

锰系正极材料电解液添加剂研究进展

韩亚敏^{1,2} 李世友^{1,2*} 赵冬妮^{1,2} 王 鹏^{1,2}

(1.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050;

2.甘肃省锂离子电池电解液材料工程实验室,兰州 730050)

摘 要 从电极表面成膜及钝化集流体等方面,分别阐述锰酸锂、镍锰酸锂、三元、富锂锰基这4种锰系正极材料常用电解液添加剂的作用机理,综述了锰系正极材料电解液添加剂的研究进展,指出深入研究电解液复合添加剂的协同作用,有助于提高锂离子电池的性能。

关键词 锰系,正极材料,电解液,添加剂,作用机理

Research status of electrolyte additives compatible with manganese-based anode material

Han Yamin^{1,2} Li Shiyu^{1,2} Zhao Dongni^{1,2} Wang Peng^{1,2}

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

2.Gansu Engineering Laboratory of Electrolyte Material for Lithium-ion Battery,Lanzhou 730050)

Abstract From the aspects of film formation on the electrode surface and the passivation of current collectors, the work mechanisms of electrolyte additives that usually used in four types of manganese-based anode materials(such as lithium manganate,lithium nickel manganese,ternary and lithium-rich manganese) were separately described,and reviewed the research progress of electrolyte additives for manganese-based anode materials.Besides,it was pointed out that the synergistic effect of electrolyte additives is studied in depth,which helps to improve the performance of lithium-ion batteries.

Key words manganese system,anode material,electrolyte,additive,action mechanism

锂离子电池具有能量密度高、循环性能好、储存时间长、自放电小等优点,作为理想的储能装置有望逐步替代传统储能装置,如铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池^[1]。锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解液和隔膜组成。目前,研究较多的正极材料是锰系、镍系、钴系、钒系等材料,其中锰系正极材料因毒性小、成本低、能量密度和理论容量高等优点成为研究热点之一。但是,锰系正极材料仍存在高温下容量衰减较严重及倍率性能低等缺点^[2],于是研究者通过改性(掺杂、包覆、复合等)以及在电解液中引入功能性添加剂来提高锰系正极材料的性能。与材料改性相比,引入添加剂是一种成本低、周期短、针对性强的优化电池性能的方法。

笔者从锰酸锂(LiMn₂O₄,简称为LMO)、镍锰酸锂(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄,简称为LNMO)、三元、富锂锰基这4种代表性锰系正极材料入手,综述了目前

锰系正极材料常用电解液添加剂的应用进展,阐述电解液添加剂改善锰系正极材料性能的机理。

1 锰系正极材料用电解液添加剂

通常情况下,通过引入成膜添加剂形成正极电解液界面(CEI)膜,阻碍电解液与正极材料的进一步接触,可以在一定程度上有效抑制溶剂的氧化分解,抑制酸的产生并缓解过渡金属离子的溶出,提高电池的循环稳定性、倍率性能和库伦效率等。

1.1 LMO用电解液添加剂

LMO具有立方尖晶石结构,具有热稳定性好、理论容量高(148mAh/g)、倍率性能优异、价格低廉等优点,是目前最有前途的动力电池材料之一。但是,由于电解液氧化分解产生酸引发锰离子溶解,姜-泰勒效应破坏晶体结构,导致LMO循环稳定性和高温性能变差。

基金项目:国家自然科学基金(51502124、21766017);白银市科技计划项目(2017-2-11G)

作者简介:韩亚敏(1992-),女,研究生,研究方向为电化学储能技术。

联系人:李世友(1980-),男,博士,教授,从事电化学储能技术研究工作。

Yamagiwa 等^[3]将 1,2-二氟甲基硅乙烷(FSE)作为电解液添加剂,研究了 FSE 对 LMO 性能的影响。电子显微镜、X 射线光电子能谱(XPS)分析表明,FSE 分解形成含硅和含氟薄层,沉积在石墨负极表面,在高温循环和储存过程中能够有效地保护石墨负极。含硅和含氟的表面层抑制了 Mn^{2+} 的溶解和沉积,防止由于表面电解质的过度分解而产生的自放电,从而提高了电池的电化学性能和首次充/放电的库仑效率。Wang 等^[4]以亚甲基二磺酸盐(MMDS)作为电解液添加剂,研究了 MMDS 对 LMO 性能的影响。电化学阻抗谱(EIS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 XPS 表征结果显示,MMDS 有助于形成稳定的钝化膜,抑制电解质溶剂的氧化和氢氟酸(HF)的生成,降低电解液的酸性并减少 Mn^{2+} 的溶解。Wang 等^[5]以甲苯磺酰基异氰酸酯(PTSI)作为电解液添加剂,研究了 PTSI 对 LMO 性能的影响。线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)、EIS、TEM、XPS 等分析结果表明,PTSI 可以在电极表面形成良好的 CEI 膜,抑制碳酸盐基溶剂的氧化,降低尖晶石中 Mn^{3+} 的溶出量。

此外,Dong 等^[6]研究了 *N*-甲基吡咯烷酮-醋酸双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([MMEPyrr][TFSI])作为电解液添加剂对 LMO 性能的影响。结果表明:电解液中加入质量分数 10% 的([MMEPyrr][TFSI])可以提高 LMO 的循环性能;循环 100 次电池初始放电容量保持率为 94%。负极电流扫描、红外光谱测试和 SEM 分析结果表明,[MMEPyrr][TFSI]作为电解液添加剂能够稳定铝集流体,抑制双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶液中铝集流体的腐蚀,提高电池的电化学性能。

1.2 LNMO 用电解液添加剂

LNMO 正极材料具有工作电压高(可达 4.7V)、能量密度高、理论比容量高、环境友好等优点,是理想的高电压正极材料。但 LNMO 在充放电过程中会发生阳离子混排,电解液在高电压下不稳定并会发生分解,损坏正极材料,导致高温循环和储存过程中 LNMO 容量衰减较快,电化学性能变差。

Xu 等^[7]的研究表明,双草酸硼酸锂(LiBOB)在 LNMO 表面形成富硼表面膜,阻止了锰离子的溶出,降低了 LNMO 的容量衰减。但是,LiBOB 基电解液不能解决 LNMO 库仑效率低的问题。基于上述机理,课题组研究了 4-吡啶硼酸锂(LPTB)作为

成膜添加剂对 LNMO 的影响。电化学测试结果表明,LPTB 浓度越高,参与形成 CEI 膜的 LPTB 量越大,抑制基准电解液分解的作用越强。同时,CEI 膜会优先在电极表面生成反应活性高的位点,从而抑制电解液与电极材料发生化学反应。与 LiBOB 相比,LPTB 不仅可以在正极材料表面生成富含硼酸盐的 CEI 膜,抑制锰离子的溶出,而且引入的 LPTB 可以提高 LNMO 库仑效率和电池性能。Liu 等^[8]用乙氧基-(五氟)环三磷腈(PFN)作为电解液添加剂,研究了 PFN 对 LNMO 性能的影响。结果表明,质量分数为 0.5% 的 PFN 优先氧化和分解,在正极材料表面形成致密均匀且薄的保护层,缩短了锂离子的扩散路径,降低了电池的界面电阻并抑制电解液分解和电极腐蚀,保护了材料的结构,提高了电池的循环稳定性和倍率性能。不燃性环磷腈与氟的组合结构使 PFN 具有高度协同阻燃效果,低含量的 PFN 几乎可以扑灭燃烧的电解质,保证了电池的使用安全性。Lin 等^[9]研究了噻吩作为电解液添加剂对 LNMO 性能的影响。结果表明,充电过程中噻吩在 4.5V 左右电压下被氧化,形成保护性正极膜和导电聚合物。形成的导电聚合物可以改善 LNMO 与导电碳之间的接触,提高电池的放电容量和倍率性能。噻吩的氧化产物参与正极膜的形成,抑制了电解质的分解,保证了材料结构的完整性,提高了电池的循环稳定性。

Qi 等^[10]在 LNMO 中添加经过热处理的炭黑导电添加剂,采用 XPS 研究炭黑表面的物种及其在石墨化过程中的变化情况。结果表明,含石墨化炭黑的电池具有更长的循环寿命。其主要原因在于石墨化过程将降低炭黑表面官能团的含量,从而明显削弱界面副反应强度,提高电池循环稳定性。

在高电压 LNMO 中还可以添加含硼添加剂,硼类添加剂优先氧化,在正极材料表面形成含硼膜,含硼膜抑制了电解液的分解,减少了大阻抗无机电解液分解产物(LiF)的形成,保护了正极晶体结构,抑制了过渡金属离子的溶解和沉积,从而提高了高电压下电池的循环性能和倍率性能。

1.3 锰系三元正极材料用电解液添加剂

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (简称为 LNCM) 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (简称为 NCM523) 正极材料具有成本低、毒性小、热稳定性高、电压范围宽等优点。电解液氧化分解生成酸会造成过渡金属 Mn 的溶出和材料晶体的开裂以及材料的相变,导致材料容量衰减严重,循环性能差,电导率和倍率性能

低。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料具有比容量高、扩散系数大、容量大等优点。除了过渡金属溶解、晶体开裂、相变等问题,对富镍正极材料而言,充电过程中还存在以下问题: Ni^{4+} 不稳定,易被还原成 Ni^{2+} ;在正极材料颗粒表面生成岩盐相 NiO ,阻碍锂离子的传输;正极材料的循环性能和倍率性能变差并且在高温储存时会产生气胀;正极材料的首次库仑效率低,存储性能差。

1.3.1 LNCM 用电解液添加剂

Yu 等^[11]以三甲基硼酯(TMB)作为电解液添加剂,研究了 TMB 对 LNCM 性能的影响。LSV、EIS、SEM、TEM、XPS 和电感耦合等离子体质谱等表征结果表明,TMB 优先于基准电解液氧化,对电解质的分解起到催化作用,在 LNCM 表面形成一层薄的低阻抗膜。低阻抗膜可以抑制电解质的氧化和 Mn 的溶解,稳定了电极/电解质界面,提高了 LNCM 在高电压下的循环性能和倍率性能。Wang 等^[12]研究了 TMB 作为电解液添加剂对 LNCM 性能的影响。结果表明,在电解液中添加质量分数 10% 的 TB 后,LNCM 在 0.5V 和 3.0V 电压下循环 200 次,其容量保持率为 89%。电化学性能测试表明,TB 优先于基准电解液氧化,在 LNCM 正极材料表面形成稳定的低阻抗膜,低阻抗膜可以抑制电解质的分解和 LNCM 中过渡金属离子的溶出,提高了电池的循环稳定性和倍率性能。Wang 等^[13]以(2,2,2-三氟乙基)-硼酸盐(TTFEB)作为电解液添加剂,研究了 TTFEB 对 LNCM 性能的影响。结果表明,电解液中添加质量分数 0.5% 的 TTFEB 后,在 0.5C 条件下电池的初始放电容量高达 185.3mAh/g,容量保持率达到 89.5%。电化学性能测试结果表明,在 LNCM 正极材料表面形成界面电阻较低且均匀的界面膜,通过减缓电解液的分解,可以防止正极结构的恶化,提高电池在高电压下的循环稳定性和倍率性能。

1.3.2 NCM523 用电解液添加剂

He 等^[14]研究了三乙烯基磷酸酯(TEP)作为电解液添加剂对 NCM523 的影响。结果表明,在电解液中添加质量分数 1% 的 TEP 后,在 3.0~4.6V 条件下,初始充电过程中,TEP 在正极材料表面的氧化分解比基准电解质低。电化学交流阻抗和后续的分析结果表明,添加剂在正极材料表面形成的保护层可有效地防止电解液其他组分的不可控氧化分解,因而提高了电池的循环稳定性能。Rong 等^[15]研究了 1,10-磺酰基二咪唑(SDM)作为电解液添加

剂对 NCM523 性能的影响。结果表明,在电解液中添加质量分数 0.25% 的 SDM,高压循环 50 次后电池的循环稳定性能优于基准电解液,SDM 电池容量保持率为 96.9%、基准电池容量保持率为 73.1%。SDM 电池具有较低的阻抗和较高的高温存储性能。表面分析结果表明,SDM 参与表面成膜,循环到高电压的同时为正极和负极提供保护,因此提高了电池的循环稳定性能。He 等^[16]研究了氟代碳酸亚乙酯/双(2,2,2-三氟乙基)作为电解质添加剂对 NCM523 性能的影响。EDS 和 XPS 测试结果表明,在电池石墨负极上未检测到保护正极材料结构的过渡金属。此外,X 射线衍射(XRD)分析结果表明,氟化电解质有助于保持 NCM532 晶体结构的稳定,改善电池的库仑效率和容量保持率。Li 等^[17]研究了 TMB 作为电解液添加剂对 NCM523 性能的影响。结果表明,在 4.8V 电压下,TMB 可以抑制电池的自放电。循环过程中,TMB 优先氧化成碳酸酯溶剂,在氧化物表面形成一层薄且具有保护性的正极膜,阻止正极材料与电解质接触,抑制电解质的分解,从而保证材料结构的完整性。

此外,Cameron 等^[18]以戊二酸酐(GA)作为电解质添加剂,研究了 GA 对 NCM532 性能的影响。结果表明,电解液中添加质量分数为 0.5% 和 1.0% 的 GA 后,经过 120 次循环电池表现出高容量保持率和库仑效率。LSV 分析结果显示 GA 优先氧化并产生碳酸盐,抑制电解质在石墨电极上的分解。环化电解液的核磁共振分析表明,GA 电池碳酸甲乙酯交换产物的减少,表明阴极材料表面任何过渡金属催化的酯交换中心都可能被“阻断”。

1.3.3 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 用电解液添加剂

Nurpeissova 等^[19]研究了环氧甘露醇作为电解液添加剂对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 性能的影响。结果表明,在 60℃ 反复循环条件下,将质量分数 0.1% 的环氧甘露醇添加到 1mol/L 六氟磷酸锂(LiPF_6) [$\text{V}(\text{碳酸乙烯酯}):\text{V}(\text{碳酸甲基乙基酯}):\text{V}(\text{碳酸二甲酯})=1:1:1$] 中,在正极形成 CEI 膜,超薄、均匀分布的 CEI 膜可以提高正极材料的热稳定性,防止容量损失和界面阻抗增长,阻碍活性物质的溶解以及与电解质的反应,改善电池的热稳定性。

Kang 等^[20]研究了亚硫酸丙烯酯(PS)作为电解液添加剂对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 性能的影响。结果表明,加入质量分数 2% 的 PS 后,在 60℃ 高温下电池的循环稳定性能大幅度改善:(1)电池初始容量保留率为 98.9%;(2)膜厚度仅增加 17.9% 且阻碍

了副反应的发生;(3)内部压力为 56.4kPa 时,不会产生大量气体。傅里叶变换红外光谱分析表明,正极材料表面被 PS 电化学氧化形成的烷基砜组分(RSOSR 和 RSO₂SR)覆盖。Deng 等^[21]研究了二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS)作为电解液添加剂对 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 性能的影响。XPS 分析结果表明,添加质量分数 1% 的 DPDMS 后,电池的极化和阻抗降低,缓解了电解质分解和过渡金属在正极材料表面的溶解,此外,DPDMS 的 Si—O 键通过与电解质中的氟化氢或五氟化磷物种络合,在改变正极电解质界面中发挥了重要作用,改善了电池的循环稳定性。

1.3.4 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 用电解液添加剂

Qiu 等^[22]研究了碳酸二苯酯作为电解液添加剂对 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 性能的影响。超高精度库仑法、EIS、气体演变测量以及自动存储实验、长期循环实验结果表明,加入质量分数 1% 的碳酸二苯酯后,电池的充电终点容量滑移速率和储存过程中的自放电速率下降,容量保持率和库仑效率提高。

Li 等^[23]研究了碳酸亚乙烯酯(VC)作为电解液添加剂对 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 性能的影响。结果表明,添加质量分数 2% 的 VC 后,在 4.3V 电压下电池的极化生长和阻抗半圆直径急剧增加,抑制了岩盐表层厚度的增加,电池的容量衰减减缓,有利于锂离子扩散路径和电池阻抗的增加。

1.4 富锂锰基正极材料用电解液添加剂

富锂锰具有放电比容量高(高于 250mAh/g)、原材料丰富和环境友好等优点,被认为是最具发展潜力的锂离子电池正极材料。但充放电循环过程中材料会发生过渡金属离子混排,即 Li 层被其他金属离子占据,导致层状结构向尖晶石结构转变,不仅增加 Li⁺ 迁移的动力学,而且减少了 Li⁺ 嵌入/脱出的位置,导致富锂锰基正极材料首次不可逆容量衰减严重,循环稳定性和倍率性能也不理想。

Zhou 等^[24]研究了亚磷酸三苯酯(TPPi)作为电解液添加剂对 Li_{1.16}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.54}O₂ 性能的影响。结果表明,电解液中添加质量分数 0.2% 的 TPPi 后,循环 90 次电池的容量保持率从 69.0% 提高到 89.6%。电化学和物理测试表明,TPPi 可以优先氧化,其氧化产物在正极形成了保护膜,可以抑制电解质的急剧分解,防止材料被破坏,抑制表面膜电阻的增长,缓解循环过程中电池的极化,改善电池的循环稳定性。Ma 等^[25]研究了 TTFEB 作为电解质添加剂对 Li_{1.16}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.54}O₂ 性能的

影响。光谱分析表明,电解液中添加质量分数 0.5% 的 TTFEB 能够降低正极/电解质中间层含锂无机物的含量,使正极材料表面 Mn⁴⁺ 的还原最小化,抑制副产物生成和表面膜的生长,减少循环过程中的电池极化。另外,生成的薄膜可以抑制过渡金属溶解,提高电池的放电容量和库仑效率并延长电池循环寿命。Cha 等^[26]研究了二氟草酸硼酸锂(LiODFB)作为电解质添加剂对 (xLi₂MO_{3-1-x})LiMO₂ (M-Co, Mn, Ni) 性能的影响。结果表明,电解液中添加质量分数 1% 的 LiODFB 后,经过 100 次循环电池的初始放电容量保持率为 82.7%。XPS 表征结果显示, LiODFB 在正极材料表面产生了富 LiF 表面膜,改变了石墨负极和富锂正极的表面化学性质,揭示了正极的电解质碳酸乙烯酯(EC)组分的还原分解机理,并生成 CEI 膜。此外,在电极-电解质界面处,CEI 膜可以提供有效的电子和离子传输路径,改善了电池的循环稳定性和倍率性能。

Zheng 等^[27]研究了苯基乙烯砜(PVS)作为电解质添加剂对 Li(Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13})O₂ 性能的影响。结果表明,分子中的双键赋予 PVS 优先氧化性,芳环可以保证界面膜的化学稳定性,硫赋予界面膜离子导电性,电解质添加剂在层状富锂氧化物上构建了保护性正极界面膜,改善了电池的循环稳定性和倍率性能。

2 结语

锂离子电池锰系正极材料电化学性能差,首次库仑效率低,首次不可逆容量衰减严重,循环稳定性和倍率性能也不理想。针对这些问题,通过引入添加剂的方式来改善电池性能。添加剂通过分解沉积在正极材料表面,形成良好的 CEI 膜,防止电解液中的酸性物质腐蚀电极材料阻止镍、锰等过渡金属溶出,提高了电池的循环稳定性。电池的电化学性能通过添加抑制铝集流体腐蚀的添加剂得到有效改善。通过添加提高电解质界面膜导电性的添加剂提高电池的容量保持率,抑制了高电压下溶剂的分解。含硼类添加剂可以改善高电压下镍锰酸锂电池的循环和倍率性能,含硫类添加剂在高电压电解液体系可以有效地降低界面阻抗,改善高温下三元正极材料的循环稳定性、倍率性能。为满足添加剂效率高、不与其他物质产生副反应等要求,今后需要深入研究复合添加剂的协同作用,以提高锂离子电池的性能。

参考文献

- [1] 姚路.废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[D].新乡:河南师范大学,2016.
- [2] 吴贤文.电解液对 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能改善及其机理研究[D].长沙:中南大学,2013.
- [3] Yamagiwa K, Morita D, Yabuuchi N, et al. Improved high-temperature performance and surface chemistry of graphite/ LiMn_2O_4 Li-ion cells by fluorosilane-based electrolyte additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 160: 347-356.
- [4] Wang R, Li X, Wang Z, et al. Manganese dissolution from LiMn_2O_4 cathodes at elevated temperature; methylene methanedisulfonate as electrolyte additive[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(1): 19-28.
- [5] Wang R H, Li X, Wang Z, et al. Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of lithium manganese oxide spinel cathode at elevated temperature using p-toluenesulfonyl isocyanate as electrolyte additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 815-823.
- [6] Dong T, Zhang S, Zhang L, et al. Improving cycling performance of LiMn_2O_4 battery by adding an ester-functionalized ionic liquid to electrolyte[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 68(12): 1911-1917.
- [7] Xu M, Zhou L, Dong Y, et al. Development of novel lithium borate additives for designed surface modification of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1308-1319.
- [8] Liu J, Song X, Zhou L, et al. Fluorinated phosphazene derivative—a promising electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries; from electrochemical performance to corrosion mechanism[J]. *Nano Energy*, 2018, S2211285518300971.
- [9] Lin H B, Huang W Z, Rong H B, et al. Improving cyclic stability and rate capability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode via protective film and conductive polymer formed from thiophene[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(4): 1123-1132.
- [10] Qi Xin, Blizanac B, Dupasquier A, et al. Influence of thermal treated carbon black conductive additive on the performance of high voltage spinel Cr-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ composite cathode electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(3): 339-343.
- [11] Yu Q, Chen Z, Xing L, 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.
- [12] Wang Z, Xing L, Li J, et al. Trimethyl borate as an electrolyte additive for high potential layered cathode with concurrent improvement of rate capability and cyclic stability[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 184: 40-46.
- [13] Wang L, Ma Y, Wang P, et al. Interface modifications by tris (2,2,2-trifluoroethyl) borate for improving the high-voltage performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /cathode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): 1924-1932.
- [14] He M, Su C C, Peebles C, et al. Mechanistic insight in the function of phosphite additives for protection of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode in high voltage Li-ion cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11450.
- [15] Rong H, Xu M, Zhu Y, et al. A novel imidazole-based electrolyte additive for improved electrochemical performance of high voltage nickel-rich cathode coupled with graphite anode lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 312-321.
- [16] He M, Su C C, Feng Z, et al. High voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /graphite cell cycled at 4.6V with a FEC/HFDEC-based electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(15): 1700109.
- [17] Li J, Xing L, Zhang L, et al. Insight into self-discharge of layered lithium-rich oxide cathode in carbonate-based electrolytes with and without additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 17-25.
- [18] Cameron Peebles, He Meinan, Feng Zhenxing, et al. Investigation of glutaric anhydride as an electrolyte additive for graphite/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ full cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): 173-179.
- [19] Nurpeissova A, Park D I, Kim S S, et al. Epicyanohydrin as an interface stabilizer agent for cathodes of Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 163(2): 171-177.
- [20] Kang K S, Choi S, Song J H, et al. Effect of additives on electrochemical performance of lithium nickel cobalt manganese oxide at high temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253: 48-54.
- [21] Deng B, Wang H, Ge W, et al. Investigating the influence of high temperatures on the cycling stability of a $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode using an innovative electrolyte additive[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 236: 61-71.
- [22] Qiu W, Xia J, Chen L, et al. A study of methyl phenyl carbonate and diphenyl carbonate as electrolyte additives for high voltage $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ /graphite pouch cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 318: 228-234.
- [23] Li J, Liu H, Xia J, et al. The impact of electrolyte additives and upper cut-off voltage on the formation of a rocksalt surface layer in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(4): 655-665.
- [24] Zhou Z, Ma Y, Wang L, et al. Triphenyl phosphite as an electrolyte additive to improve the cyclic stability of lithium-rich layered oxide cathode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 216: 44-50.
- [25] Ma Y, Zhou Y, Du C, et al. A new anion receptor for improving the interface between lithium- and manganese-rich layered oxide cathode and the electrolyte[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2141-2149.
- [26] 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.
- [27] Zheng X, Wang X, Cai X, et al. Constructing a protective interface film on layered lithium-rich cathode using an electrolyte additive with special molecule structure[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30116.

收稿日期: 2018-05-14

修稿日期: 2019-08-04