

引用:张朝阳,张迎,段俊峰,等. 二氟草酸硼酸锂和三(三甲基硅基)硼酸酯协同作用在高电压电解液中的应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2025, 38(5): 707-714.

Citation:ZHANG Chaoyang,ZHANG Ying,DUAN Junfeng,WAN Haojie,DONG Lei,ZENG Rong,LIU Jianwen. Application of synergistic action of lithium difluoroxalate and trimethylsilyl borate in high voltage electrolyte[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(5): 707-714.

文章编号 1672-6634(2025)05-0707-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025040014

二氟草酸硼酸锂和三(三甲基硅基)硼酸酯协同作用在高电压电解液中的应用

张朝阳¹,张迎¹,段俊峰²,万豪杰¹,董磊²,曾嵘¹,刘建文¹

(1. 湖北大学 新能源与电气工程学院,湖北 武汉 430062;2. 湖北九邦新能源科技有限公司,湖北 天门 431702)

摘要 在传统电解液中,由于主溶剂环状碳酸酯的最高占据分子轨道值较高,当充电电压达到 4.3 V 甚至更高时,环状碳酸酯不断氧化分解,在高电压下电解液的不稳定性会导致电池容量的骤减,因此开发耐高压型电解液迫在眉睫。用二氟草酸硼酸锂(LiODFB)对部分六氟磷酸锂(LiPF₆)进行取代,同时加入正极成膜添加剂三(三甲基硅基)硼酸酯(TMSB),通过 LiODFB 和 TMSB 的协同作用抑制溶剂的分解,形成含 B—O、Si—O 和适量 LiF 的正极表面界面膜,稳定正极材料结构,提高电解液在 4.6 V 电压下的氧化稳定性。基于以上,将所设计的电解液:0.5 mol/L LiPF₆ + 0.5 mol/L LiODFB + FEC : EMC (体积比为 1 : 3) + TMSB(质量分数为 5%),应用于 Li/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 全电池。该电解液匹配的电池在 4.6 V 下以 1 C 电流密度循环 500 圈后还具有 131.4 mA · h · g⁻¹ 的放电比容量和 70.3% 的容量保持率。

关键词 锂离子电池;电解液;高电压

中图分类号 O646;TM912

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Application of synergistic action of lithium difluoroxalate and trimethylsilyl borate in high voltage electrolyte

ZHANG Chaoyang¹,ZHANG Ying¹,DUAN Junfeng²,WAN Haojie¹,
DONG Lei²,ZENG Rong¹,LIU Jianwen¹

(1. College of New Energy and Electrical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. Hubei Jiubang New Energy Technology Co. Ltd., Tianmen 431702, China)

Abstract In conventional electrolytes, due to the high value of the highest occupied molecular orbital of the main solvent cyclic carbonate, cyclic carbonate is constantly oxidized and decomposed when the charging voltage reaches 4.3 V or even higher, and the instability of the electrolyte at high voltages leads to a sudden decrease in the battery capacity. Therefore, the development of high-voltage resistant electrolyte is

收稿日期:2025-04-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21978073,U190321);湖北省重点研发计划项目(2023BAB148);武汉都市圈协同创新项目(2024070904020440)资助

通信作者:刘建文,男,汉族,博士,教授,湖北省“楚天英才”,省级双创人才,研究方向:新能源材料,E-mail:jianwen@hubu.edu.cn。

urgent. In this work, lithium difluoro-oxalate borate (LiODFB) was used to replace part of lithium hexafluorophosphate (LiPF_6), and the anode film-forming additive tris (trimethylsilyl) borate (TMSB) was added at the same time, to inhibit the decomposition of the solvent through the synergistic effect of LiODFB and TMSB, and to form a cathode electrolyte interface film containing B—O, Si—O and an appropriate amount of LiF, to stabilize the structure of the cathode material, and to improve the stability of the electrolyte in the oxidation of 4.6 V. Based on the above, the designed electrolyte formulation: 0.5 mol/L LiPF_6 + 0.5 mol/L LiODFB + FEC : EMC (1 : 3) + TMSB (weight percent 5%) was used. Applied to Li/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ full cell, the electrolyte-matched cell also has a discharge specific capacity of 131.4 mA · h · g⁻¹ and a capacity retention of 70.3% after cycling 500 cycles at a current density of 1 C at 4.6 V.

Keywords lithium-ion batteries; electrolyte; high voltage

0 引言

锂离子电池自发展以来,由于其自身能量密度高、自放电率低、电压稳定等优点而得到广泛应用^[1-3]。除了在电动汽车领域中,锂离子电池在海洋探测、航天装备和家庭储能中逐渐兴起^[4]。为了进一步提高锂离子电池在不同储能领域的实际应用,实现锂离子电池高能量密度的目标,工业和学术界对开发高压锂离子电池都表现出极大的兴趣^[5-9]。然而锂离子电池在高电压下想要保持高容量和高倍率性能,电解液的选择至关重要^[10]。传统电解液电化学窗口有限,在电压为 4.3 V 以上时碳酸酯有机溶剂将会失去电子发生氧化分解形成有机副产物,这些有机副产物堆积在正极材料表面极其不利于稳定正极表面界面(CEI)膜的形成^[11-14],严重影响电池循环寿命。Lai 等^[15]提出使用二氟草酸硼酸锂(LiODFB)作为高压添加剂,在正极表面构建稳定的含硼正极电解液界面,使 Li/LCO 电池在 4.5 V 电压以 1 C 电流密度历经 300 次循环后还具有 87.7% 的容量保持率。Jiang 等^[16]提出用七甲基二硅氮烷作为电解液添加剂,阻断 HF 对正极材料的伤害和过渡金属的溶出,使用该添加剂组装的石墨/NMC811 全电池在 4.4 V 电压下历经 2 528 次循环后还具有 80% 的容量保持率。

通过与文献对比,本工作将含硼锂盐和硅氧添加剂联用,提高电解液的高压稳定性,在溶剂方面采用具有较低最高占据分子轨道值和高介电常数(90.5)的氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为电解液主溶剂^[17],介电常数较低的碳酸甲乙酯(EMC)降低电解液粘度作为助溶剂^[18]。配合二氟草酸硼酸锂(LiODFB)和三(三甲基硅基)硼酸酯(TMSB)使用,从而缓解 FEC 和 EMC 在正极表面的氧化分解。基于此思路,设计了 0.5 mol/L LiPF_6 + 0.5 mol/L LiODFB + FEC : EMC(体积比为 1 : 3) + 质量分数为 5% 的 TMSB 电解液,应用在工作电极为 Li/LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 的锂离子全电池中。

1 实验部分

在本工作中所用到的 FEC、TMSB 和 EMC(电池级),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,使用分子筛进行除水干燥处理;六氟磷酸锂(LiPF_6)和 LiODFB(电池级),均购自湖北九邦科技股份有限公司,在充满氩气的手套箱中开启使用。

1.1 正极极片的制备及溶剂和锂盐的处理

取 Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 粉末(电池级,湖北九邦科技股份有限公司),按活性物质 : 导电剂 : PVDF 的质量比 8 : 1 : 1 进行搅拌混合,在搅拌过程中加入 N-甲基吡咯烷酮调节粘度。搅拌完毕之后用刮刀将浆料均匀刮覆在铝箔上。置于 120 °C 烘箱中干燥 10 h 后,冲压成直径为 8 mm 的圆片,活性物质含量为 3.1~3.8 mg/cm²。

1.2 电解液的配置

在该工作设计的电解液中,0.5 mol/L LiPF_6 作为锂盐,溶剂 FEC : EMC 组成的电解液简称 FE。在 FE 基础上加入质量分数为 5% 的 TMSB 组成的电解液简称 TFE。在 FE 基础上加入 0.5 mol/L LiODFB

作为第二种锂盐组成的电解液简称 FED。在 FED 基础上加入质量分数为 5% 的 TMSB 组成的电解液简称 TFED。具体如表 1 所示。

表 1 电解液的组成
Tab. 1 Composition of electrolytes

电解液	组成
FE	0.5 mol/L LiPF_6 + FEC : EMC(体积比 1 : 3)
TFE	0.5 mol/L LiPF_6 + FEC : EMC(体积比 1 : 3) + TMSB(质量分数 5%)
FED	0.5 mol/L LiPF_6 + 0.5 mol/L LiODFB + FEC : EMC(体积比 1 : 3)
TFED	0.5 mol/L LiPF_6 + 0.5 mol/L LiODFB + FEC : EMC(体积比 1 : 3) + TMSB(质量分数 5%)

1.3 电池的组装、电化学和材料表征测试

本工作采用的电池型号为 CR 2025 型扣式电池。在 H_2O 和 O_2 含量均匀小于 1×10^{-8} 的手套箱中进行电池装配。首先将正极极片置于正极壳中央,移取 15 μL 电解液滴加在正极极片表面,然后加入隔膜,在隔膜表面上滴加 15 μL 电解液,再依次加入锂片、垫片、弹片、负极壳。组装完毕后用电池封装机封装。将组装好的电池静置 8 h,完成电池内部正负极和隔膜的润湿过程。

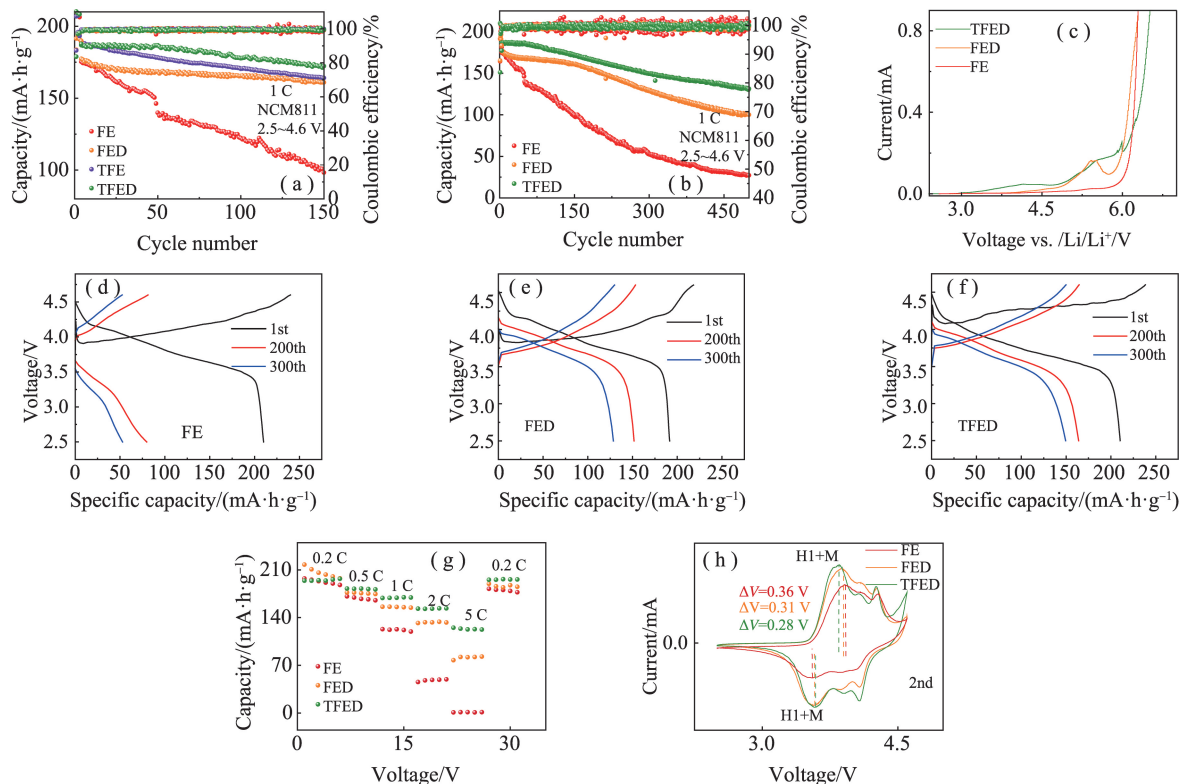
Li/NMC811 全电池在充放电工作站(武汉蓝电公司)进行恒流充放电和倍率性能测试。测试电压区间: 2.5~4.6 V。循环伏安测试(CV)在上海辰华电化学工作站上进行,扫描速率为 0.1 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)测试以放电状态频率范围为 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz 在电化学工作站上进行。线性扫描伏安(LSV)测试在电化学工作站上进行,扫描速率为 1 mV/s,初始电位为 0.5 V,终止电位为 7 V。恒电位计时电流法也在电化学工作站上进行测试,采样频率为 5 Hz,极化电位为 4.6 V。利用场发射扫描电子显微电镜(SEM, Gemini-SEM)表征循环后 NMC811 正极极片的形貌。利用透射电子显微镜(TEM, Tecnai-G2)研究 NMC811 正极极片循环后界面膜的状态。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)表征 NMC811 正极极片中的元素及其含量。利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE)表征 NMC811 正极极片(003)和(104)峰值强度变化。

2 结果与讨论

2.1 不同电解液组装的 Li/NMC811 全电池电化学性能及 LSV、CV 测试

首先对四种电解液组装的 Li/NMC811 全电池在室温、4.6 V 和电流密度为 1 C 条件下进行 150 次循环测试,如图 1(a)所示。FE、TFE、FED 和 TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池经 150 次循环之后分别具有 98.3、164.11、161 和 172.3 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,四者性能出现差异。使用 FE 电解液组装的 Li/NMC811 全电池在充放电过程中,当电压高达 4.6 V 时溶剂发生分解,所以形成的 CEI 膜富含有机物,导致离子传输速率下降,造成电池寿命下降。当在 FE 电解液基础上加入 TMSB 后,TMSB 作为正极成膜添加剂会在正极侧发生氧化分解,当电压升高时电解液会不可避免地生成 HF 等腐蚀性物质,危害正极材料。然而 TMSB 分解副产物可以与产生的 HF 结合从而增强正极材料的耐腐蚀性,进而有利于提高电池的循环性能。当 LiODFB 作为第二种锂盐加入电解液,由于 ODFB $^-$ 拥有良好的成膜功能,它的加入可以减轻部分溶剂的氧化分解,循环性能优于 FE 电解液。在 FED 基础上加入 TMSB,通过 TMSB 与 ODFB $^-$ 的协同作用,两者可以在正极界面发生氧化分解,在最大程度上抑制溶剂的分解,稳定正极材料结构,因此循环性能优于另外三种电解液。进一步,通过长循环测试及后续性能表征,着重对单锂盐电解液 FE、双锂盐电解液 FED、和 TFED 三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池进行分析测试,研究 LiODFB 和 TMSB 的协同作用。如图 1(b)所示,对三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池在循环 500 次后三者性能出现明显差异,放电比容量分别为 26.9、99.7 和 131.4 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。容量保持率分别为 15.00%、56.03%和 70.30%。使用 TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池表现出优异的长循环性能。此外对 FE、FED 和 TFED 三种电解液组装的 Li/Pt 半电池进行测试,来分析电解液的氧化程度。如图 1(c)所示,FED 和 TFED 氧化电流的增加趋势优

先于 FE、尤其是 TFED 氧化电流在 3.1 V 左右出现增加现象,这一现象说明 TMSB 和 LiODFB 会优先氧化分解,抑制溶剂分解。进一步对比三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池不同圈数的充放电曲线图,如图 1(d~f)所示,可以看出 FE 电解液组装的 Li/NMC811 全电池随着循环次数的增加,放电电压平台和充放电比容量发生明显下降。与 FE 和 FED 相比,TFED 放电电压平台下降不明显,充放电比容量损失较小,表现出较低的极化。如图 1(g)所示、对比三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池的倍率性能可以看出,TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池在 5 C 电流密度下放电比容量仍然高于 FE 和 FED,说明 TFED 具有优异的倍率性能。为了了解电池的循环可逆性,对三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池进行 CV 测试、如图 1(h)所示,选取循环第二次的 CV 结果进行对比,在扫描过程中,H1+M 相转移的电位差分别为 0.36、0.31 和 0.28 V,TFED 电位差最小。这反映了 TFED 在循环过程中有良好的电化学可逆性,容易达到稳态。



注:(a) 150 圈循环性能;(b) 500 圈循环性能;(c) LSV 曲线;(d) FE 不同圈数放电曲线;(e) FED 不同圈数放电曲线;(f) TFED 不同圈数放电曲线;(g) 倍率性能;(h) CV 曲线。

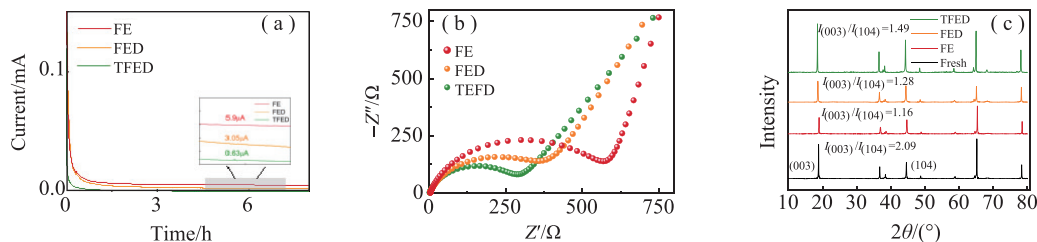
图 1 不同电解液组装的 Li/NMC811 全电池电化学性能及 LSV、CV 曲线

Fig. 1 Electrochemical performances of Li/NMC811 full cells assembled with different electrolytes and LSV, CV curves

2.2 电流-时间曲线、EIS 及 XRD 测试

电解液对 Al 集流体的腐蚀会对电池电化学性能产生影响^[19]。因此对三种电解液组装的 Li/Al 电池进行测试,探究电解液对铝箔的稳定性。图 2(a)为三种电解液组装的 Li/Al 电池的电流-时间曲线(I - T)曲线。可以看出,随着测试的进行三者漏电流出现差异,截取 4~8 h 的数据进行放大比较,可以看出 FE、FED 和 TFED 电解液组装的 Li/Al 电池漏电流分别为 5.9、3 和 0.63 μ A,由此可以得知 TFED 电解液对铝集流体有着较好的钝化能力。进一步对三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池在循环 100 次后的阻抗进行测试对比,如图 2(b)所示,FE、FED 和 TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池阻抗分别为 568、383 和 86 Ω 。TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池在循环 100 圈后的阻抗明显变小,这主要是因为 ODFB⁻ 和 TMSB 在正极侧的协同作用,抑制了溶剂分解,从而形成均匀稳定低阻抗的 CEI 膜,提高了锂离子传输速率,降低电池内部阻抗。在 NMC811 材料中过渡金属离子占据(003)晶面,锂离子占据(104)晶面, Ni^{2+} 有可能会占据 Li^{+} 位点发生锂镍混排, Ni^{2+} 将迁移到 Li^{+} 位点,导致两者峰值强度的变化^[20], $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值越低,混

排程度越严重。因此对比了三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池循环 100 圈后和未循环的 NMC811 正极材料 XRD 谱图,如图 2(c)所示。其中未循环的 NMC811 正极材料 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值为 2.09,FE、FED、TFED 电解液组装的 Li/NMC811 全电池循环后的 NMC811 正极材料 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值分别为 1.16、1.28 和 1.49。TFED 的 NMC811 正极材料锂镍混排程度最小,这也进一步说明通过 LiODFB 和 TMSB 的协同作用可以保持 NMC811 正极材料在高压循环下的正常结构,有利于电池循环寿命的提高。



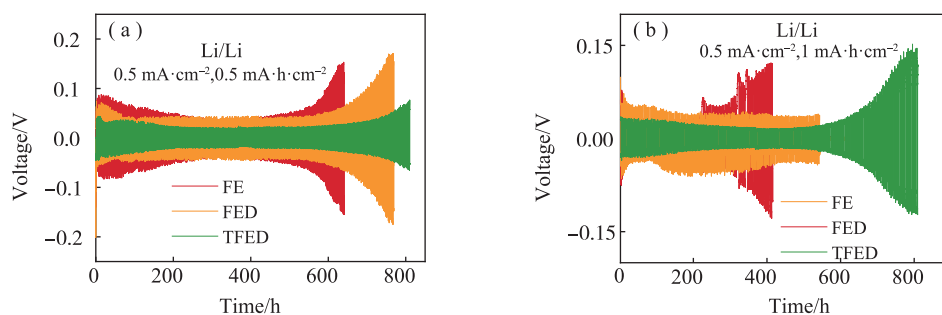
注:(a) Li/Al 电池的 I - T 曲线;(b) Li/NMC811 全电池在循环 100 次后的 EIS 谱;(c) 循环 100 圈后和未循环的 NMC811 正极材料 XRD 谱图。

图 2 三种电解液组装的 Li/Al 电池和 Li/NMC811 全电池的稳定性测试

Fig. 2 Stability tests of Li/Al batteries and Li/NMC811 full cells assembled with three different electrolytes

2.3 电解液与锂金属的兼容性测试

为了验证三种电解液对锂金属的兼容性,对三种电解液组装的锂锂对称电池进行测试,如图 3(a, b)所示。在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,FE 电解液组装的锂锂对称电池历经 445 h 循环后极化电位开始增大,FED 电解液组装的锂锂对称电池经历 530 h 循环后极化电位开始增大,FED 电解液组装的锂锂对称电池循环寿命高于 FE。TFED 电解液组装的锂锂对称电池在经历 600 h 循环后开始出现极化电位的增大,循环寿命显著高于 FE 和 FED 电解液。这说明 TMSB 和 ODFB⁻ 协同作用可以改善电解液和锂金属的兼容性,缓解锂枝晶的产生。在电流密度不变的情况下将面容量提升至 $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$,FE 电解液组装的锂锂对称电池仍然不能实现均匀的锂沉积和剥离,并且在 400 h 左右电池发生短路。FED 电解液组装的锂锂对称电池仍不能实现长时间的锂沉积和剥离,在 580 h 左右发生电池短路。而 TFED 电解液组装的锂锂对称电池依然可以保持较长时间的循环寿命。



注:(a) $0.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$;(b) $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

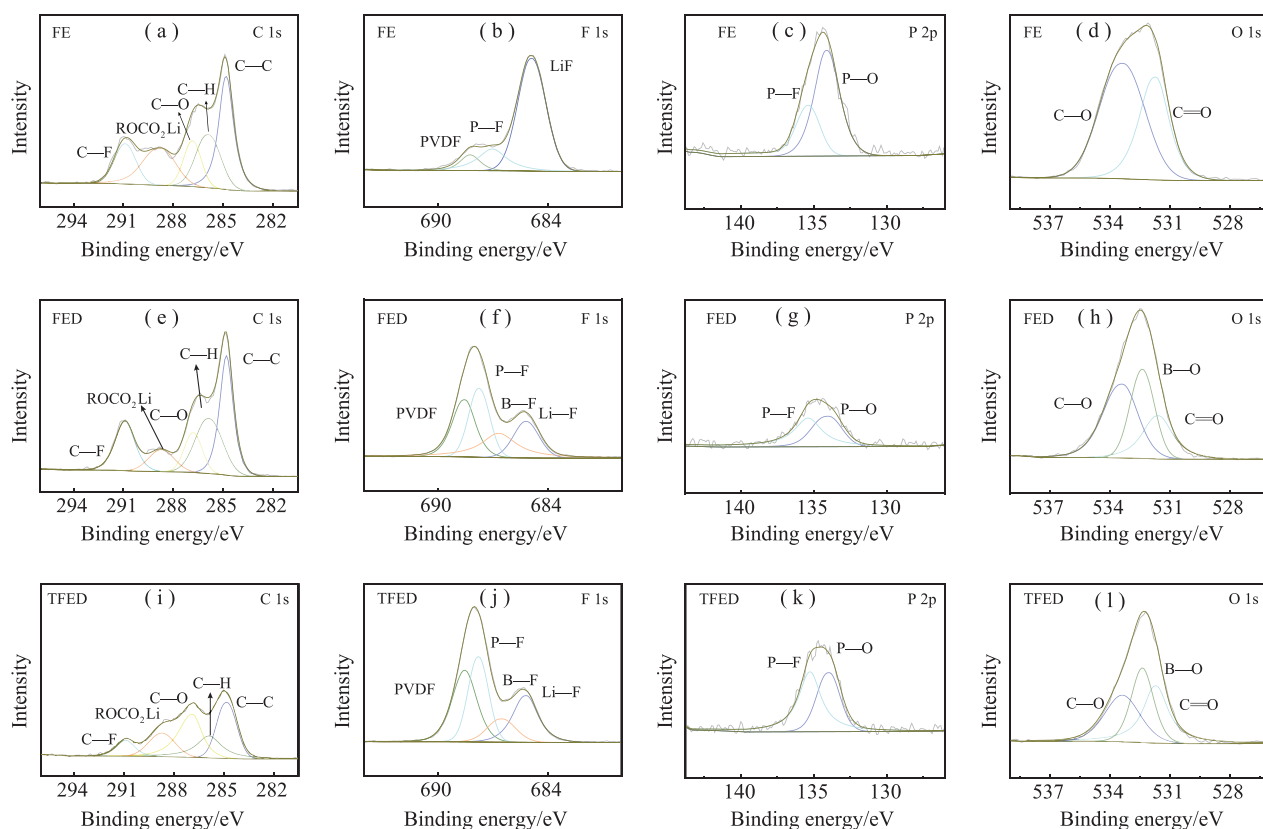
图 3 在不同面容量条件下三种电解液组装的锂锂对称电池电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performances of lithium-lithium symmetric batteries assembled with three electrolytes under different face capacity conditions

2.4 循环后的 NMC811 正极材料 XPS 测试

为了研究电解液在正极表面分解后形成的产物对电池循环性能的影响,对三种电解液组装的 Li/NMC811 全电池在循环 100 圈后的 NMC811 材料正极极片进行 XPS 测试。如图 4(a, e, i)所示,在 C 1s 中使用三种电解液循环后的 NMC811 正极极片检测出五个特征峰(峰值出现略微偏移,测试误差),分别为 C—C(284.80 eV,导电碳特征峰)、C—H(285.9 eV,烷氧基锂)、C—O(286.9 eV,烷氧基锂)、 ROCO_2Li (288.7 eV,烷氧基锂)、C—F(290.9 eV,粘结剂 PVDF 特征峰)^[21],从 C 1s 中可以看出使用 FE 电解液循环

后的 NMC811 正极极片中 ROCO_2Li 和 $\text{C}-\text{O}$ 峰强度高于 FED 电解液,这说明在 FE 电解液中由于 FEC 和 EMC 处于溶剂化结构中,使得两者在高电压充放电过程中会发生氧化分解,表现出 ROCO_2Li 、 $\text{C}-\text{O}$ 的较高峰值强度。使用 FED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 ROCO_2Li 和 $\text{C}-\text{O}$ 峰值强度下降的现象,可以证明由于大量的 LiODFB 的引入会使得 ODFB^- 参与溶剂化结构,降低 FEC 和 EMC 的氧化分解。FED 和 TFED 的 ROCO_2Li 、 $\text{C}-\text{O}$ 峰值强度相差不大,但在 TFED 中观察到 $\text{C}-\text{H}$ 峰值强度发生了更为明显的降低,这有力的证明了通过 TMSB 的引入会优先于 FEC 和 EMC 在正极表面发生氧化分解。如图 4(b, f, j)所示,在 F 1s 中观察到使用 FE 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 LiF (685.2 eV)峰值强度极高^[22],这意味着将会有更多的 PF_6^- 阴离子与 FEC 和 EMC 相互作用,从而在正极界面发生氧化分解产生大量 LiF ,大量的 LiF 堆积在正极表面会增加电池界面阻抗使电池容量衰减。在使用 FED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 LiF 含量最低,这表明在引入 LiODFB 之后会减轻 PF_6^- 的分解,但是在 CEI 中少量的 LiF 会影响 Li^+ 在界面处的扩散传输,在使用 TFED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中含有含量适中的 LiF ,并且适量的 LiF 有利于降低电池界面阻抗,提升 Li^+ 在界面处的扩散传输。如图 4(c, g, k)所示,在 P 2p 中 $\text{P}-\text{F}$ (135.4 eV)、 $\text{P}-\text{O}$ (134.1 eV)为 LiPF_6 分解产物^[23],发现使用 FE 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 $\text{P}-\text{O}$ 含量最高,而使用 TFED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 $\text{P}-\text{O}$ 含量适中,这与 F 1s 中 LiF 的强度趋势相对应。如图 4(d, h, l)所示,在 O 1s 可以看出使用 FE 电解液循环后的 NMC811 正极极片中, $\text{C}-\text{O}$ (533.4 eV)、 $\text{C}=\text{O}$ (531.7 eV)来自于 EMC 和 FEC 的分解,而在使用 FED 和 TFED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 $\text{C}-\text{O}$ 强度明显下降,且生成了 $\text{B}-\text{O}$ (532.4 eV)峰^[24]。如图 5(a~c)所示,在 B 1s 中可以看出使用 FED 和 TFED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中含有 $\text{B}-\text{O}$ (191.8 eV)峰,这也进一步证明了 LiODFB 会参与 CEI 膜的形成, $\text{B}-\text{O}$ 键可以使 CEI 膜具有更高的离子导电性和传输性,有利于锂离子的传输扩散进而提高电池的电化学性能。如图 5(d~f)所示,与 FE 和 FED 相比使用 TFED 电解液循环后的 NMC811 正极极片中 Si 2p 含有 $\text{Si}-\text{O}_x$ (102.1 eV)峰^[25],这进一步证明 TMSB 会在正极

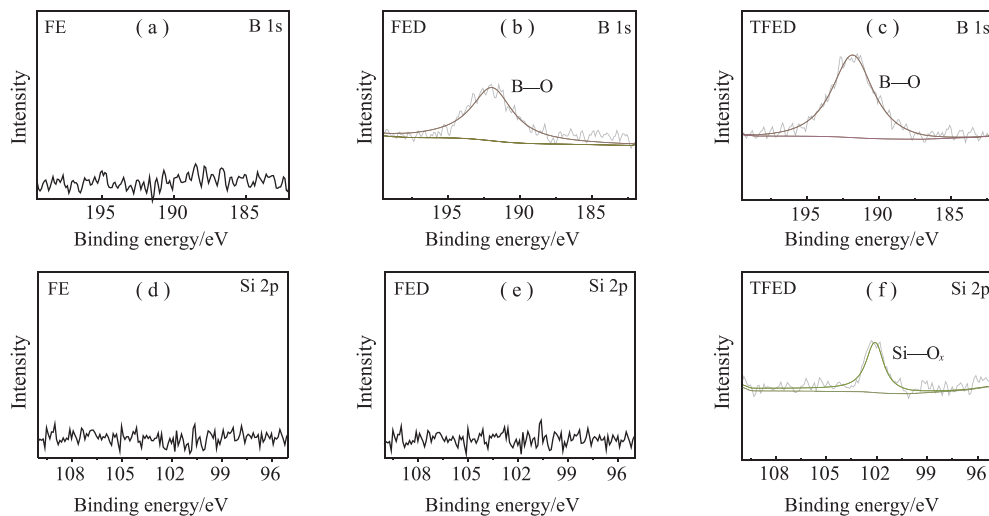


注:(a,e,i) C 1s;(b,f,j) F 1s;(c,g,k) P 2p;(d,h,l) O 1s。

图 4 循环后 NMC811 正极材料的 XPS 对比

Fig. 4 XPS comparison of NMC811 cathode material after cycling

表面发生氧化分解。Si—O键可以结合由溶剂和锂盐分解产生的HF,减轻HF对正极材料的腐蚀程度、阻止电解液渗透到材料内部,从而在高电压下提高Li/NMC811全电池的循环性能^[26]。通过XPS得出,由于LiODFB和TMSB的协同作用会减缓FEC和EMC在NMC811正极表面的氧化分解,提高电解液整体的抗氧化性能,且形成含B—O和Si—O物质的CEI膜,提高锂离子的扩散传输,保护正极材料结构,提高Li/NMC811全电池在4.6 V下的循环寿命。



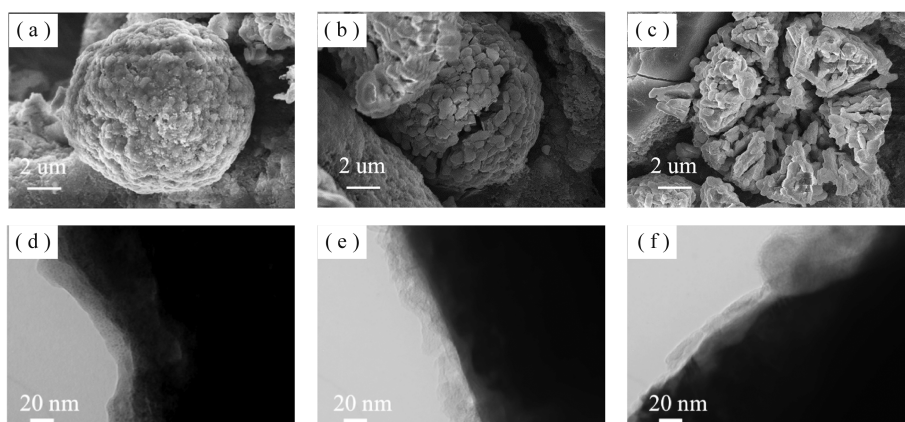
注:(a,b,c) B 1s;(d,e,f) Si 2p。

图5 循环后NMC811正极材料的XPS谱

Fig. 5 XPS spectra of NMC811 cathode material after cycling

2.5 循环后的NMC811正极材料SEM和TEM测试

对三种电解液组装的Li/NMC811全电池在循环100圈后的NMC811正极极片进行了SEM和TEM测试,如图6(a~c)所示。从SEM图像中可以看出,使用TFED电解液循环后的NMC811正极材料整体结构比较完整,使用FED电解液循环后的正极材料出现裂缝,这使电解液渗透到材料内部导致电池容量下降,而使用FE循环后的NMC811正极材料结构发生破裂。这证明了在FE电解液中由于溶剂大量分解,副产物堆积在正极侧不能稳定正极材料结构,并且在高电压充放电过程中,这种含大量有机物的CEI界面层机械性能较差,难以承受正极材料在高电压充放电过程中的体积变化;同时 PF_6^- 也会在正极处氧化分解, PF_6^- 分解会产生HF等腐蚀性物质,腐蚀正极材料,造成材料结构坍塌使得电池在循环过程中容量急剧衰减。进一步对三种电解液TEM图进行比较。如图6(d~f)所示,在TFED电解液中的NMC811正极材料表面形成了



注:(a,d) TFED;(b,e) FED;(c,f) 循环后的FE。

图6 NMC811正极材料的SEM和TEM图像

Fig. 6 SEM and TEM images of NMC811 cathode material

致密均匀的 CEI 膜,有利于离子传输,降低界面阻抗。在 FED 电解液中 NMC811 正极材料表面形成的 CEI 膜稍厚,含有少量分布不均匀的沉积物,而在 FE 电解液中 NMC811 正极材料表面形成的 CEI 膜分布及其不均匀,且形成了大量沉积物,这主要是由溶剂分解造成,这将导致界面阻抗的增加,不利于锂离子传输扩散过程,使电池在循环过程中容量严重下降。

3 结论

在本工作中设计了一种常规浓度的双盐电解液,在此基础上加入优先氧化的成膜添加剂 TMSB,抑制溶剂的分解,并在正极表面生成含 B—O、Si—O 键和适量 LiF 的低阻抗 CEI 膜,实现锂离子在正极界面的快速嵌入和脱出。用该电解液装配的 Li/NMC811 全电池在 4.6 V 截止电压、电流密度为 1 C 条件下进行 500 次充放电循环后,放电比容量为 $131.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 70.3%。这项工作为 4.6 V 高电压下的电解液配方设计提供了新的研究方向。

参 考 文 献

- [1] CHEN X, ZHANG H, LIU J H, et al. Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: mechanism, design strategies and challenges[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 21-46.
- [2] XIA X D, QIAN X Y, CHEN C, et al. Recent progress of Si-based anodes in the application of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108715.
- [3] HOU D Y, BAI F N, DONG P, et al. Recent development of low temperature plasma technology for lithium-ion battery materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 584: 233599.
- [4] KHAN F M N U, RASUL M G, SAYEM A S M, et al. Design and optimization of lithium-ion battery as an efficient energy storage device for electric vehicles: a comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 108033.
- [5] XU T Y, FENG H W, LIU W, et al. Opportunities and challenges of high-entropy materials in lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(10): 4884-4902.
- [6] MOTALIB HOSSAIN M A, TIONG S K, HANNAN M A, et al. Recent advances in silicon nanomaterials for lithium-ion batteries: synthesis approaches, emerging trends, challenges, and opportunities[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 40: e00964.
- [7] CAI X S, YUE Y Y, YI Z, et al. Challenges and industrial perspectives on the development of sodium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2024, 129: 110052.
- [8] TIAN Y S, ZENG G B, RUTT A, et al. Promises and challenges of next-generation “beyond Li-ion” batteries for electric vehicles and grid decarbonization[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1623-1669.
- [9] JIA H, XU W. Electrolytes for high-voltage lithium batteries[J]. *Trends in Chemistry*, 2022, 4(7): 627-642.
- [10] FAN X M, HUANG Y D, WEI H X, et al. Surface modification engineering enabling 4.6 V single-crystalline Ni-rich cathode with superior long-term cyclability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6): 2109421.
- [11] KRAVCHYK K V, ZUND T, WORLE M, et al. NaFeF₃ nanoplates as low-cost sodium and lithium cathode materials for stationary energy storage[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(6): 1825-1829.
- [12] WANG T Y, WAN R C, TANG Z H, et al. Dual-salts localized high-concentration electrolyte for Li- and Mn-rich high-voltage cathodes in lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 20(42): 2401364.
- [13] YAMAZAKI S, TATARA R, MIZUTA H, et al. Consumption of fluoroethylene carbonate electrolyte-additive at the Si-graphite negative electrode in Li and Li-ion cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(29): 14030-14040.
- [14] WATTHAISONG P, SUTHIRAKUN S, HIRUNSIT P. Mechanistic study of the effect of epoxy groups on ethylene carbonate decomposition reaction on carbon anodes of sodium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(15): 8031-8044.
- [15] LAI P B, HUANG B Y, DENG X D, et al. A localized high concentration carboxylic ester-based electrolyte for high-voltage and low temperature lithium batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141904.
- [16] JIANG S, LI R H, CHEN L, et al. Deciphering the purification additive chemistries for ultra-stable high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(15): 2417285.
- [17] DONG Z Z, ZHANG J H, ZHU L, et al. Attenuating reductive decomposition of fluorinated electrolytes for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36(4): 109773.

(下转第 755 页)

- [24] MCDONALD K D, BARTLETT B M. Microwave synthesis of spinel MgFe₂O₄ nanoparticles and the effect of annealing on photocatalysis[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(12): 8704-8709.
- [25] 王晓云, 付爱民. Ag 掺杂 MnFe₂O₄/UV 活化过硫酸盐降解废水中对硝基苯酚[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(9): 245-260.
- [26] SABRI M, HABIBI-YANGJEH A, CHAND H, et al. Activation of persulfate by novel TiO₂/FeOCl photocatalyst under visible light: facile synthesis and high photocatalytic performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117268.
- [27] FU H, MA S, ZHAO P, et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe₂O₄ magnetic nano-architecture for organic pollutants degradation: Structure dependence and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 157-170.
- [28] 杨晴, 孙昕, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解甲基橙的影响因素研究[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(8): 2715-2721.
- [29] LIANG C, LIN Y T, SHIN W H. Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 187-192.
- [30] LI X, LIU X, LIN C, et al. Cobalt ferrite nanoparticles supported on drinking water treatment residuals: an efficient magnetic heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for the degradation of atrazine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 208-218.
- [31] LI Y, FAN J, FENG X, et al. Degradation of organics using LaFeO₃ as a persulfate activator under low-intensity ultra-violet-light irradiation: Catalytic performance and mechanism[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(7): 1043-1052.
- [32] HE J, SHAO D W, ZHENG L C, et al. Construction of Z-scheme Cu₂O/Cu/AgBr/Ag photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2017, 203: 917-926.
- [33] YE Y, YANG H, WANG X, et al. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme g-C₃N₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalysts[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 82: 14-24.
- [34] HE N, YU Z, YANG G, et al. Selective adsorption and photocatalytic degradation of antibiotics by LaFeO₃ modified Ag₃PO₄@ sepiolite composite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 672: 131712.
- [35] JING J, CAO C, MA S, et al. Enhanced defect oxygen of LaFeO₃/GO hybrids in promoting persulfate activation for selective and efficient elimination of bisphenol A in food wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126890.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 714 页)

- [18] QIN D M, CHENG F Y, CAO M L, et al. Unraveling the incompatibility mechanism of ethylene carbonate-based electrolytes in sodium metal anodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 94: 560-567.
- [19] CHEN J Q, BAI Z H, LI X T, et al. Reduced graphene oxide-modified aluminum foils as highly conductive and corrosion-resistant cathode current collectors for Li-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 155002.
- [20] WU H, ZHOU X, YANG C, et al. Concentration-gradient Nb-doping in a single-crystal LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂ cathode for high-rate and long-cycle lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 18828-18835.
- [21] LIU C L, LI Z J, JIANG L L, et al. Dipole-dipole interactions in electrolyte to facilitate Li-ion desolvation for low-temperature Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 104: 678-686.
- [22] WU Y, WANG Z Y, WANG Z L, et al. Tailoring stress-relieved structure for ternary cobalt phosphoselenide@N/P codoped carbon towards high-performance potassium-ion hybrid capacitors and potassium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 180-194.
- [23] LI X, LUO F, YU M M, et al. Enhancing lithium metal battery performance with a perfluorinated bisalt electrolyte achieving high-voltage stability up to 4.8 V[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 75: 104048.
- [24] SUN Z Y, LI F K, DING J Y, et al. High-voltage and high-temperature LiCoO₂ operation via the electrolyte additive of electron-defect boron compounds[J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(6): 2478-2487.
- [25] DENG Y K, LI C F, GUO R Y, et al. Breaking kinetic barriers in silicon anodes via strategic electrolyte additive engineering[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(8): 2415820.
- [26] CHENG F Y, ZHANG X Y, WEI P, et al. Tailoring electrolyte enables high-voltage Ni-rich NCM cathode against aggressive cathode chemistries for Li-ion batteries[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(21): 2225-2234.

(责任编辑:蒲锡鹏)