜建委,等. 锂离子电池高压电解液[J]. *化学进展*, 2021, 33(5): 855-867.
- [7] Wang L, Ma Y L, Li Q, *et al.* 1, 3, 6-Hexanetricarbonitrile as electrolyte additive for enhancing electrochemical performance of high voltage Li-rich layered oxide cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361: 227-236.
- [8] Lee S H, Hwang J Y, Park S J, *et al.* Adiponitrile ($C_6H_8N_2$): a new bi-functional additive for high-performance Li-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(30): 1902496.
- [9] Ning J R, Duan K J, Wang K, *et al.* Boosting practical high voltage lithium metal batteries by butyronitrile in ether electrolytes via coordination, hydrolysis of CN and relatively mild concentration strategy[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 290-299.
- [10] Lan G Y, Zhou H B, Xing L D, *et al.* Insight into the interaction between Ni-rich $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode and BF_4^- -introducing electrolyte at 4.5 V high voltage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 39: 235-243.
- [11] Hong E S, Okada S, Sonoda T, *et al.* Thermal stability of electrolytes with mixtures of $LiPF_6$ and $LiBF_4$ used in lithium-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(2004) A1836 - A1840.
- [12] Zuo X X, Fan C J, Liu J S, *et al.* Lithium tetrafluoroborate as an electrolyte additive to improve the high voltage performance of lithium-ion battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(8): A1199-A1204.
- [13] Li Q, Xue W R, Sun X R, *et al.* Gaseous electrolyte additive BF_3 for high-power Li/CF_x primary batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 482-488.
- [14] Martinez A C, Rigaud S, Grugeon S, *et al.* Chemical reactivity of lithium difluorophosphate as electrolyte additive in $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ /graphite cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 426: 140765.
- [15] Klein S, Harte P, van Wickeren S, *et al.* Re-evaluating common electrolyte additives for high-voltage lithium ion batteries[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(8), 100521.
- [16] Liu L L, Gu S J, Wang S L, *et al.* A $LiPO_2F_2/LiPF_6$ dual-salt electrolyte enabled stable cycling performance of nickel-rich lithium ion batteries[J]. *RSC advances*, 2020, 10(3): 1704-1710.
- [17] Klein S, Harte P, Henschel J, *et al.* On the beneficial impact of Li_2CO_3 as electrolyte additive in NCM523// graphite lithium ion cells under high-voltage conditions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(10): 2003756.
- [18] Cha J, Han J G, Hwang J, *et al.* Mechanisms for electrochemical performance enhancement by the salt-type electrolyte additive, lithium difluoro (oxalato) borate, in high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 357: 97-106.
- [19] Li B, Shao Y X, He J J, *et al.* Cyclability improvement of high voltage lithium cobalt oxide/graphite battery by use of lithium difluoro (oxalato) borate electrolyte additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 426: 140783.
- [20] Han J G, Park I, Cha J, *et al.* Interfacial architectures derived by lithium difluoro (bisoxalato) phosphate for lithium-rich cathodes with superior cycling stability and rate capability[J]. *Chemelectrochem*, 2017, 4(1): 56-65.
- [21] Liao B, Li H Y, Xu M Q, *et al.* Designing low impedance interface films simultaneously on anode and cathode for high energy batteries[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(22): 1800802.
- [22] Qin Y, Chen Z H, Liu J, *et al.* Lithium tetrafluoro oxalato phosphate as electrolyte additive for lithium-ion cells[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 13(2): A11-A14.
- [23] Zhao D N, Song L H, Wang J, *et al.* Insight into the competitive reaction between LiDfP and LiFSI in lithium-ion battery at low temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 549: 232147.
- [24] Dai P P, Kong X B, Yang H Y, *et al.* Synergistic effect of dual-anion additives promotes the fast dynamics and high-voltage performance of Ni-rich lithium-ion batteries by regulating the electrode/electrolyte interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(35): 39927-39938.
- [25] Li Y X, Li W K, Shimizu R, *et al.* Elucidating the effect of borate additive in high-voltage electrolyte for Li-rich layered oxide materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(11): 2103033.

- [26] Liu L L, Du C J, Wang S L, *et al.* Three new bifunctional additives for safer nickel-cobalt-aluminum based lithium ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(12): 1781-1784.
- [27] Su C C, He M N, Peebles C, *et al.* Functionality selection principle for high voltage lithium-ion battery electrolyte additives[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(36): 30686-30695.
- [28] Zuo X X, Fan C J, Liu J S, *et al.* Effect of tris(trimethylsilyl)borate on the high voltage capacity retention of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{graphite}$ cells[J]. Journal of power sources, 2013, 229: 308-312.
- [29] Yu Q P, Chen Z T, Xing L D, *et al.* Enhanced high voltage performances of layered lithium nickel cobalt manganese oxide cathode by using trimethylboroxine as electrolyte additive[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 919-925.
- [30] Wang Z S, Xing L D, Li J H, *et al.* Triethylborate as an electrolyte additive for high voltage layered lithium nickel cobalt manganese oxide cathode of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 307: 587-592.
- [31] Zou F F, Wang J, Zheng X J, *et al.* Improved interfacial properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode by tris(trimethylsilyl) borate as an electrolyte additive to inhibit HF formation[J]. Electrochimica Acta, 2022, 428: 140958.
- [32] Wang J, Dong H, Wang P, *et al.* Adjusting the solvation structure with tris(trimethylsilyl)borate additive to improve the performance of LNCM half cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 67: 55-64.
- [33] Yuan S H, Zhang H Z, Song D W, *et al.* Regulate the lattice oxygen activity and structural stability of lithium-rich layered oxides by integrated strategies[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135677.
- [34] Zheng J M, Xiao J, Gu M, *et al.* Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 250: 313-318.
- [35] Wang Y J, Cai S R, Sun Z Q, *et al.* An active-oxygen-scavenging oriented cathode-electrolyte-interphase for long-life lithium-rich cathode materials[J]. Small, 2022, 18(7): 2106072.
- [36] Galle Kankanamge S R, Kuroda D G. Molecular structure, chemical exchange, and conductivity mechanism of high concentration lithium electrolytes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(10): 1965-1977.
- [37] Zhao D N, Li S Y. Regulating the performance of lithium-ion battery focus on the electrode-electrolyte interface[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 821.
- [38] Jaumaux P, Wu J R, Shanmukaraj D, *et al.* Non-flammable liquid and quasi-solid electrolytes toward highly-safe alkali metal-based batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10): 2008644.
- [39] Das S. Highly concentrated nitrile functionalized disiloxane-LiFSI based non-flammable electrolyte for high energy density Li metal battery[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 879: 114794.
- [40] Dai W H, Dong N, Xia Y G, *et al.* Localized concentrated high-concentration electrolyte enhanced stability and safety for high voltage Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 320: 134633.
- [41] Cui X L, Zhang J J, Wang J, *et al.* Antioxidation mechanism of highly concentrated electrolytes at high voltage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(49): 59580-59590.
- [42] 王洁, 崔孝玲, 赵冬妮, 等. 适配于富锂锰基正极材料电解液体系的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(1): 19-24.

Electrolyte Modification Strategies Adapted to Li-rich Manganese-based Cathode Materials

ZHU Junlong¹, WANG Yinong¹, WANG Jie¹, SONG Linghu¹, CUI Xiaoling^{1,2}, LI Shiyu^{1,2*}

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

2. Gansu Key Laboratory of Low-Carbon Energy and Chemical Engineering, Lanzhou, 730050, China)

Abstract: Due to the advantages of high specific capacity and high operating voltage, lithium-rich manganese-based cathode materials are of great significance for improving the energy density of lithium-ion batteries. However, due to the instability of the cathode electrolyte interface (CEI) film at high voltage and a variety of side reactions inside the electrolyte system, the capacity of the lithium-rich cathode material will be greatly attenuated during the cycle. Modification of the matching electrolyte is an effective way to improve the cycle performance of lithium-rich manganese-based cathode materials at high voltage. Therefore, this paper reviews the electrolyte modification strategies suitable for lithium-rich manganese-based cathode materials from three aspects: optimizing solvent, adding additives and preparing high-concentration electrolyte, and looks forward to its future research prospects.

Key words: Lithium-Ion battery; Lithium-rich manganese-based layered oxide; Electrolyte; Solvent; Additives; High concentration electrolyte