

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0409

甲基九氟丁醚改善 NMC811 正极高电压电化学性能

赵一博, 田浩然, 夏 兰*

(宁波大学 海运学院, 浙江 宁波 315832)

摘要: 锂金属电池能量密度高($>500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$), 在下一代锂离子电池中显示出巨大的应用潜力. 高镍三元正极材料($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, NMC811)是可选的理想高比能正极材料. 然而, 商用碳酸酯电解液在高电压下会使 NMC811 正极表面发生不可逆的氧化分解, 引起正极界面膜(CEI)增厚、界面电阻增大等问题, 影响电池的电化学性能. 为此, 研究了甲基九氟丁醚(MFE)高电压正极成膜添加剂对 NMC811 正极高电压下电化学性能的影响及其正极成膜机理. 结果发现, 在 2.7~4.7 V 区间, MFE 在 NMC811 正极表面参与形成富含 LiF 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 的界面层, 可以减少 LiPF_6 分解产生 HF 等物质, 稳定正极表界面结构, 从而实现 Li/NMC811 锂电池在 100 周循环后的容量保持率从 87.53% 提高到 91.58%.

关键词: 锂金属电池; 电解液; 添加剂; 高电压; 高镍三元材料; 界面

中图分类号: O646.21; TM919 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-5132 (2024) 06-0090-10

面对传统化石能源存量有限的困境, 可再生能源(如太阳能、风能等)正在快速发展. 可再生能源的利用方式呈现分散化、多样化的特点. 为了满足能源的持续供应需求, 高效能源存储系统显得尤为重要^[1-2]. 锂离子电池(LIBs)具有能量密度较高、循环寿命较长、自放电率较低等优势, 在推动清洁能源技术发展、减少碳排放以及推动科技创新等方面意义重大^[3-5]. 锂金属电池(LMBs)具有高能量密度($>500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$), 在下一代锂离子电池中应用潜力巨大. 高比容量正极材料是影响锂金属电池能量密度的关键因素之一. 目前, 典型的正极材料主要有 LiCoO_2 (LCO)^[6]、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC)^[7]、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)和富锂(Li-rich)^[8]等. 高镍三元正极材料($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811))是锂金属电池理想的高比能正极材料之一.

提高截止电压可以提高正极材料中锂离子的利用率, 进而提高电池的容量^[9], 但是随着电压升高, 正极结构的不可逆相变、正极活性位点的催化作用以及过渡金属离子的溶解都会影响高电压锂

金属电池的性能^[10-13]. 尤其是, 当电压超过 4.5 V 时, 常规碳酸酯电解液会发生严重的氧化分解^[14]. 这将导致电解液的快速消耗以及电池容量的迅速下降.

为了解决这些问题, 开发功能性电解液添加剂用于界面保护是一种经济有效的方法. 其中含氟添加剂能够形成稳定的正极界面膜(CEI), 阻止正极与电解液直接接触, 从而提高 LMBs 的高电压循环性能. 氟具有极强的电负性^[15], 用氟取代有机酯或醚类添加剂通常会有特殊的化学性质. 一般含氟添加剂的最低未占据分子轨道(LUMO)能量和最高已占据分子轨道(HOMO)能量相对较高^[16], 这有助于提高溶剂分子的氧化稳定性^[17-19], 但会降低其还原稳定性. 一些含氟添加剂能够参与形成稳定的正极 CEI, 避免正极与电解液直接接触, 这样不仅能够减少电解液的进一步氧化分解, 还可以有效抑制过渡金属离子的溶解, 提高 LMBs 的高电压循环性能. 此外, 含氟添加剂具有较高的闪点, 能够显著提高常规电解液的耐燃性, 从而改善

收稿日期: 2024-04-07.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(22075155); 浙江省基础公益研究计划项目(LY24B030002); 宁波市科技项目(22075155, 2024QL036).

第一作者: 赵一博, 硕士研究生, 主要研究方向: 热能动力与新能源. E-mail: 2111087078@nbu.edu.cn

*通信作者: 夏兰, 副教授, 主要研究方向: 二次电池、电解质等. E-mail: xialan@nbu.edu.cn

LIBs 的安全性能^[20]. 氟代碳酸乙烯酯(FEC)是一种被广泛认可的含氟成膜添加剂^[21-27]. 量子化学计算结果显示, FEC 的 LUMO 能量远小于碳酸乙烯酯(EC)^[28], 说明 FEC 可以在更高的电位下被还原成膜, 阻止其他碳酸酯的还原性分解^[29].

除添加剂 FEC 外, 氟化酯在正极材料界面上也具有保护作用. Lee 等^[30]利用甲基(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(FEMC)稳定了正极表面, 从而改善了 Li/LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂₃(NCM523)电池在 3.0~4.6 V 高电压范围的循环性能. 表明添加质量分数为 5% 的 FEMC 能够形成富含金属氟化物和含氟化合物的 CEI, 有效钝化正极表面. 另外, Zheng 等^[31]研究了 2 种氟化酯添加剂(3,3,3-三氟丙酸甲酯(MTFP)和 3,3,3-三氟丙酸乙酯(ETFP))用于石墨/NMC111 电池, 结果表明: 当 ETFP 质量分数为 0.5% 时, 电池在 100 周充放电循环后的容量保留率会提高至 76.1%, 而空白电解液的容量保留率仅为 45.6%. MTFP 和 ETFP 作为添加剂生成的 CEI 更薄、更稳定, 能够降低界面阻抗, 抑制电解液在高电压下的氧化分解.

此外, 氟化含磷添加剂和氟化膦腈添加剂对提高 LIBs 的高电压稳定性具有积极作用. Xu 等^[32]研究发现, 在充电过程中, 三(五氟苯基)膦(TPFPP)添加剂能够在 LNMO 正极表面被氧化, 形成保护层, 防止电解质的氧化分解. Von Cresce 等^[33]在石墨/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)电池中使用质量分数为 1% 的三氟异丙基磷酸(HFiP), 发现 HFiP 不仅可以在正极形成保护界面层, 还可以在负极表面形成保护层, 阻止电解质与活性材料的直接接触. 在含有 HFiP 电解质中, 经过 200 周循环后的容量保持率(88%)明显高于空白电解液(58%). Huang 等^[34]开发了 4-(三氟甲基)-苯腈(4-TB)作为高电压 LNMO 电池添加剂, 将 300 周循环后的容量保持率提高至 91%(基线为 75%). 另外, 4-TB 作为电解质添加剂还能够提高高电压下 LNMO 电池的倍率和循环性能^[35]. 这种性能的提升可以解释为 4-TB 具有优先氧化的特性(优先于溶剂), 在正极表面形成 CEI, 抑制电解质的氧化分解以及 Mn 离子和 Ni 离子的溶解. Zheng 等^[36]使用三(五氟苯基)硼烷(TFPBP)作为阴离子受体, 有效提高了电极/电解质界面的稳定性. TFPBP 配位能力较强、氧溶解度较高, 可以

有效抑制结构晶格中释放的高活性氧的反应性, 减少正极表面副产物的沉积. 使用 TFPBP 减缓了副反应产物的积累, 稳定了循环过程中正极与电解质之间的界面, 提高了循环性能. Xia 等^[37]报道了一种氟代醚(六氟异丙基甲醚, HFPM)作为高电压电解液的共溶剂, 在 5.0 V 高电压电池 18650MCMB/LNMO 中循环 200 周后容量保持率为 82%. 研究表明, 氟代醚与高电压正极、石墨负极间兼容性好, 原因是其具有强抗氧化性和易还原分解特性. 然而, HFPM 沸点低(约 50 °C)、易挥发, 会给电池带来安全隐患.

本文选择一种具有氟代甲醚类似结构且沸点高、具有阻燃性^[38-39]的氟代醚(甲基九氟丁醚, MFE), 研究其作为高电压电解液添加剂对 NMC811 电池性能的影响. 首先考察 Li/NMC811 电池装配不含 MFE 添加剂的空白电解液在不同充电截止电压(充电至 4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8 V)下的循环稳定性, 确定充放电截止电压区间为 2.7~4.7 V; 随后考察不同含量 MFE 添加剂电解液的离子电导率, 比较在 Li/NMC811 电池中各自高电压电化学性能; 最后通过循环伏安(CV)曲线、电化学阻抗谱(EIS)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等方法, 探讨不同含量 MFE 添加剂对 NMC811 正极高电压电化学性能改善的潜在作用机制.

1 实验部分

1.1 电解液制备及电池组装

1.1.1 电解液制备

电解液制备均在充满高纯度氩气(99.99%)的手套箱(上海米开罗那机电技术有限公司)中进行, 水氧含量低于 10^{-6} . 空白电解液由 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆溶解在 EC 与 DMC(碳酸二甲酯)体积比为 1:1 的混合溶剂中制备而成. 在手套箱中分别将质量分数为 1%、3% 和 5% 的 MFE 添加剂溶解于空白电解液中, 制备不同 MFE 添加剂含量的电解液体系.

1.1.2 NMC811 正极材料极片制备

正极由 80% 的 NMC811 正极活性材料、10% 的 Super P 碳黑粉末导电材料以及 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂组成.

首先将 PVDF 按照质量比为 1:30 溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 然后用磁力搅拌器搅拌 6 h.

同时,在氩气手套箱中将 NMC811 正极材料和 Super P 碳黑粉末导电材料手动混合 20 min,研磨混合成均匀粉末加入 PVDF 溶液中,继续搅拌 12 h;然后使用刮板法将均匀的 NMC811 浆料涂在厚度为 25 μm 铝箔上;随后将得到的电极在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥炉中干燥 12 h,干燥后使用 MSK-T10 型手动压片机将电极片冲压成直径为 12 mm 的 NMC811 电极圆片.在组装电池前,所有电极片均需在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下再次干燥 6 h.

1.1.3 电池组装

在手套箱中,使用预先准备好的正极片和负极锂片(天津中能锂业公司)组装电池.选用商用 Celgard 2400(美国 Celgard 公司)作为隔膜,使用不同的电解液分别组装扣式半电池.

1.2 电池各项性能测试

1.2.1 电导率测试

使用 DDSJ-319L 电导率仪(上海 INESA 科学仪器有限公司),在室温下测量各种电解液的离子电导率.

1.2.2 电池充放电性能测试

在计算机控制的电池充放电系统(LAND CT 3002A K-1)上进行电池的充放电测试.测试过程中电流密度为 40 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

1.2.3 循环伏安测试

在 CHI660e 电化学工作站(上海晨华仪器有限公司)上进行循环伏安测试.测试中采用 Li/不锈钢不对称 CR2032 型扣式电池,用以评估所制备电解液的氧化稳定性.测试过程中扫描速度为 0.1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.2.4 电化学阻抗测试

在 CHI660e 电化学工作站对样品进行电化学阻抗谱测试,测试中电压振幅为 5 mV,频率为 $10^{-1}\sim 10^5$ Hz.

1.3 材料表征和测试

1.3.1 扫描电子显微镜表征

采用 S4800 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)对 NMC811 电极循环前后表面进行形貌表征.

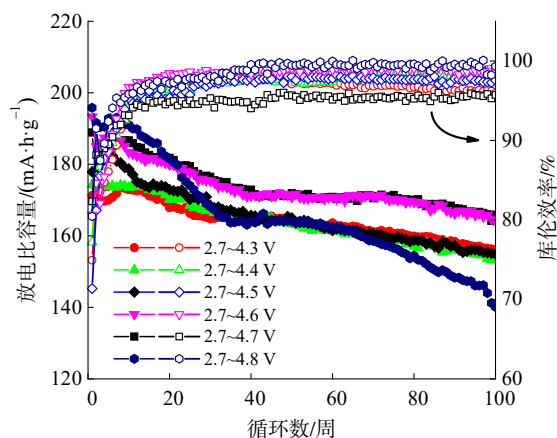
1.3.2 X 射线光电子能谱测试

将电极极片裁剪成正方形(5 mm $\times$ 5 mm)转移到 X 射线光电子能谱(英国 Kratos 公司)中测试,所有结合能的校正均以 284.8 eV 为基准.

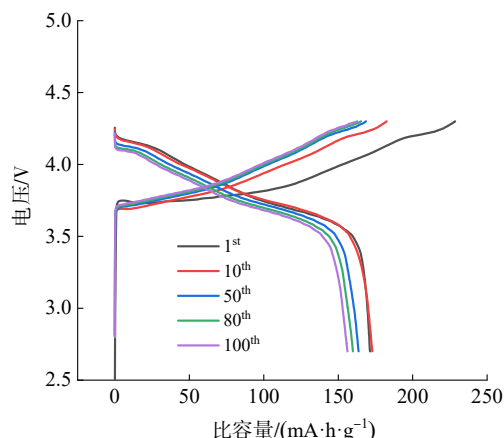
2 结果与讨论

2.1 不同充电截止电压下循环性能比较

首先比较装配空白电解液的 Li/NMC811 电池在不同充电截止电压(充电至 4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8 V)下的循环性能(图 1 和表 1).从表 1 可见,随着截止电压的升高,电池第 1 周的放电比容量增加,但循环 100 周后,其循环稳定性随电压的升高而降低,即当截止电压为 2.7~4.3 V 时,电池第 1 周的放电比容量最低,为 171.27 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 周后的放电比容量为 156.19 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 90.35%;当充电截止电压升高至 4.8 V 时,电池第 1 周放电比容量升至 199.77 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 周后的放电比容量仅为 140.08 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 70.13%.由于高充电截止电压 2.7~4.8 V 的电池循环稳定性除电解液影响外,还取决于材料本身在高脱锂下的稳定性,因此选择截止电压



(a) 40 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时不同截止电压下循环性能比较



(b) 截止电压为 2.7~4.3 V 时充放电曲线

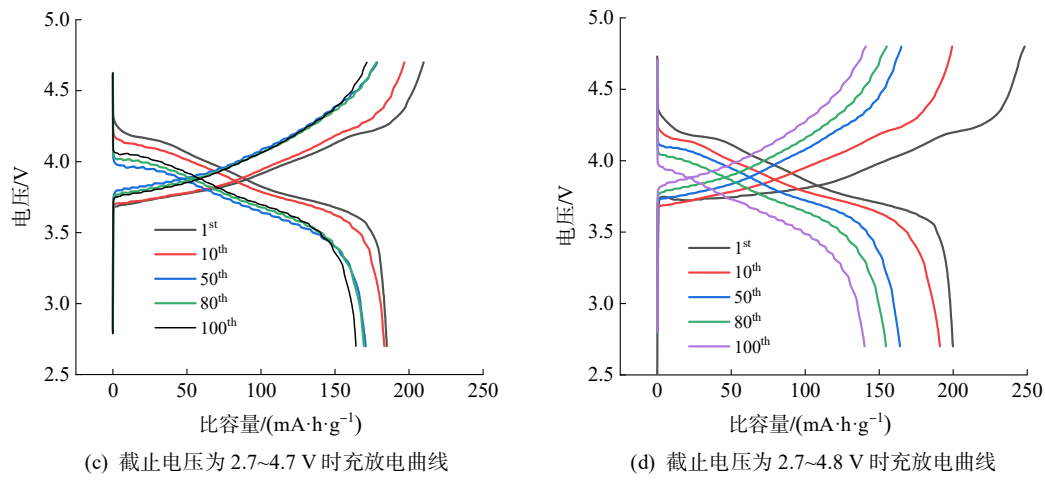


图 1 40 mA·g⁻¹ 时 Li/NMC811 电池在不同截止电压下的循环性能和充放电曲线

表 1 不同截止电压下 Li/NMC811 电池循环性能

充放电截止 电压/V	第 1 周放电比 容量/(mA·h·g ⁻¹)	第 10 周放电比 容量/(mA·h·g ⁻¹)	第 1 周库伦 效率/%	第 100 周放电比 容量/(mA·h·g ⁻¹)	容量保持率/% (100 周/10 周)
2.7~4.3	171.27	172.87	74.94	156.19	90.35
2.7~4.4	173.75	173.47	75.02	153.21	88.32
2.7~4.5	177.86	178.72	76.27	160.53	89.82
2.7~4.6	188.87	186.65	80.64	165.87	88.87
2.7~4.7	193.33	188.37	82.34	164.21	87.17
2.7~4.8	199.77	190.98	80.45	140.08	73.35

区间为 2.7~4.7 V, 在该区间电池第 1 周放电比容量为 193.33 mA·h·g⁻¹, 循环 100 周后放电比容量为 164.21 mA·h·g⁻¹, 容量保持率为 87.17%.

2.2 不同 MFE 添加剂含量电解液的离子电导率

电导率是影响电池内阻的重要因素之一, 不仅对电池的寿命有影响, 还对电池的比容量和放电倍率产生影响(图 2).

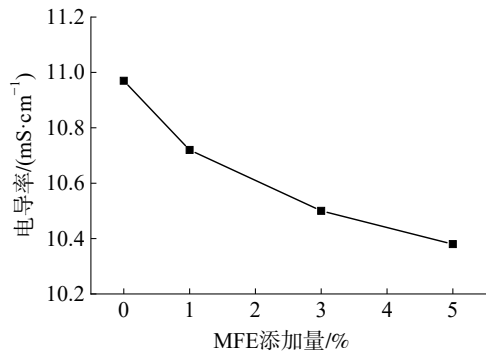


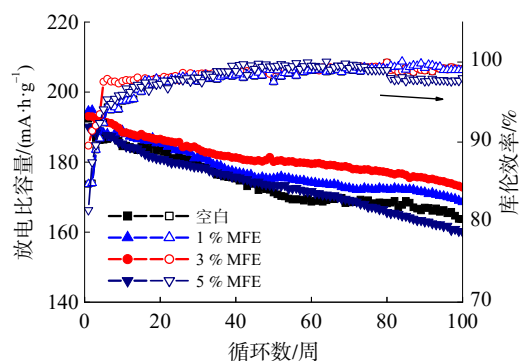
图 2 MFE 添加剂含量与电解液室温离子电导率的关系

从图 2 可见, 电解液的电导率随着 MFE 添加剂的增加逐渐减少. 不含添加剂的空白电解液表

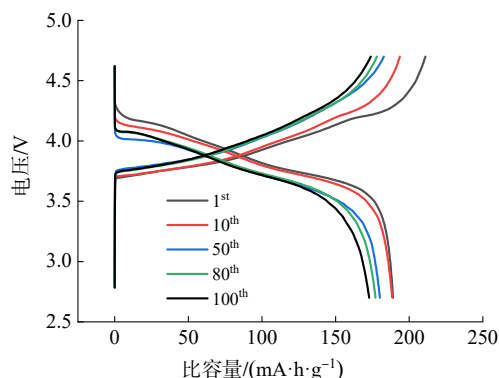
现最好, 离子电导率为 10.97 mS·cm⁻¹. 由于 MFE 添加剂溶解锂盐能力较差, 导致电解液的电导率下降. 当 MFE 添加剂质量分数为 3% 时, 其电解液的离子电导率为 10.50 mS·cm⁻¹, 基本能够满足电池对电解液电导率的要求.

2.3 不同 MFE 添加剂含量电解液在 Li/NMC811 电池中的电化学性能

图 3 是 MFE 添加剂电解液在 Li/NMC811 电池中循环性能和充放电曲线, 其中电流密度为 40 mA·g⁻¹ (0.2 C), 充放电区间为 2.7~4.7 V. 从图 3 可见, 与空白电解液电池相比, 添加不同质量分数 MFE 添加剂的 Li/NMC811 电池的循环性能得到了改善, 空白电解液电池循环 100 周后, 放电比容量从前 5 周的 187.6 mA·h·g⁻¹ 降至 164.21 mA·h·g⁻¹, 容量保持率为 87.53%. 添加质量分数为 1%、3% 和 5% MFE 添加剂的电池, 前 5 周平均放电比容量分别为 187.3、188.68、186.13 mA·h·g⁻¹, 循环 100 周后放电比容量分别降至 168.62、172.80、160.14 mA·h·g⁻¹, 且其容量保持率分别为 90.02%、91.58%、



(a) 循环性能比较

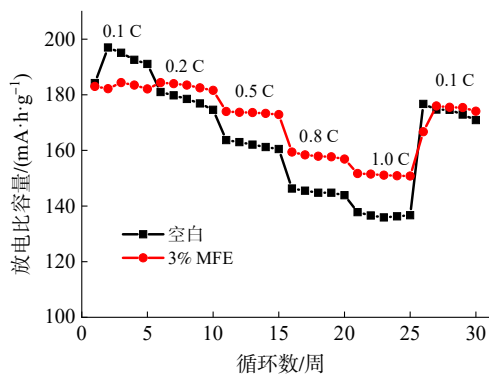


(b) 充放电曲线(电流密度为 0.2 C)

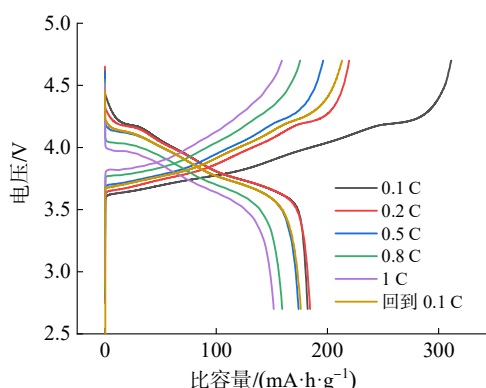
图3 MFE 添加剂电解液的 Li/NMC811 电池性能比较

86.03%. 由此可见, 添加质量分数为 3% MFE 添加剂电池的循环稳定性能最好, 而进一步增加 MFE 含量到 5% 时, 电池的库伦效率和可逆比容量明显下降, 其原因在于添加剂含量较高, 使得 CE 膜较厚, 不利于电池性能的发挥。

为进一步评估添加质量分数为 3% MFE 添加剂的 Li/NMC811 电池的倍率特性, 对电池在电流密度为 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 C 时进行充放电倍率测试, 结果如图 4 所示。从图 4 可见, 空白电解液电池在 0.1、0.2、0.5、0.8 C 时, 放电比容量分别为 192.00、178.16、162.10、145.06 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 1.0 C



(a) 倍率性能比较



(b) 充放电曲线

图4 含 3% MFE 添加剂的 Li/NMC811 电池性能比较

时, 放电比容量为 $136.66 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与之相比, 使用添加质量分数为 3% MFE 添加剂的 Li/NMC811 电池表现出较好的倍率性能, 在 0.1、0.2、0.5、0.8、1.0 C 时的放电比容量分别为 183.05、183.21、173.52、158.05、151.20 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当倍率恢复到 0.1 C 时, 空白电解液电池在 5 周循环后的容量保持率为 89.18%, 而使用添加质量分数为 3% MFE 添加剂的 Li/NMC811 电池, 在 5 周循环后的容量保持率高达 95.04%, 表明其明显优于空白电池的倍率循环性能。

2.4 MFE 添加剂对 Li/NMC811 电池性能的影响

为阐明 MFE 添加剂对 NMC811 电池正极高压下电化学性能的影响以及正极成膜的机理, 分别进行了 CV 曲线、EIS、SEM 和 XPS 等表征。

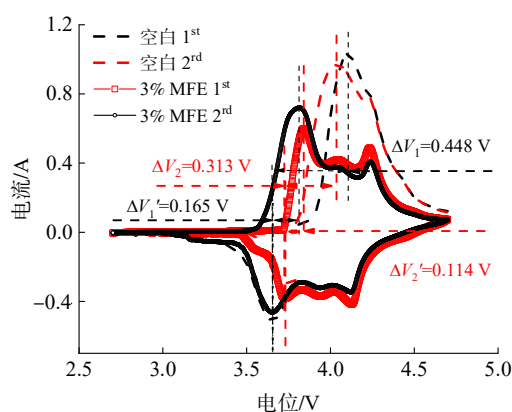
图 5 为 Li/NMC811 电池在 2 种电解液中前 2 周的 CV 曲线比较以及 EIS 表征, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。其中氧化峰和还原峰的电位差 (ΔV) 是 Li^+ 嵌入/脱嵌过程中的可逆指标, 电位差越小, 说明循环过程中发生的反应极化越小, Li^+ 的传输性能越好^[40]。从图 5(a)可以看出, 空白电池的电位差第 1 周循环 (ΔV_1) 为 0.448 V, 第 2 周循环 ($\Delta V_1'$) 为 0.165 V。含 3% MFE 添加剂电池的 2 周循环的电位差分别为 $\Delta V_2 = 0.313 \text{ V}$ 和 $\Delta V_2' = 0.114 \text{ V}$, 明显小于前者, 表明含 MFE 添加剂电池的极化小、可逆性好。由于空白电解液在充放电过程中在 NMC811 正极上发生不可逆的氧化分解, 导致电极界面较厚, 从而影响电极材料的正常电化学反应^[41-42]。EIS 反映电极与电解液间的电化学界面的阻抗性质, 如图 5(b)所示。结果表明, 在 0.2 C 下循环 100 周后, 含 MFE 添加剂电池的阻抗与空白电池相比下降明

显(电池界面阻抗(R_{ct}))分别为 $32.1\ \Omega$: $35.8\ \Omega$ 和 $72.7\ \Omega$: $110.3\ \Omega$), 表明 MFE 衍生的 CEI 膜具有良好的离子导电性, 可以有效减少电池阻抗^[43]. 总之, CV 曲线和 EIS 测试表明, MFE 添加剂可以降低 Li/NMC811 电池的界面阻抗, 明显改善电池的循环性能.

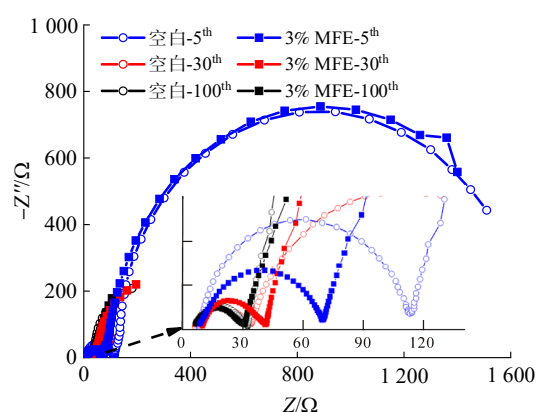
图 6 为 NMC811 电极在空白和 3% MFE 添加剂电解液中 $0.2\ C$ 倍率下循环 100 周后正极极片的 SEM 图像比较. 图 6(a)和(b)是 NMC811 正极极片在空白电解液中循环 100 周后表面出现的裂缝, 极片表面覆盖一层沉积物, 可能是电解液过度分解生成. 与之相比, 含 3% MFE 添加剂电池的正极极

片表面较为清洁(图 6(c)和(d)), NMC811 颗粒表面基本保持原来形貌. 原因可能是 MFE 能够在电极表面形成致密均匀的 CEI 膜, 有效抑制电解液的分解, 减少极片表面分解产物的附着.

图 7 为采用 XPS 研究 2 种体系下正极极片的元素分布. 从图 7 可以发现, 在 C 1s 谱中有 4 个峰, 分别对应 C—C 键($284.8\ eV$)、C—O 键($286.8\ eV$)、C=O 键和 C—F 键(PVDF 为 $291.2\ eV$). C=O 键对应峰主要来自电解质溶剂. 将含有 MFE 添加剂与空白电解液相比发现, C—C 键含量明显降低, 而 C—O 和 C—F 键含量变化不明显. 锂电池正极是通过锂离子嵌入/脱嵌反应来储存和释放电能^[44-45].



(a) 2 种电解液前 2 周 CV 曲线比较



(b) 2 种电解液电池的 EIS

图 5 Li/NMC811 电池在 2 种电解液中前 2 周的 CV 曲线以及 EIS

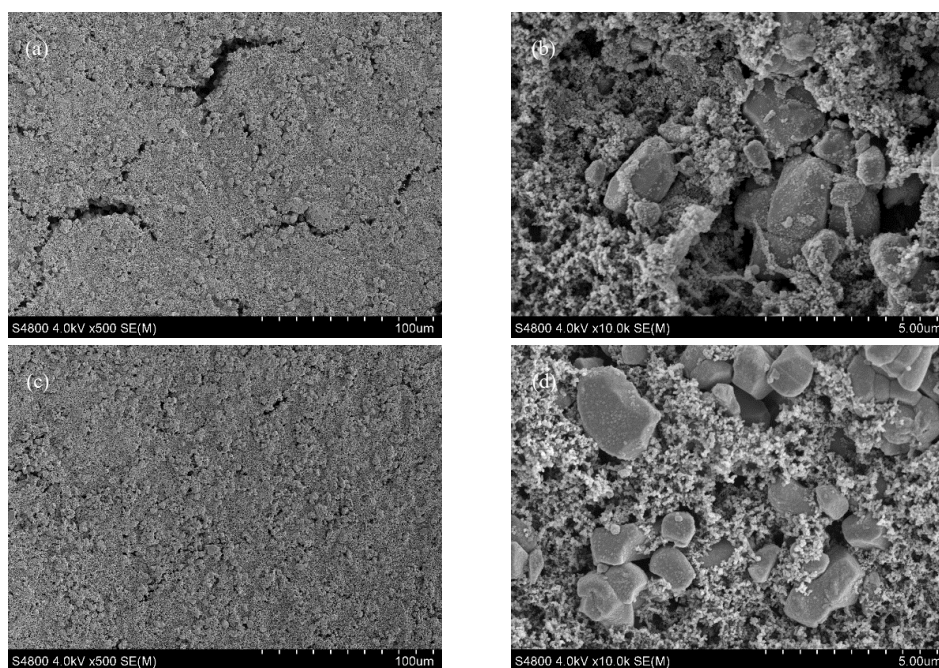


图 6 NMC811 电极在空白和 3% MFE 添加剂电解液中 $0.2\ C$ 倍率下循环 100 周后极片的 SEM 图像

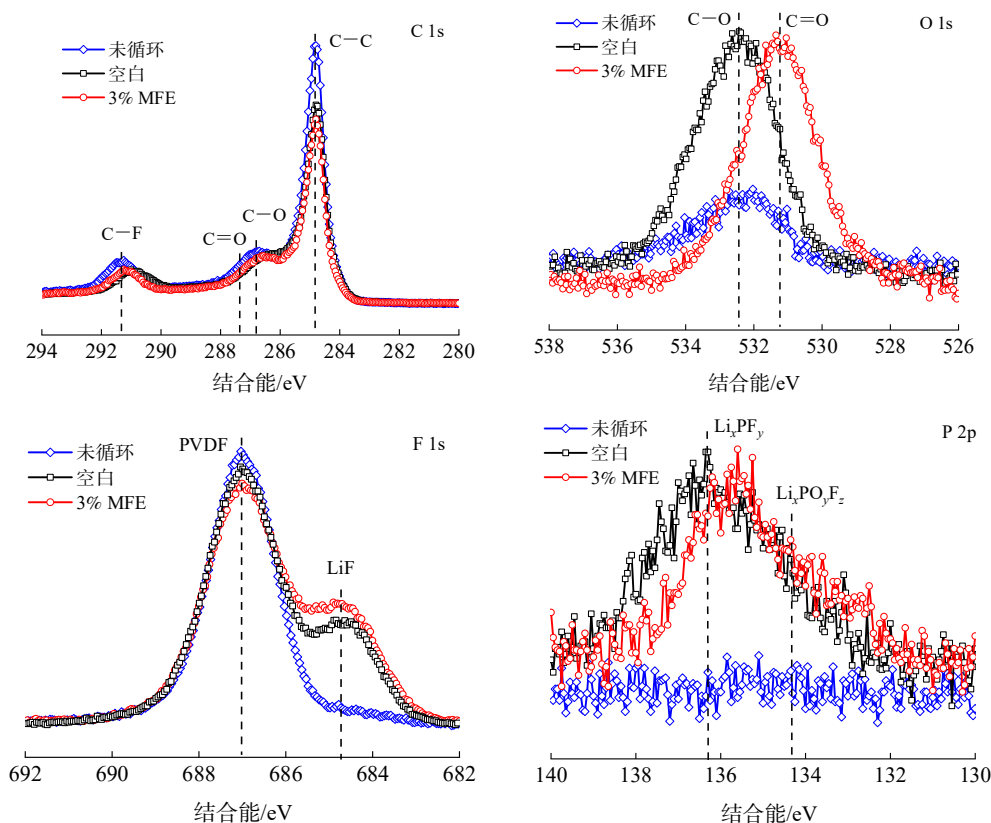


图7 NMC811 正极表面组分 XPS 图

当正极极片上 C 元素降低时,表示嵌入/脱嵌反应的程度降低,可以减少电池正极的容量衰减,延长电池的寿命,减少电池在循环过程中正极的极化。从图 7(b)可以发现, O 1s 谱上的 C—O 键升高较为明显,表示正极材料发生了氧化反应,其中 NiO 和 MnO 与电解液中的 Li^+ 结合形成更多的 C—O 键,暗示正极材料的氧化程度增加,材料中 NiO 和 MnO 含量增加,锂离子嵌入减少^[46]。而添加 MFE 添加剂后, C—O 键变成了 C=O 键,导致材料中氧原子与碳原子结合状态发生改变, C=O 键比 C—O 键更加稳定,因此在材料中形成 C=O 键可以减少氧化反应的发生,减缓正极材料的氧化程度,从而减少对材料结构的破坏^[47]。从图 7(c)可以发现,在 F 1s 谱上,左侧峰表示 PVDF 粘结剂中 F 的存在,而右侧峰则表示 LiF 的存在^[48]。当添加 3% MFE 添加剂后,在 684.75 eV 处的 LiF 峰含量高于空白电解液,表明添加 MFE 添加剂后会在正极表面生成一层富含 LiF 的 CEI 膜^[49]。通过对比图 7(d)的 P 2p 谱,可以发现 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 含量增大,说明添加 MFE 可以有效抑制电解液中 Li_xPF_y 的分解,

而且生成的 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 结构稳定性较高,不容易发生断裂和变形,从而保证了电池的安全性和循环寿命^[50]。

综上,根据 XPS 对 NMC811 电池电极表面成分研究,可以判定 MFE 对高电压 Li/NMC811 半电池性能改善作用明显,印证了上述结论。

2.5 MFE 添加剂在电池正极成膜的机理

在空白电解质中,随着高电压下循环数的增加,会形成一层较厚且不均匀的表面层,无法有效抑制电解液的分解,保护正极材料,从而影响电池性能(图 8)。

添加 MFE 添加剂后形成富含 LiF 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 的均匀薄膜,可以减少电解液分解产生的 HF 等一类物质直接接触 NMC811 电池材料表面,稳定其结构,因而可以提高锂电池的循环性能和安全性。机理是:一方面 F 原子取代氢原子提高了电解液的耐燃性;另一方面 F 原子取代有助于提高氧化稳定性,在 NMC811 电池正极上实现稳定界面作用。因此,添加质量分数为 3% MFE 添加剂后,提高了 Li/NMC811 电池的库仑效率和长期循环稳定性。

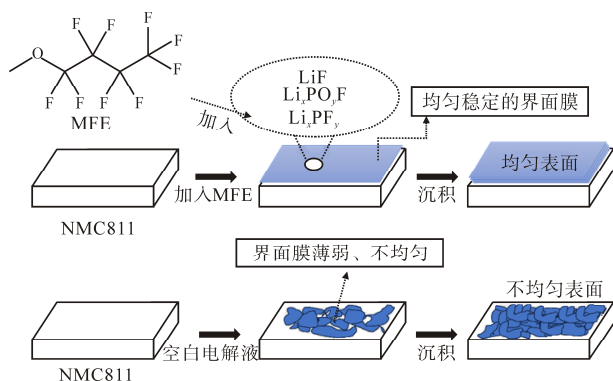


图8 MFE 添加剂的成膜机理

3 结语

通过电化学性能测试和物理表征, 探究了将 MFE 作为电解液添加剂引入 Li/NMC811 电池中的性能表现, 发现添加质量分数为 3% MFE 添加剂对提高电池循环稳定性和使用寿命效果最好. 在高截止电压(2.7~4.7 V)下, 相较空白电解液电池, 添加 3% MFE 添加剂电池 100 周循环后的容量保持率从 87.53% 提高到 91.58%. 表明 MFE 对 NMC811 电池材料表面的 CEI 形成有积极作用, 在高电压锂离子电池领域应用前景广阔.

参考文献:

- [1] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3:16-21.
- [2] CANO Z P, BANHAM D, YE S Y, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. *Nature Energy*, 2018, 3:279-289.
- [3] FENG X N, OUYANG M G, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.
- [4] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 12:e1800561.
- [5] NAYAK P K, YANG L T, BREHM W, et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(1):102-120.
- [6] YANG X R, LIN M, ZHENG G R, et al. Enabling stable high-voltage LiCoO₂ operation by using synergetic interfacial modification strategy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(43):2004664.
- [7] ZHENG Y Z, XU N B, CHEN S J, et al. Construction of a stable LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (NCM811) cathode interface by a multifunctional organosilicon electrolyte additive[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3):2837-2845.
- [8] ZHENG X, LIAO Y, ZHANG Z R, et al. Exploring high-voltage fluorinated carbonate electrolytes for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode in Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 42:62-70.
- [9] ZHOU K, ZHENG S Y, LIU H D, et al. Elucidating and mitigating the degradation of cationic-anionic redox processes in Li_{1.2}Mn_{0.4}Ti_{0.4}O₂ cation-disordered cathode materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49):45674-45682.
- [10] TAN S, JI Y J, ZHANG Z R, et al. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *ChemPhysChem*, 2014, 15(10):1956-1969.
- [11] ZHAO W M, ZHENG B Z, LIU H D, et al. Toward a durable solid electrolyte film on the electrodes for Li-ion batteries with high performance[J]. *Nano Energy*, 2019, 63:103815.
- [12] ZHAO W G, ZHENG J M, ZOU L F, et al. High voltage operation of Ni-rich NMC cathodes enabled by stable electrode/electrolyte interphases[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19):1800297.
- [13] ZHAO W G, ZOU L F, ZHENG J M, et al. Simultaneous stabilization of LiNi_{0.76}Mn_{0.14}Co_{0.10}O₂ cathode and lithium metal anode by lithium bis(oxalato)borate as additive[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(13):2211-2220.
- [14] XU M Q, LI W S, XING L D. Research processes on electrolytes for high voltage lithium ion battery[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(8):1289-1297.
- [15] ZHAO W M, JI Y J, ZHANG Z R, et al. Recent advances in the research of functional electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 6(1):84-91.
- [16] 邓邦为, 孙大明, 万琦, 等. 锂离子电池三元正极材料电解液添加剂的研究进展[J]. *化学学报*, 2018, 76(4): 30-48.
- [17] CHEN J, FAN X L, LI Q, et al. Electrolyte design for LiF-rich solid: electrolyte interfaces to enable high-performance micro-sized alloy anodes for batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5:386-397.
- [18] 马国强, 王莉, 张建君, 等. 含有氟代溶剂或含氟添加剂的锂离子电池电解液[J]. *化学进展*, 2016, 28(9):1299-1312.
- [19] VON ASPERN N, RÖSCHENTHALER G V, WINTER M, et al. Fluorine and lithium: ideal partners for

- high-performance rechargeable battery electrolytes[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(45):15978-16000.
- [20] 张玉坤. 含氟有机添加剂在锂离子电池电解液中的应用[J]. *有机氟工业*, 2022(3):31-37.
- [21] MA L, GLAZIER S L, PETIBON R, et al. A guide to ethylene carbonate-free electrolyte making for Li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(1):A5008-A5018.
- [22] HE H, WANG Y, LI M, et al. Effect of fluoroethylene carbonate additive on the low-temperature performance of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 925:116870.
- [23] HOU T Z, YANG G, RAJPUT N N, et al. The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF₆/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation[J]. *Nano Energy*, 2019, 64:103881.
- [24] BORDES A, EOM K, FULLER T F. The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si-graphene composite anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257:163-169.
- [25] CHEN X L, LI X L, MEI D H, et al. Reduction mechanism of fluoroethylene carbonate for stable solid: electrolyte interphase film on silicon anode[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(2):549-554.
- [26] PARK S, JEONG S Y, LEE T K, et al. Replacing conventional battery electrolyte additives with dioxolone derivatives for high-energy-density lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):838.
- [27] HEINE J, HILBIG P, QI X, et al. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive in tetraethylene glycol dimethyl ether based electrolytes for application in lithium ion and lithium metal batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(6):A1094-A1101.
- [28] XIA L, LEE S X, JIANG Y B, et al. Fluorinated electrolytes for Li-ion batteries: the lithium difluoro(oxalato)borate additive for stabilizing the solid electrolyte interphase[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(12):8741-8750.
- [29] MENG F H, ZHU S, GAO J H, et al. Effect of electrolyte additives on the performance of lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2021, 27(9):3821-3827.
- [30] LEE Y M, NAM K M, HWANG E H, et al. Interfacial origin of performance improvement and fade for 4.6 V LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ battery cathodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(20):10631-10639.
- [31] ZHENG X Z, HUANG T, PAN Y, et al. Enhancing the high-voltage cycling performance of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/graphite batteries using alkyl 3, 3, 3-trifluoropropanoate as an electrolyte additive[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22):18758-18765.
- [32] XU M Q, LIU Y L, LI B, et al. Tris (pentafluorophenyl) phosphine: an electrolyte additive for high voltage Li-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 18: 123-126.
- [33] VON CRESCE A, XU K. Electrolyte additive in support of 5 V Li ion chemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(3):A337.
- [34] HUANG W N, XING L D, WANG Y T, et al. 4-(Trifluoromethyl)-benzonitrile: a novel electrolyte additive for lithium nickel manganese oxide cathode of high voltage lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267:560-565.
- [35] 任宁, 卢世刚. 锂离子电池电解液添加剂 4-TB 的性能研究[J]. *电源技术*, 2016, 40(9):1753-1756.
- [36] 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.
- [37] XIA L, XIA Y G, WANG C S, et al. 5 V-class electrolytes based on fluorinated solvents for Li-ion batteries with excellent cyclability[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(11): 1707-1712.
- [38] ARAI J. A novel non-flammable electrolyte containing methyl nonafluorobutyl ether for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(10):1071-1079.
- [39] ARAI J. Nonflammable methyl nonafluorobutyl ether for electrolyte used in lithium secondary batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(2):A219.
- [40] XIONG X H, DING D, WANG Z X, et al. Surface modification of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ with conducting polypyrrole[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(9):2619-2624.
- [41] DONG M X, LI X Q, WANG Z X, et al. Enhanced cycling stability of La modified LiNi_{0.8-x}Co_{0.1}Mn_{0.1}La_xO₂ for Li-ion battery[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(5):1134-1142.
- [42] ZHENG Q F, XING L D, YANG X R, et al. N-allyl-N, N-bis(trimethylsilyl)amine as a novel electrolyte additive to enhance the interfacial stability of a Ni-rich electrode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials &*

- Interfaces, 2018, 10(19):16843-16851.
- [43] ZHANG H L, SUN C H, LI F, et al. New insight into the interaction between propylene carbonate-based electrolytes and graphite anode material for lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(12):4740-4748.
- [44] 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.
- [45] KUSACHI Y, ZHANG Z C, DONG J, et al. Electrode surface film formation in tris(ethylene glycol)-substituted trimethylsilane-lithium bis(oxalate)borate electrolyte[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(48): 24013-24020.
- [46] CUI Y Y, WANG Y L, GU S J, et al. An effective interface-regulating mechanism enabled by non-sacrificial additives for high-voltage nickel-rich cathode [J]. Journal of Power Sources, 2020, 453:227852.
- [47] GU W, XUE G Y, DONG Q Y, et al. Trimethoxyboroxine as an electrolyte additive to enhance the 4.5 V cycling performance of a Ni-rich layered oxide cathode[J]. eScience, 2022, 2(5):486-493.
- [48] NIEHOFF P, WINTER M. Composition and growth behavior of the surface and electrolyte decomposition layer of/on a commercial lithium ion battery $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode determined by sputter depth profile X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Langmuir, 2013, 29(51):15813-15821.
- [49] BOUAYAD H, WANG Z, DUPRÉ N, et al. Improvement of electrode/electrolyte interfaces in high-voltage spinel lithium-ion batteries by using glutaric anhydride as electrolyte additive[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(9):4634-4648.
- [50] WAGNER R, KORTH M, STREIPERT B, et al. Impact of selected LiPF_6 hydrolysis products on the high voltage stability of lithium-ion battery cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(45):30871-30878.

Methyl 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl ether (MFE) additive for improving the high voltage electrochemical performances of NMC811 cathode materials

ZHAO Yibo, TIAN Haoran, XIA Lan

(Faculty of Maritime and Transportation, Ningbo University, Ningbo 315832, China)

Abstract: Lithium metal batteries (LMBs) are regarded as having highly promising application prospects in the next-generation lithium-ion batteries due to their high energy density ($>500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$). High nickel cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) are an ideal choice for high energy density cathode materials for LMBs. However, the poor stability against oxidation of the conventional carbonated electrolytes at high voltages results in the parasitic reactions on the surface of NMC811 cathode, which leads to the thickening of the cathode-electrolyte interphase (CEI), consequently affecting the electrochemical performance of the batteries. In this work, methyl 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl ether (MFE) is selected as a high voltage cathode film-forming additive for Li/NMC811 batteries, and the electrochemical properties and the CEI film-forming mechanism of the NMC811 cells with this MFE additive are both investigated. The results from electrochemical testing methods, including charge-discharge tests, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM), as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), suggest that MFE participates in the formation of the CEI layer that is rich in LiF and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ on the surface of NMC811 at a voltage range of 2.7–4.7 V, which can protect the NMC811 materials from suffering the damage by HF produced from LiPF_6 decomposition, resulting in the enhanced capacity retention of Li/NMC811 batteries at high voltage (4.7 V vs. Li^+/Li) from 87.53% to 91.58% after 100 cycles.

Key words: lithium metal battery; electrolyte; additive; high voltage; high nickel ternary material; interphase

(责任编辑 史小丽)