

锂离子电池正极材料过渡金属离子溶出的危害及抑制研究

占佳琦, 邢丽丹*

(华南师范大学化学学院, 广东 广州 510006)

摘要:含锂过渡金属氧化物正极材料在循环过程中,特别是高温和高电压条件下,其界面的过渡金属离子会部分溶解到电解液中。已有学者报道通过对正极材料进行包覆、掺杂等改性手段或通过调控电解液组分的方法来稳定电极/电解液界面,以抑制过渡金属离子的溶出,但目前尚未找到完全抑制溶出的方法。溶出的过渡金属离子会迁移并沉积到负极界面,增加界面阻抗;残留在电解液中的过渡金属离子还会降低电解液的热稳定性。简要综述了过渡金属离子溶出引起电池性能衰退的机制和抑制策略,希望引起更多科学家对过渡金属离子对负极和电解液的危害以及抑制研究的重视,为设计新型电解液体系和电解液添加剂提供思路和建议。

关键词:锂离子电池;过渡金属离子;迁移和沉积;电极/电解液界面;添加剂

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)05-0902-10

引文格式:占佳琦,邢丽丹. 锂离子电池正极材料过渡金属离子溶出的危害及抑制研究[J]. 材料研究与应用,2023,17(5):902-911.

ZHAN Jiaqi, XING Lidan. Study on the Detriment and Inhibition of the Dissolution of Transition Metal Ions in Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries[J]. Materials Research and Application,2023,17(5):902-911.

0 引言

随着笔记本电脑、手机、摄像机等信息家电的大规模应用和高智能化发展,人们对二次电池性能的需求也不断增加。电池使用环境的复杂化,促使电池向着高容量、小体积、轻量化发展^[1]。凭借能量密度高、循环寿命长和环境友好等优势,锂离子电池迅速在电池市场中占主导地位,并已逐渐应用于电动汽车、电动自行车等领域中^[2-4]。

商用锂离子电池主要由含锂过渡金属氧化物正极、石墨负极、隔膜和碳酸酯基电解液组成^[5-8],这些关键材料及材料之间的界面性质均对电池性能有显著的影响。含锂过渡金属氧化物正极材料在循环过程中,尤其是高温或者高电压条件下,由于本体材料的不可逆相变、离子混排、或电解液中HF侵蚀等原因,导致过渡金属离子溶出,破坏了正极材料的结构与界面稳定性^[9-16]。例如:钴酸锂(LiCoO₂)正极材料在循环过程中,由于界面发生的副反应,导致部分Co³⁺发生歧化反应生成+2价和+4价的钴离子,其中Co⁴⁺以CoO₂化合物的形式存在,Co²⁺则进入电

解液中,其反应式为 $4xH^+ + 2Li_xCoO_2 \rightarrow (2-x)CoO_2 + xCo^{2+} + 2xLi^+ + 2xH_2O$ ^[17];锰酸锂(LiMn₂O₄)材料,在循环过程中部分Mn³⁺发生姜泰勒效应,产生Mn⁴⁺和Mn²⁺化合物,前者由于不溶于电解液而继续保留在正极材料中,后者则溶解到电解液中^[10,18]。Huang等^[19]的研究发现,过渡金属离子的溶出也受到电解液组分的影响,锰酸锂材料在含LiPF₆/LiClO₄的电解液中溶出的Mn比在含LiTFSI的电解液中多,通过电子顺磁共振波谱在LiPF₆/LiClO₄电解液中观察到Mn²⁺存在,而在含LiTFSI的电解液中只观察到Mn³⁺,这可能是由于LiPF₆/LiClO₄均会发生副反应产生HF或HCl,促进正极材料中的Mn³⁺发生歧化反应。

值得关注的是,这些溶出的过渡金属离子对负极界面稳定性及本体电解液的影响也不容忽视。溶解至电解液中的过渡金属离子在浓度差和电场力的驱动下,逐渐迁移并沉积到负极界面。研究表明^[20-21],过渡金属离子具有较强的催化活性,会催化负极界面电解液分解,导致负极界面电解液分解产

收稿日期:2023-05-31

基金项目:国家自然科学基金项目(21573080)

作者简介:占佳琦,硕士研究生,研究方向为锂离子电池电极/电解液界面性质,E-mail:zhanjiaqi@m.scnu.edu.cn。

通信作者:邢丽丹,博士,教授,研究方向为锂离子电池电极/电解液界面性质,E-mail:xingld@scnu.edu.cn。

物增多、界面阻抗增大。高阻抗的负极界面容易诱导形成锂枝晶,不仅消耗了活性锂离子,还有可能导致电池内短路(见图1)^[22-27]。

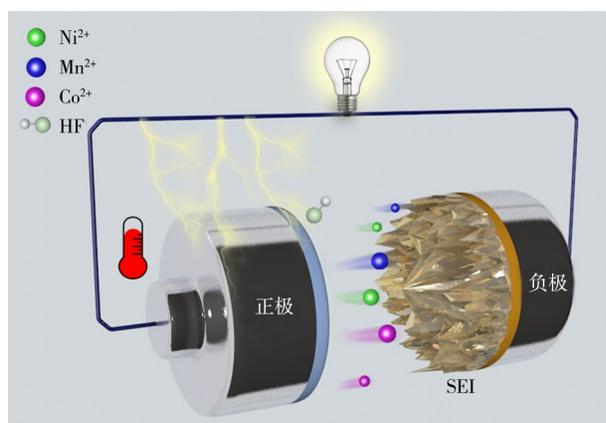


图1 过渡金属离子从正极溶出、迁移、沉积及危害模型

Figure 1 Schematic illustration for dissolution, migration, deposition and detriment of transition metal ions from the cathode

如何有效地抑制过渡金属离子溶出是正极材料及电解液研究方向的重点之一。目前,已经报道的方法主要从两方面入手:第一个方面,通过对正极材料进行改性,抑制正极材料中过渡金属离子的溶出,如采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 B_2O_3 等无机化合物对正极材料表面进行包覆,或采用微量Ce、Ti、Sb等阳离子对材料进行掺杂^[28-33],这些材料改性策略可以在一定程度上减缓正极材料中阳离子混排,抑制过渡金属离子溶出,提高结构稳定性;第二个方面,通过调控电解液组分,使电解液在正极表面发生氧化分解形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜,进而提高电极/电解液界面稳定性,抑制过渡金属离子溶出^[34-37]。这些措施均只能在一定程度上减缓过渡金属离子溶出,目前尚未见到能完全抑制过渡金属离子溶出的途径。因此,除了继续探究如何更加有效地抑制过渡金属离子溶出以外,明确并减缓溶出的过渡金属离子对电池性能的危害也迫在眉梢。

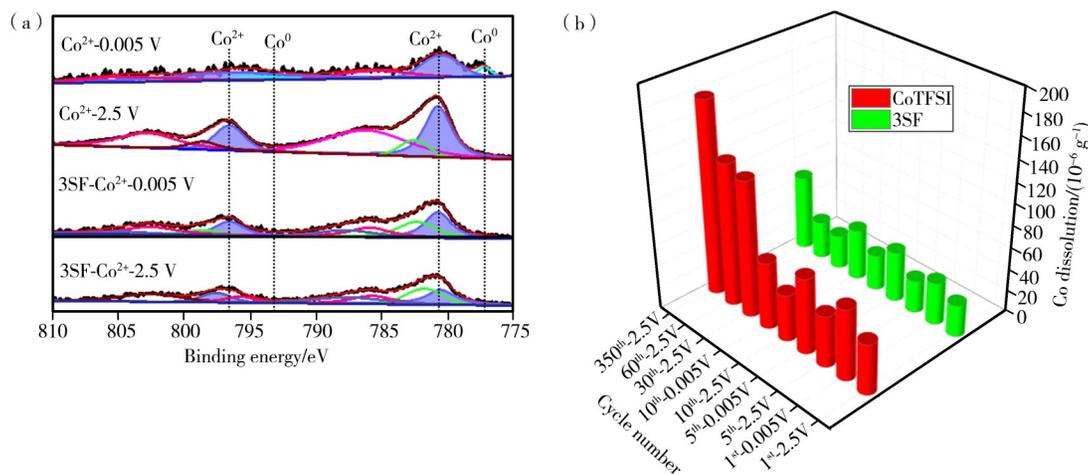
目前,关于溶出的过渡金属离子对电池性能影响的综述较少。针对这一现状,本文主要讨论过渡金属离子对负极界面和本体电解液稳定性的影响机制,以及如何通过电解液组分设计和优化进而抑制溶出的过渡金属离子对电池性能的危害。

1 过渡金属离子在负极界面的沉积及影响

由于具有高比容量、低成本的优点,石墨是目前应用最为广泛的锂离子电池负极材料,因此已报道的文献也主要关注过渡金属离子在石墨负极界面的

沉积和影响。Wandt等^[38]通过原位X-射线吸收光谱(XAS)测试了石墨/ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 电池在循环过程中过渡金属离子的溶出和沉积行为,实验结果发现:当电池工作电压超过4.6 V时,过渡金属离子的溶出显著加剧;另外,该研究还发现溶出后的Ni、Co、Mn均以+2价化合物沉积在石墨负极表面。Kumagai等^[39]直接向电解液中加入不同量的 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以模拟正极溶出的 Co^{2+} ,同时研究其对石墨/Li半电池性能的影响并发现:当电解液中添加40 ppm的 Co^{2+} 后,石墨负极表现出较低的放电容量与库仑效率;当电解液中的 Co^{2+} 含量增加到150 ppm时,石墨/Li半电池在1.5—0.5 V的电位区间出现一个电压平台,放电比容量高达 $1770 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,导致电池性能衰退加剧。为了进一步明确 Co^{2+} 对石墨负极的破坏机制,文献^[40]通过在电解液中添加 $\text{Co}(\text{TFSI})_2$,研究了 Co^{2+} 在石墨负极上的沉积行为和影响,X-射线光电子能谱(XPS)结果显示:电解液中的 Co^{2+} 以 Co^0 和 Co^{2+} 的化合物形式同时存在于石墨负极表面(见图2(a)),其中 Co^{2+} 主要为 CoO 和 CoF_2 化合物; Co^0 主要是在低电压下嵌锂的过程中形成,其会在脱锂过程中再次被氧化为 Co^{2+} ,导致初期循环过程中石墨表面沉积的Co含量随电极电位的变化而改变(见图2(b));此外,计时电流实验结果表明,与 Co^{2+} 化合物相比,在 Co^0 电极上观察到的残余电流更高,说明 Co^0 催化电解液分解的活性比 Co^{2+} 更强、危害更大;随后,作者通过在含 Co^{2+} 的电解液中同时引入具有高还原活性的成膜添加剂,有效地抑制了 Co^0 的沉积,降低Co化合物的沉积量,进而提高石墨负极在含 Co^{2+} 电解液中的循环稳定性。

Joshi等^[22]向电解液中同时加入了 $\text{Ni}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$,研究了3种过渡金属离子对石墨/ $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 全电池性能的影响,并发现:电池的首次充放电曲线及倍率性能测试结果表明,电池在含过渡金属离子电解液中经循环后,电极极化显著增大、电池容量下降、倍率性能衰退;通过聚焦离子束-扫描电子显微镜对循环后的石墨极片表面与截面进行表征后可以清楚地看到,石墨负极在含过渡金属离子的电解液中循环后,其表面存在不均匀的电解液分解产物,并且分解产物粗糙度和厚度增大。Jung等^[41]通过原位XAS和非原位电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)检测了从 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极中溶出并沉积在石墨负极上的3种过渡金属离子含量,发现过渡金属离子的溶出几乎与正极材料中物质的化学计量比相等,



(a) —在不含与含环丁烯砜添加剂的电解液中循环10圈的石墨电极的Co 2p光谱;(b) —不同循环圈数后石墨电极上的Co沉积量。

(a) —Co 2p XPS spectra of graphite after 10 cycles in Co^{2+} -containing electrolytes with and without the 3-sulfone additive;(b) —deposition amount of Co on graphite after various cycles.

图2 石墨电极的XPS光谱和ICP-OES结果^[40]

Figure 2 XPS spectra and ICP-OES results of graphite

Ni的溶出沉积量最大。与此同时,作者在电解液中分别添加了 $\text{Ni}(\text{TFSI})_2$ 、 $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$,研究3种过渡金属离子对石墨/ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 全电池性能的影响并发现:3种过渡金属离子均会破坏石墨负极界面膜稳定性,导致电池性能衰退;而且相比较 Ni^{2+} 和 Co^{2+} , Mn^{2+} 沉积在负极表面对电解液的催化活性更强,导致电池性能衰退明显比另外两个电解液体系快。Wachs等^[42]采用电分析流式电池(EFC)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)相结合,原位检测了高镍正极材料中过渡金属离子的溶出情况,实验结果表明: Ni 、 Co 和 Mn 元素分别在4.7、4.8和5 V的电位下开始溶出,并且过渡金属离子的溶出量与电极的极化密切相关;在高电位条件下,极化时间越长离子的溶出量就越多,其中 Mn 的沉积对电池性能影响最大。Solchenbach等^[43]的研究也表明,与 Ni 相比, Mn 溶出后对电池性能的危害更大。然而,过渡金属离子在负极沉积影响差异的机制仍不清楚。值得一提的是,在大多数报道的文献中,研究人员通过未循环的电池中加入含有过渡金属离子的电解液,研究溶出过渡金属离子对电极性能的影响,然而实验设计方案与实际电池体系存在差异,在电池首次充电过程中正负极表面会形成固体电解质界面膜(负极为SEI膜、正极为CEI膜),在随后的循环过程中正极材料中的过渡金属离子逐渐溶解到电解液中并扩散沉积到负极。因此,在实际电池体系中,溶出的过渡金属离子沉积到已有SEI膜覆盖的负极表面。如果直接把含过渡金属

离子的电解液加入到未循环的电池中(负极界面是无SEI膜的),SEI膜的存在是否会影响到过渡金属离子的沉积行为及危害并不清楚。因此,这类实验方案得到的结论均会高估或者低估了过渡金属离子在负极沉积带来的危害。

Zhan等^[44]考虑了石墨负极SEI膜的存在,研究了含过渡金属离子电解液对循环后石墨负极性能的影响,发现循环过的石墨极片在含 Mn^{2+} 电解液中浸泡后界面阻抗显著增加, Mn^{2+} 与石墨负极SEI膜中的 Li^+ 发生离子交换,导致界面阻抗增加(见图3)。随后,Visser等^[45]通过密度泛函理论(DFT)计算证明,电解液中的 $[\text{Mn}(\text{EC})_6]^{2+}$ 与SEI膜中的主要无机组分 Li_2CO_3 、 Li_2O 和 LiF 之间发生离子交换的反应是热力学可行的,向含有 Mn^{2+} 的电解液中加入 Li_2CO_3 、 Li_2O 和 LiF 化合物,储存后电解液中的

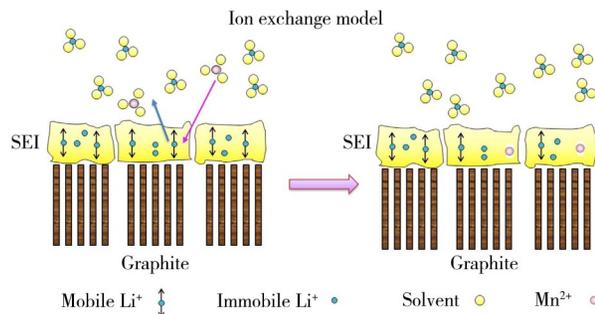


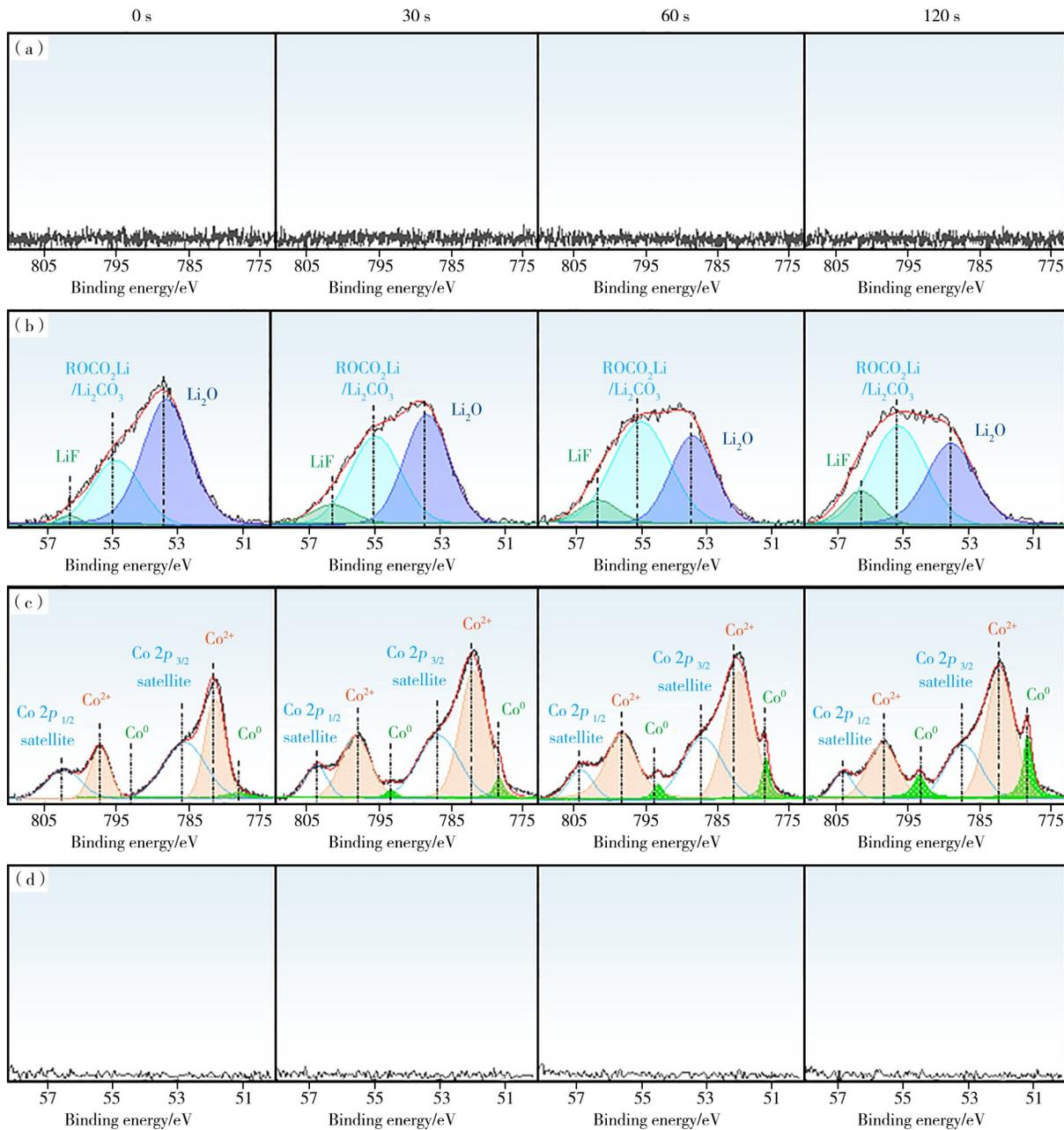
图3 Mn^{2+} 与SEI膜组分发生离子交换的模型^[44]

Figure 3 Proposed ion-exchange model between Mn^{2+} and SEI components^[44]

Mn²⁺浓度均大幅下降,说明溶解在电解液中的Mn²⁺会与石墨SEI膜的主要成分发生离子交换,表明过渡金属离子沉积在SEI膜内层无机层的表面。

为了进一步明确石墨负极表面SEI膜对过渡金属离子沉积和危害行为的影响,研究了新鲜石墨(表面无SEI膜)和循环过石墨(表面有SEI膜)负极在含Co(TFSI)₂电解液中的电化学行为发现^[46]:循环过的石墨电池性能衰退更为严重,100圈循环后容

量保持率便下降至38%,而新鲜的石墨负极在200圈循环后容量保持率仍高达97%,说明石墨负极表面有SEI膜会加剧过渡金属离子沉积带来的危害;由于Co²⁺更高的价态和更高的键合能,使得SEI膜中的Li⁺与电解液中的Co²⁺发生交换反应,即便经过短时间的浸泡,SEI膜中的锂化合物几乎全部转变为钴化合物(见图4),这种离子交换反应使得过渡金属离子在有SEI膜的石墨负极表面的沉积量远



(a)—石墨电极的Co 2p光谱;(b)—石墨电极的Li 1s光谱;(c)—在含Co²⁺电解液中浸泡20 h后的Co 2p光谱;(d)—在含Co²⁺电解液中浸泡20 h后的Li 1s光谱。

(a)—Co 2p spectra of cycled graphite;(b)—Li 1s spectra of cycled graphite;(c)—Co 2p spectra of cycled graphite after soaking in Co²⁺-containing electrolyte for 20 h;(d)—Li 1s spectra of cycled graphite after soaking in Co²⁺-containing electrolyte for 20 h.

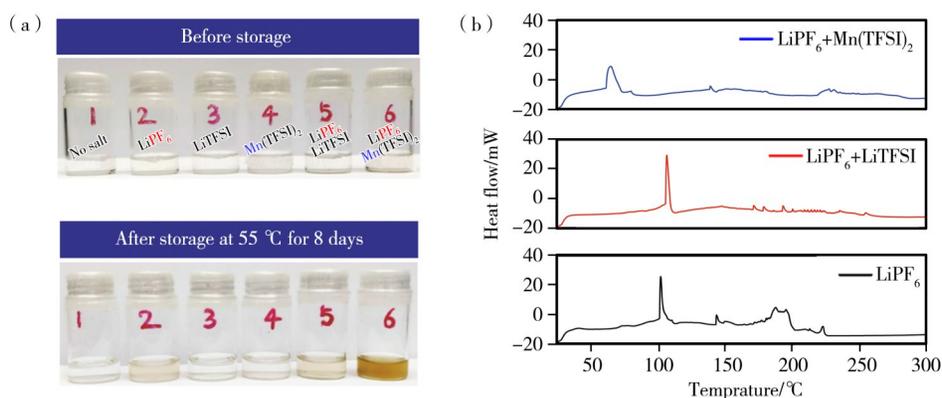
图4 石墨电极的XPS溅射结果^[46]
Figure 4 XPS sputtering results of graphite

大于新鲜的石墨表面;与此同时,XPS测试结果表明,在含 $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ 电解液中浸泡后的石墨SEI中检测到少量的金属态 Co^0 ,这可能是电解液中的 Co^{2+} 与石墨SEI内层中的微量锂金属发生反应。过渡金属离子沉积量大及存在金属态,最终导致石墨负极性能急剧衰退,这也说明之前没有考虑石墨表面SEI膜存在的研究低估了过渡金属离子的沉积和危害。

综上所述可知,溶解的过渡金属离子主要通过SEI膜中的锂离子发生交换反应而沉积到负极界面,而不是通过还原反应沉积。因此,在负极界面上离子的价态大多数为+2。通过调控电解液组分,构筑高稳定(高键合能组分)的SEI膜,有望减缓这种离子交换反应,进而抑制过渡金属离子的沉积和危害。此外,尽管已有文献探讨了不同过渡金属离子沉积(Ni、Co和Mn)对负极界面稳定性带来的危害差异,但其背后机制仍未明确。

2 过渡金属离子对本体电解液的影响

关于过渡金属离子溶出后的危害研究,目前主要集中在其对负极界面性能的影响方面。然而,残留在本体电解液中的过渡金属离子对电池性能的影响也不容忽视。与锂离子相比,过渡金属离子具有更高的电荷密度,因此其在电解液中与阴离子、溶剂分子会形成更加复杂的溶剂化层结构,如 Mn^{2+} 的高电荷密度使得其溶剂化层中的 PF_6^- 结构发生变化,更容易发生分解产生高反应活性的 PF_5 ,当电解液中同时含有 Mn^{2+} 和 PF_6^- 时热分解温度下降,更容易发生分解变色(见图5)^[47]。更重要的是,过渡金属离子催化电解液热分解后引起的电池性能衰退,比其沉积在负极界面引起的性能衰退更为严重。计算结果表明, Mn^{2+} 溶剂化层的还原稳定性更差,即本体电解液中的过渡金属离子还会催化降低电解液的还原稳定性,进一步加剧电极极化和电池性能衰退。抑制过渡金属离子对本体电解液稳定性的危害,可显著改善电池的循环性能,特别是高温循环寿命。



(a)—电解液存储前后的颜色变化;(b)—含与不含 Mn^{2+} 的电解液差示扫描量热曲线。
(a)—electrolyte discoloration before and after storage;(b)—differential scanning calorimetry (DSC) curves of electrolytes with and without Mn^{2+} .

图5 电解液热存储与DSC测试结果^[47]

Figure 5 Electrolyte storage at high temperature and DSC test results

综上所述可知, Mn^{2+} 离子对电解液的稳定性造成了严重影响,这是其高电荷密度所致。因此可以推断,其他高价态过渡金属离子也可能会带来类似的危害,但不同过渡金属离子所带来的危害程度尚未明确。

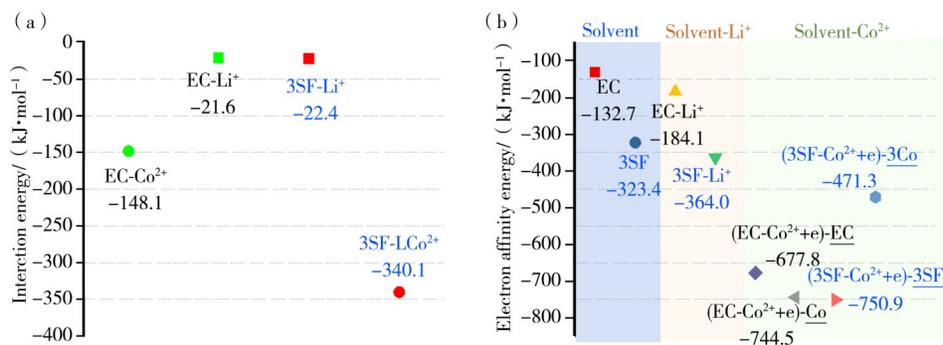
3 抑制过渡金属离子溶出所带来的危害

过渡金属离子从正极材料中溶出后,会残留在电解液中以及沉积到负极界面,导致电池性能衰退。因此,抑制过渡金属离子溶出对电池带来的危害迫在眉睫。Zhan等^[48]提出通过在电解液中引入成膜添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)或氟代碳酸乙烯酯

(FEC)可有效地提高石墨/ LiMn_2O_4 电池的性能,研究发现:电池在高温($55\text{ }^\circ\text{C}$)下循环100圈后,无添加剂的电池容量与初始容量相比损失了70%左右,而含有VC或FEC添加剂的电池的容量仅损失30%和50%;在添加剂电解液中循环100圈后的石墨负极上沉积的Mn含量比在无添加剂中的更高,这可能是添加剂分解为负极界面膜提供了更多了活性锂组分,使得更多的过渡金属离子与SEI膜组分中的锂离子发生交换反应,表明添加剂参与形成的界面膜仍保有足够的活性锂组分用于离子传输;随后,发现虽然添加剂体系沉积的过渡金属离子更多,但其

阻抗反而比无添加剂的小,可见过渡金属离子的沉积量与电极阻抗变化不一定成正比的关系。本课题组^[40]通过在石墨/LiCoO₂软包电池中加入环丁烯砜(3SF)成膜添加剂,提高了电池在4.5 V高电压下的循环性能,实验结果表明:添加了2%的3SF软包电池循环350圈后容量保持率从42%增加到79%,电池极化也显著降低;电化学性能测试与电极表面组分表征结果显示,3SF添加剂能够优先于电解液

在负极表面发生还原分解,参与构筑一层薄且稳定的负极SEI膜,该膜能够抑制溶解的Co²⁺在石墨负极上沉积,提高石墨负极/电解液界面稳定性,这是由于添加剂与Co²⁺的结合能力强,会优先与溶解在电解液中的Co²⁺结合,同时3SF的高还原活性使得Co²⁺-3SF结构得到电子时使3SF发生还原,进而抑制Co²⁺被还原为高催化活性的金属态Co⁰(见图6)。



(a)—EC和3SF分别与Li⁺、Co²⁺的相互作用能;(b)—电解液组分的电子亲合能。
(a)—interaction energy of EC and 3SF with Li⁺ and Co²⁺; (b)—electron affinity energy of electrolyte components.

图6 DFT计算结果^[40]

Figure 6 DFT calculation results

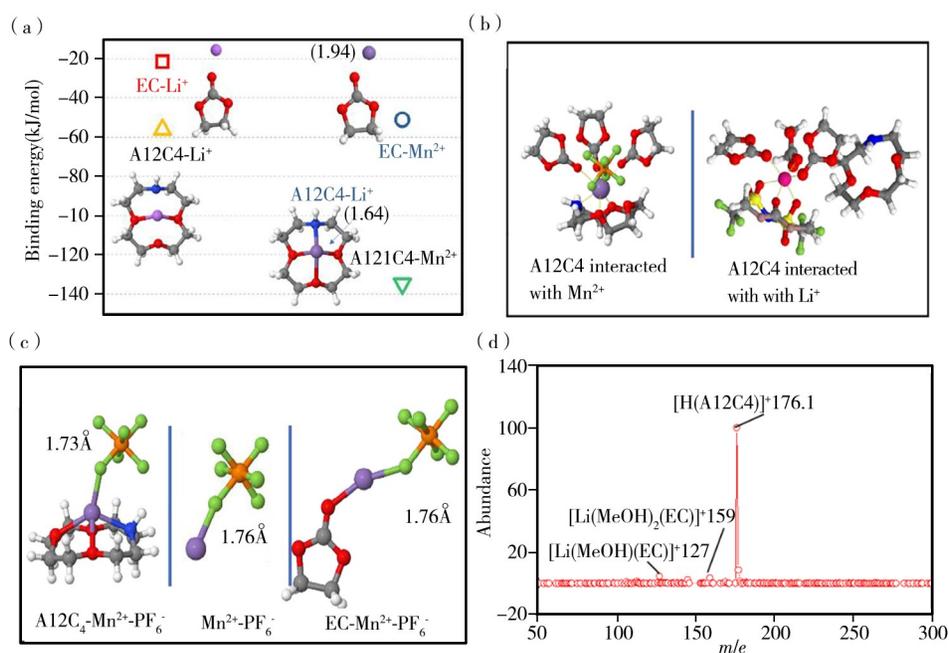
除上述添加剂外,还有一些报道显示能够抑制过渡金属离子沉积的添加剂,如碳酸锂^[24]、二氟磷酸锂^[49]和二苯基硼酸-2-氨基乙酯^[50]等。除了使用成膜添加剂以外,提高电解液中的锂盐浓度也是抑制过渡金属离子沉积的另一有效方法。Cui等^[51]通过拉曼光谱、核磁共振波谱与红外光谱和电感耦合等离子体发射光谱等结果证明发现,电池在3 mol·L⁻¹的LiTFSI/DMC电解液体系中循环100圈后,石墨电极中Mn沉积量低于1 mol·L⁻¹的LiTFSI/DMC体系。Wang等^[34]将上述电解液的锂盐改为双(氟磺酰基)酰胺锂(LiFSA),通过DFT-MD计算,结果表明高盐电解液体系主要提高了阴离子与Li⁺的配位作用,降低了过渡金属离子在电解液中的溶解度,最终提高了石墨/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄电池在高电压下的循环稳定性与倍率性能。

目前,研究更多集中在降低过渡金属离子在负极的沉积,而在抑制过渡金属离子催化电解液热分解方面的研究较少。本课题组^[52]在揭示Mn²⁺催化降低电解液热稳定性的工作基础上^[47],提出通过在电解液中加入一种与Mn²⁺离子体积相匹配的1-氮杂-12-冠4-醚(A12C4)作为添加剂抑制其危害,理论计算与实验结果表明,A12C4能够捕获电解液中的Mn²⁺并形成稳定的络合物,有效地抑制了Mn²⁺

对PF₆⁻结构的破坏,进而有效抑制了其对电解液的热催化分解(见图7),并最终显著提高了石墨/NMC523软包电池的循环稳定性。

4 结论

含锂过渡金属氧化物正极材料在高电压、高温环境下容易发生过渡金属溶解,溶解的过渡金属离子在负极的沉积已被证明是造成电池性能衰减的重要原因。因此,研究过渡金属离子在负极沉积机制,有助于分析其沉积对电极/电解液界面性质及电池性能衰减的危害来源。过渡金属离子在负极的沉积危害主要表现两方面:(1)催化负极界面电解液分解,其分解产物在负极界面堆积导致界面膜阻抗上升,同时消耗了电池中的活性锂;(2)与负极界面SEI膜组分中的Li⁺发生离子交换,加剧过渡金属离子沉积,阻碍了Li⁺的正常传输。与此同时,过渡金属离子残留在本体电解液中也会引起电池性能衰退,而且残留在本体电解液中所带来的危害甚至比沉积到负极界面更为严重。过渡金属离子电荷密度更高,结合溶剂分子及阴离子的能力强于Li⁺,因此在电解液中会形成更加复杂的溶剂化层结构。过渡金属离子诱发其溶剂化层中PF₆⁻发生热分解产生高反应活性的PF₅,进而降低含PF₆⁻电解液的热稳



(a)—Mn²⁺和Li⁺与EC和A12C₄分子的结合能及优化结构(括号数据为NPA电荷分布);(b)—MD模拟得到的A12C₄分子与Mn²⁺(左)和Li⁺(右)形成的溶剂化层结构;(c)—DFT计算的优化结构及P—F的键长;(d)—含A12C₄电解液的电喷雾质谱结果。

(a)—binding energy and optimized structure of Mn²⁺ and Li⁺ with EC and A12C₄ molecular (together with the NPA charge distribution of Mn²⁺ in brackets);(b)—solvated shell structures of A12C₄ molecular interacting with Mn²⁺ (left) and Li⁺ (right) obtained from MD simulation;(c)—optimized structure from DFT calculation, together with the bond length of P-F;(d)—electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) characterizations of electrolyte containing A12C₄.

图7 DFT计算,MD模拟与ESI-MS表征结果^[52]

Figure 7 DFT calculation,MD simulation and ESI-MS characterizations results

定性。另外,过渡金属离子催化降低其溶剂化层内阴离子与溶剂分子的还原稳定,导致电解液在负极界面的分解更加严重。

通过电解液的调控,可以有效抑制过渡金属离子对电池性能的危害。当添加高还原活性的成膜添加剂,在负极形成更稳定的界面膜,抑制过渡金属离子与界面膜中的锂离子发生离子交换,进而降低沉积量;当添加高稳定和高选择性的添加剂时,捕获并稳定电解液中残留的过渡金属离子,进而抑制其对电解液的热催化以及还原分解。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [2] YOSHINO A. The birth of the lithium-ion battery [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(24): 5798-5800.
- [3] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A.

Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications [J]. ACS energy letters, 2021, 6(2): 621-630.

- [4] HUNG N B, LIM O. A review of history, development, design and research of electric bicycles [J]. Applied Energy, 2020, 260: 114323.
- [5] HU S, PILLAI A S, LIANG G, et al. Li-rich layered oxides and their practical challenges: recent progress and perspectives [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2019(2): 277-311.
- [6] ZHAO S, YAN K, ZHANG J, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(5): 2208-2220.
- [7] LI M, LU J, CHEN Z, et al. 30 years of lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 2018, 30(33): 1800561.
- [8] DE LAS CASAS C, LI W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material [J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 74-85.

- [9] AURBACH D, MARKOVSKY B, RODKIN A, et al. On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: the effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(27):4291-4306.
- [10] PIECZONKA N P W, LIU Z, LU P, et al. Understanding transition-metal dissolution behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel for lithium ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(31):15947-15957.
- [11] YU H, QIAN Y, OTANI M, et al. Study of the lithium/nickel ions exchange in the layered $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries: experimental and first-principles calculations [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3):1068-1078.
- [12] LIN M, BEN L, SUN Y, et al. Insight into the atomic structure of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material in the first cycle [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(1):292-303.
- [13] SAHORE R, O'HANLON D C, TORNHEIM A, et al. Revisiting the mechanism behind transition-metal dissolution from delithiated $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) cathodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2):20513.
- [14] LIU M, VATAMANU J, CHEN X, et al. Hydrolysis of LiPF_6 -containing electrolyte at high voltage [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(6):2096-2102.
- [15] XIAO X, LIU Z, BAGGETTO L, et al. Unraveling manganese dissolution/deposition mechanisms on the negative electrode in lithium ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(22):10398-10402.
- [16] 伍鹏, 郭盼龙, 郭力铭, 等. 高镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 双包覆改性及软包锂离子电池应用研究 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(5):812-818.
- [17] BENEDEK R, VAN DE WALLE A. Free energies for acid attack reactions of lithium cobaltate [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(10):A711.
- [18] ASL H Y, MANTHIRAM A. Reining in dissolved transition-metal ions [J]. *Science*, 2020, 369(6500):140-141.
- [19] HUANG D, ENGTRAKUL C, NANAYAKKARA S, et al. Understanding degradation at the lithium-ion battery cathode/electrolyte interface: Connecting transition-metal dissolution mechanisms to electrolyte composition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(10):11930-11939.
- [20] ZHAN C, WU T, LU J, et al. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—A critical review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(2):243-257.
- [21] ZHANG J, LI W, WANG J, et al. Destructive effects of transitional metal ions on interfacial film of carbon anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 417:140334.
- [22] JOSHI T, EOM K S, YUSHIN G, et al. Effects of dissolved transition metals on the electrochemical performance and SEI growth in lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(12):A1915.
- [23] GILBERT J A, SHKROB I A, ABRAHAM D P. Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2):A389.
- [24] KLEIN S, HARTE P, HENSCHER 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.
- [25] SHIN H, LEE Y K, LU W. Structural degradation of graphite anode induced by dissolved manganese ions in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 528:231223.
- [26] LI W. An unpredictable hazard in lithium-ion batteries from transition metal ions: dissolution from cathodes, deposition on anodes and elimination strategies [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(9):90514.
- [27] BETZ J, BRINKMANN J P, NÖLLE R, et al. Cross talk between transition metal cathode and Li metal anode: Unraveling its influence on the deposition/dissolution behavior and morphology of lithium [J]. *Advanced energy materials*, 2019, 9(21):1900574.
- [28] ZHAO Y, LV Z, XU T, et al. SiO_2 coated $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ as cathode materials with rate performance, HF scavenging and thermal properties for Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 715:105-111.
- [29] JURNG S, HEISKANEN S K, CHANDRASIRI K W D K, et al. Minimized metal dissolution from high-energy nickel cobalt manganese oxide cathodes with Al_2O_3 coating and its effects on electrolyte decomposition on graphite anodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13):A2721.
- [30] 伍鹏, 李素丽, 范兴辰, 等. $\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 双包覆单晶高镍材料及锂电池性能研究 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(6):1008-1013.

- [31] WU F, LI Q, CHEN L, et al. Use of Ce to reinforce the interface of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries under high operating voltage[J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(4):935-943.
- [32] LIU H, YANG R, YANG W, et al. Suppressing capacity fading and voltage decay of Ni-rich cathode material by dual-ion doping for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:2347-2359.
- [33] CAO F, ZENG W, ZHU J, et al. Inhibiting Mn migration by Sb-pinning transition metal layers in lithium-rich cathode material for stable high-capacity properties[J]. *Small*, 2022, 18(24):2200713.
- [34] WANG J, YAMADA Y, SODEYAMA K, et al. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery[J]. *Nature communications*, 2016, 7(1):12032.
- [35] WANG C, YU L, FAN W, et al. Lithium difluorophosphate as a promising electrolyte lithium additive for high-voltage lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(6):2647-2656.
- [36] TU W, WEN Y, YE C, et al. Phase transformation of lithium-rich oxide cathode in full cell and its suppression by solid electrolyte interphase on graphite anode[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(1):19-28.
- [37] LIU W, LI J, LI W, et al. Inhibition of transition metals dissolution in cobalt-free cathode with ultrathin robust interphase in concentrated electrolyte [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):3629.
- [38] WANDT J, FREIBERG A, THOMAS R, et al. Transition metal dissolution and deposition in Li-ion batteries investigated by operando X-ray absorption spectroscopy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(47):18300-18305.
- [39] KUMAGAI N, KOMABA S, KATAOKA Y, et al. Electrochemical behavior of graphite electrode for lithium ion batteries in Mn and Co additive electrolytes [J]. *Chemistry Letters*, 2000, 29(10):1154-1155.
- [40] WANG K, XING L, XU K, et al. Understanding and suppressing the destructive cobalt (II) species in graphite interphase [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(34):31490-31498.
- [41] JUNG R, LINSENMANN F, THOMAS R, et al. Nickel, manganese, and cobalt dissolution from Ni-rich NMC and their effects on NMC622-graphite cells[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2019, 166(2):A378-A389.
- [42] WACHS S J, BEHLING C, RANNINGER J, et al. Online monitoring of transition-metal dissolution from a high-Ni-content cathode material [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28):33075-33082.
- [43] SOLCHENBACH S, HONG G, FREIBERG A T S, et al. Electrolyte and SEI decomposition reactions of transition metal ions investigated by on-line electrochemical mass spectrometry [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(14):A3304-A3312.
- [44] ZHAN C, LU J, JEREMY KROPF A, et al. Mn (II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganite-carbon systems [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1):2437.
- [45] VISSERS D R, CHEN Z, SHAO Y, et al. Role of manganese deposition on graphite in the capacity fading of lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(22):14244-14251.
- [46] XIE Q, CHEN J, XING L, et al. Revealing the critical effect of solid electrolyte interphase on the deposition and detriment of Co (II) ions to graphite anode [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69:389-396.
- [47] WANG C, XING L, VATAMANU J, et al. Overlooked electrolyte destabilization by manganese (II) in lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1):3423.
- [48] ZHAN C, QIU X, LU J, et al. Tuning the Mn deposition on the anode to improve the cycle performance of the Mn-based lithium ion battery [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(11):1500856.
- [49] 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.
- [50] PHAM H Q, NGUYEN M T, TARIK M, et al. Cross-talk-suppressing electrolyte additive enabling high voltage performance of Ni-rich layered oxides in Li-ion batteries [J]. *Chem Sus Chem*, 2021, 14(11):2461-2474.
- [51] CUI X, SUN J, ZHAO D, et al. Mechanism of high-concentration electrolyte inhibiting the destructive effect of Mn (II) on the performance of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 78:381-392.
- [52] LUO X, XING L, VATAMANU J, et al. Inhibiting manganese (II) from catalyzing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65:1-8.

Study on the Detriment and Inhibition of the Dissolution of Transition Metal Ions in Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries

ZHAN Jiaqi, XING Lidan*

(School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: During the cycling process, the transition metal ions in the lithium transition metal oxide cathode will partially dissolve into the electrolyte especially under high temperature and high voltage conditions. It has been reported that the transition metal ion dissolution can be inhibited by modifying the cathode material through coating, doping, as well as manipulation of electrolyte composition, to stabilize the electrode/electrolyte interface. However, a method to completely inhibit its dissolution has not yet been found. The dissolved transition metal ions will migrate and deposit at the anode interface, resulting in increased interface impedance; while the residual transition metal ions in the electrolyte will promote thermal decomposition of the electrolyte, thereby reducing its thermal stability. The study briefly reviews the mechanisms causing battery performance degradation during the migration and deposition of dissolved transition metal ions, as well as the suppression strategies. We aim to raise awareness among scientists regarding the detrimental effects of transition metal ions on the negative electrode and electrolyte and stimulate research on inhibition methods. The findings can provide insights and suggestions for the future design of novel electrolyte systems and electrolyte additives.

Keywords: lithium-ion batteries; transition metal ions; migration and deposition; electrode/electrolyte interface; additives

(学术编辑:褚欣)