第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200377

综 合 评 述

硅烷添加剂在锂离子电池电解液中的应用

徐 菲[1,2]，李世友[1,2]，赵冬妮[1,2]，杨 莉[1,2]，王 洁[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：硅烷添加剂因具有高热稳定性、低可燃性、无毒性、高电导率和高分解电压等优点，近年来成为了锂离子电池电解液新型添加剂的研究热点。本文重点介绍了在硅烷电解液添加剂中 Si—O 结构、Si—N 结构所发挥的作用以及机理，最后对硅烷添加剂的进一步研究趋势和应用前景进行了展望。

关键词：锂离子电池；电解液；硅烷添加剂；机理
中图分类号：TM911.3　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0161–06
网络出版时间：2020–12–17

Application of Silane Additive in Electrolyte of Lithium Ion Battery

XU Fei[1,2], *LI Shiyou*[1,2], *ZHAO Dongni*[1,2], *YANG Li*[1,2], *WANG Jie*[1,2]
(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Gansu Engineering Laboratory of Electrolyte Material for Lithium-ion Battery, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Silane additives have attracted recent attention as novel electrolytes for lithium-ion batteries due to their high thermal stability, low flammability, non-toxicity, high conductivity and high decomposition voltage. The role and mechanism of Si—O and Si—N structure in silane electrolyte additives were mainly reviewed. In addition, the further research trends and application prospects of silane additives were also prospected.

Keywords: lithium-ion battery; electrolyte; silane additive; mechanism

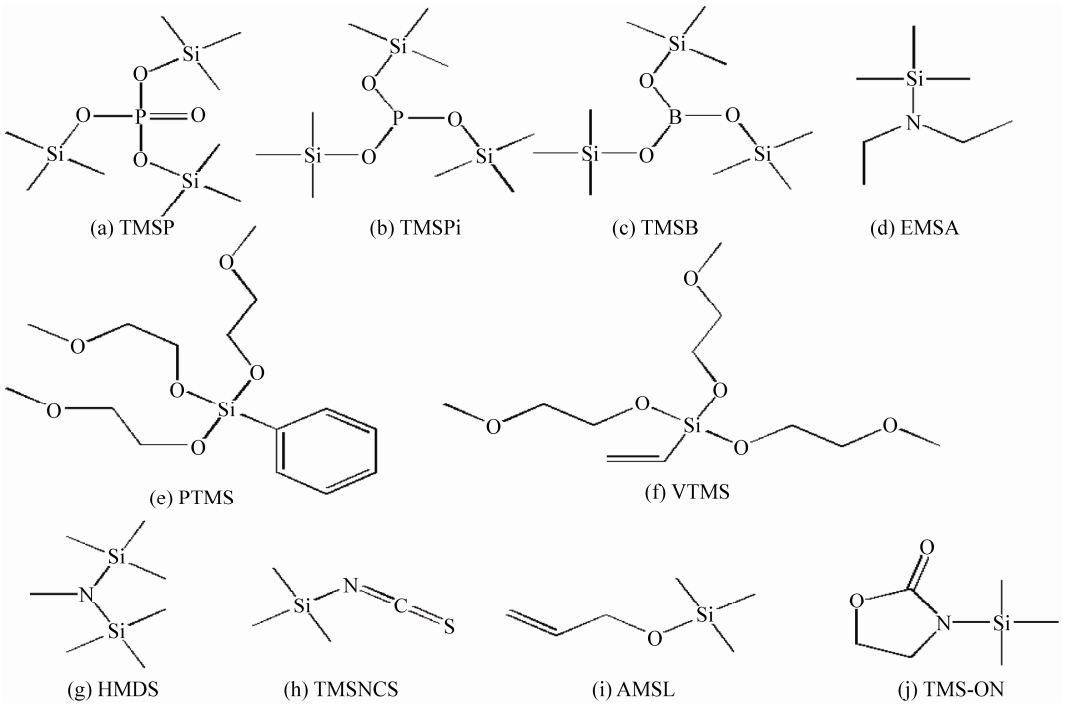
锂离子电池因具有高电压、高容量、长寿命等显著优点，已被广泛应用于消费类电子产品、新能源汽车、航空航天及军事装备等领域[1]。电解液是锂离子电池中离子传输的载体，对电池的功率、内阻、循环等性能有非常重要的影响[2]。电解液微小的变化可能对电化学性能产生较大影响，因此，电解液的研究对于锂离子电池非常重要。作为电解液组成之一的添加剂更是发挥着至关重要的作用，添加微量的添加剂就能明显改变电池的电化学性能[3]。目前，添加剂的种类有很多，如成膜添加剂、除杂质型添加剂、阻燃添加剂等[4]。硅烷添加剂由于具有优良的热稳定性、低可燃性、无毒性等优点引起了研究者的关注，其结构式如图 1 所示。其中大多数用于成膜的硅烷添加剂由于存在 Si—O 结构易被优先还原从而参与固体电解质界面(SEI)膜的形成。大多数消除电解液杂质的硅烷添加剂由于存在 Si—N 结构能够清除氟化氢(HF)、五氟化磷(PF_5)，从而可被用于除去电解液中的杂质[5–8]。

1 成膜添加剂

在锂离子电池首次充放电过程中，电解液组分在电极表面发生电化学反应，在电极表面形成了一层 SEI 膜。在 SEI 膜的形成过程中硅烷添加剂优先于电解液其他组分发生还原反应，生成致密、稳定的 SEI 膜抑制电解液的分解[1–2]。

收稿日期：2020–05–29。　修订日期：2020–07–15。
基金项目：国家自然基金(21766017，51962019)。
第一作者：徐 菲(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：李世友(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–05–29.　**Revised date:** 2020–07–15.
First author: XU Fei (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 2899094242@qq.com
Correspondent author: LI Shiyou (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: sylilw@163.com



TMSP is tris(trimethylsilyl)phosphate; TMSPi is tris(trimethylsilyl) phosphite; TMSB is tris(trimethylsilyl) borate; EMSA is N, N -Diethyl trimethylsilanamine; PTMS is phenyl tris-2-methoxydiethoxy silane; VTMS is vinyl tris-2-methoxyethoxy silane; HMDS is heptamethyldisilazane; TMSNCS is (trimethylsilyl)isothiocyanate; AMSL is allyloxytrimethylsilane; TMS-ON is 3-(trimethylsilyl)-2-oxazolidinone.

图 1 硅烷添加剂的分子结构式[9–27]

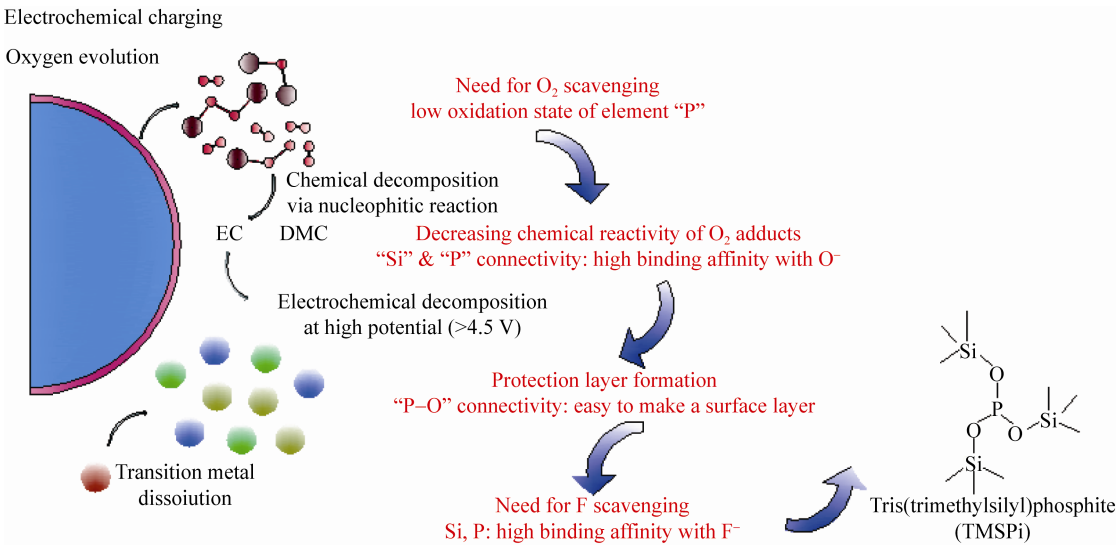
Fig. 1 Molecular structure of silane additive[9–27]

碳酸丙烯酯(PC)具有低温离子电导率高、价格低、沸点高等优点，但它不能用作锂离子电池石墨负极的电解液成分，因为 PC 加入电解液会引起石墨剥离，导致电池性能下降[9]。夏琴[10]提出将苯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷(PTMS)以成膜添加剂的形式引入电解液体系，使其优先在石墨负极表面成膜，抑制 PC 分子共嵌入过程。实验结果表明：添加 PTMS 后，石墨负极表面形成了一层含有 Si—O—Si、Si—O、Si—O—C 结构的 SEI 膜，这些结构都来自于 PTMS 中的 Si—O—C 结构，说明 PTMS 参与了 SEI 膜的形成。同时，多次循环后的容量保持率为 92.9%，这说明 PTMS 的加入明显抑制 PC 的分解和石墨结构的剥离，但是 PTMS 也会使石墨负极的不可逆容量增加。

电解液在正极材料的表面比较稳定，但仍然会发生氧化分解，生成一层比较薄的正极界面膜，尤其当充放电截止电压比较高时，电解液的氧化分解会加剧。有机化合物三(三甲基硅烷)磷酸酯(TMSP)是研究较多的正极材料成膜添加剂。Liao 等[11]的研究表明：在超过 4.2 V 的高电压下 $LiNiCo_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/Li 电池将发生严重的自放电，而加入 TMSP 之后，TMSP 优先于碳酸酯类的电解液氧化，形成正极保护膜，抑制了电池的自放电，并且提高了 $LiNiCo_{1/3}Mn_{1/3}O_2$/Li 电池在高电压下的循环性能。Rong 等[12]对 C/$LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ 软包电池的研究表明：加入 TMSP 可以抑制电解液的分解，使产气引起电池的膨胀得到缓解。目前，对于 TMSP 成膜的作用机制还没有清晰的定义，还需进一步研究。

三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSPi)添加剂也是一种有效的成膜添加剂。在 TMSPi 中 Si 原子是一种亲核电子，容易与电解液中的锂氧化物反应，P 原子也可以起到促进成膜的作用，它可以清除电解液中的过氧根离子，P 原子和 Si 原子共同作用形成稳定的 SEI 膜(图 2)[13−14]。还有另外一种成膜路径 TMSPi 中的 Si—O 键断裂失去 1 个三甲基硅烷基团(TMS)，剩余部分与溶剂碳酸乙烯酯(EC)络合参与 SEI 膜的形成。经实验发现在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/Li 中加入 TMSPi，100 次循环后容量保持率为 90%，说明 TMSPi 使 SEI 膜更加稳定[15–16]。

在高电压下常用的碳酸酯类电解液容易氧化分解，使形成的 SEI 膜不稳定。因此，与 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{0.4}$/Li 无法匹配。为了解决这个问题，提出了一种新的电解液添加剂烯丙氧基三甲基硅烷(AMSL)。理论计算发现 AMSL 的最高占据分子轨道能比碳酸酯分子



EC is ethylene carbonate; DMC is dimethyl carbonate.

图 2　三(三甲基硅烷)亚磷酸酯在正极表面的反应[14]

Fig. 2　Tris (trimethylsilyl)phosphite reaction on the positive surface[14]

大，说明 AMSL 易被氧化生成有机硅化合物、低聚醚类物质。加入 AMSL 后，电池循环 500 次容量保持率由 73.1%变为 80.2%，倍率性能也有所提高[17]。

三(三甲基硅烷)硼酸酯(TMSB)是一种含硼类的硅烷添加剂，其中心原子 B 处于缺电子态，可以与电解中的阴离子 PF_6^-、F^-结合，降低了电极表面氟化锂(LiF)的含量[18]。总体来看 TMSB 的作用机理与成膜添加剂 TMSPi 类似，TMSB 优先于碳酸酯类的电解液氧化，形成具有离子导电性的保护膜，抑制电解液分解，避免极片受到破坏[19]。加入 TMSB 后电池的循环性能，倍率性能得到改善[20–21]，且电池在 4.7 V 下储存 20 d，电压几乎没有改变，说明 TMSB 可以有效抑制电池的自放电[22]。

这 4 类成膜添加剂最大的共同点是优先于碳酸酯类的电解液氧化，也存在一些缺点,如多次循环之后容量提高范围较小。

2　除杂质型添加剂

六氟磷酸锂($LiPF_6$)与电解液体系中的水分相互作用会产生 HF，且 HF 对正极材料有腐蚀作用会造成过渡金属离子溶出，使正极材料的结构发生坍塌。为解决此问题提出除杂质型添加剂。

文献[23]表明具有除酸作用的三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSPi)与 $LiPF_6$ 反应首先生成氟化的三甲基硅烷(TMSF)，TMSPi 中含有 3 个 TMS。最初反应生成 TMSF，消耗 1 个 TMS，而带有 2 个 TMS 基团的物质与 PF_5 反应。在反应过程中 O—F 交换位置，生成四氟酸磷根(PF_4O^-)和二(三甲基硅烷)一氟亚磷酸酯[$(TMSO)_2PF$]。依次类推，不断发生脱氟、O—F 键交换位置的反应，最终生成二氟磷酸根($PF_2O_2^-$)与三甲基硅烷二氟亚磷酸[$(TMSO)PF_2$]。二氟磷酸根继续与 TMSPi 继续发生脱氟、O—F 交换的反应，使 $LiPF_6$ 中的氟原子被不断消耗，减少了 HF 气体对电池体系的不良影响(图 3)。虽然 TMSPi 添加剂可以有效的清除 HF，但是 TMSPi 也有不足，TMSPi 的使用寿命较短，随着它的老化，作用效果反而会恶化。

Kim 等[24]基于密度泛函理论(DFT)提出 TMSPi 清除 HF 的路径，认为 TMSPi 中 Si—O 键的断裂可以很好的清除 HF，并且 TMSPi 与 HF 反应生成的 $P(OSi(CH_3)_3)_2OH$，$P(OSi(CH_3)_3)(OH)_2$ 和 $P(OH)_3$ 参与了 SEI 膜的形成，因此提高了锂离子电池的电化学性能。

H_2O 分子容易被吸湿性的电极材料吸附在微孔中，且在电池制作过程中，留在电极中的水分子不能在真空中被完全去除，因此容易导致一些副反应的发生，影响电池的电化学性能。如水与电解液中的锂盐会发生反应，产生气体导致电池膨胀，进而出现安全问题。此外，H_2O 还可以攻击 SEI 中的 $ROCO_2Li$，生成 CO_2、Li_2CO_3 和 ROH。

N，N-二乙基三甲基硅烷胺(EMSA)既可以用作除酸添加剂也可以用作除水添加剂。当 EMSA 与 H_2O 或 HF 反应时，Si—N 键断裂，生成乙二胺和三甲基硅化合物。其中的三甲基硅化合物参与了

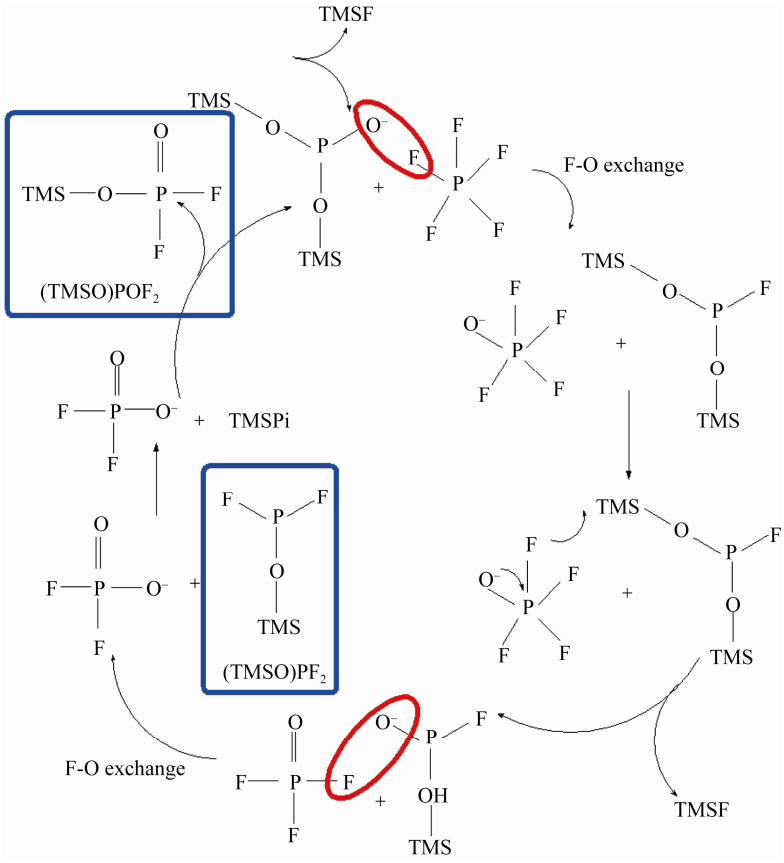


图 3 TMSPi 与 $LiPF_6$ 反应机理[23]

Fig. 3 Reaction mechanism between TMSPi and $LiPF_6$[23]

SEI 膜的形成，这种硅烷添加剂的存在减少了酸和水对 SEI 膜的腐蚀[17]。

Han 等[25]报道了一种基于氨基硅烷的电解液添加剂(三甲基硅基)异硫氰酸酯(TMSNCS)，它具有清除 HF 和 PH_5 的能力。在电解液加入 TMSNCS，发现 HF 消失，形成 TMSF。TMSF 的形成是因为 TMSNCS 的 TMS 基团很容易吸收 HF 中的氟离子形成 TMSF，消除 HF 后抑制了 LiF 的形成。

若电解液中无 TMSNCS 时，电解液中的 $LiPF_6$ 自催化产生的 PF_5 会继续与水反应产生磷酸化合物腐蚀正极材料。当电解液中存在 TMSNCS 时，TMSNCS 中带有孤对电子的氮原子会与 PF_5 络合，抑制 PF_5 与水发生的后续分解反应。当电解液中存在环状的氟碳酸乙烯酯(FEC)时，PF_5 会使 FEC 发生开环反应，产生聚乙二醇和二氧化碳，或碳酸亚乙烯酯(VC)、氟磷酸(HPF_6)以及 HF。加入 TMSNCS 后，会抑制上述不良情况的发生，从而使 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$/C 电池体系具有更优异的循环性能和稳定性。

七甲基二硅氮烷(HMDS)亦可有效清除电解液中的 HF。电解液中存在 HMDS 时，一旦产生 HF，HMDS 会立即与 HF 反应形成盐化合物，降低了电解液中 HF 的含量，从而抑制了过渡金属的溶解[26]。HMDS 作为电解液稳定剂加入到 $LiPF_6$ 基电解液中，在一定程度上降低了电池的倍率性能，但有效提高了初始放电容量、Coulombic 效率、30 ℃的循环性能、60 ℃ $LiMn_2O_4$/Li 电池的储存性能。同时在含有 $LiPF_6$ 的电解液中加入 HMDS 有助于稳定原 $LiMn_2O_4$ 的形貌和尖晶石结构，提高材料储存后的结晶度。综上所述，HMDS 作为电解质稳定剂是一种很有前景的添加剂，可以改善电池的循环和存储性能。

3-(三甲基硅烷)-2-恶唑烷酮(TMS-ON)作为电解液添加剂可以改善 $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$/C 全电池的电化学性能。TMS-ON 与其他除杂质型电解液添加剂一样都含有 1 个 Si—N 结构，TMS 中的 Si 原子可以捕获 HF 中的 F^-，N 原子可以与强路易斯酸 PF_5 络合形成配位络合物。TMS–ON 也会分解为 TMSF 和 2-恶唑烷酮(ON)，ON 在正极表面比较稳定可以抑制正极材料的微裂纹和电解液的连续分解[27]。

3　阻燃添加剂

阻燃添加剂的加入可以使易燃的有机电解液变成难燃或不可燃的电解液，从而提高电解液的安全性。因此，阻燃添加剂的研究成为锂离子电池添加剂研究的重要方向。锂离子电池电解液阻燃添加剂通过“自由基捕获机制”来隔绝有机电解液的燃烧，从而提高锂离子电池的安全性能[28]。

常见的阻燃添加剂为有机磷化合物，但是大多数有机磷添加剂电化学稳定性较差，容易分解[29]。为了解决这个问题，夏琴[10]提出了一种用于改善 1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DEC+DMC 电解液热稳定性的阻燃添加剂乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷(VTMS)。通过阻燃性能测试，发现 VTMS 具有良好的阻燃性能。实验研究推测 VTMS 在石墨负极表面形成一层保护膜，抑制了电解液的分解，同时显著降低了电解液的可燃性，进而提高了电池体系的安全性能。

4　总结与展望

由于硅烷添加剂中含有 Si—O 结构、Si—N 结构，因此才会有不同功能的硅烷添加剂，如成膜添加剂、除杂质型添加剂、阻燃添加剂等。一方面，单一的硅烷添加剂在电解液中发挥的作用已经得到了一些研究成果，但是现阶段对于硅烷添加剂在电解液中的作用机理还是有些模糊，需要深入研究。另一方面，多种添加剂共同作用的电解液配方已经有了一些研究，但是作用机理还未见报道。今后可在这两方面逐步完善，使硅烷添加剂在锂离子电池电解液中的应用范围更广。

通过总结各种硅烷添加剂的作用机理，有助于进一步推进电解液添加剂的设计。相对于其他电解液添加剂，硅烷添加剂制备工艺相对简单，有一定的成本优势，且具有毒性小、对环境友好的优点。在我国硅烷电解液添加剂也受到越来越多研究者的关注，因而硅烷添加剂的研究可以推动锂离子电池的发展。

参考文献:

[1] XIA Q, WANG B, WU Y P, et al. Phenyl tris-2-methoxydiethoxy silane as an additive to PC-based electrolytes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2008, 180: 602–606.

[2] 苏金然, 刘萍. 锂离子动力电池电解液添加剂的研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(9): 1551–1553.
SU Jinran, LIU Ping. Power Source Technol (in Chinese), 2019, 43(9): 1551–1553.

[3] 秦雪英, 汪靖伦, 张灵志. 锂离子电池有机硅电解液[J]. 化学进展, 2012, 24(5): 810–820.
QIN Xueying, WANG Jinglun, ZHANG Lingzhi. Prog Chem (in Chinese), 2012, 24(5): 810–820.

[4] 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: 259–277.
DENG Bangwei, SUN Daming, WAN Qi, et al. Acta Chim Sin (in Chinese), 2018, 76: 259–277.

[5] YAN G H, LI X H, WANG Z X, et al. Tris(trimethylsilyl)phosphate: A film-forming additive for high voltage cathode material in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 248: 1306–1311.

[6] LIAO X L, SUN P Y, XU M Q, et al. Application of tris(trimethylsilyl)borate to suppress self-discharge of layered nickel cobalt manganese oxide for high energy battery[J]. Appl Energ, 2016, 175: 505–511.

[7] HAN J G, Kim K, LEE Y, et al. Scavenging materials to stabilize $LiPF_6$-containing carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2019, 31(20): 1804822.

[8] AN F Q, ZHAO H L, ZHOU W N, et al. S-containing and Si-containing compounds as highly efective electrolyte additives for SiO_x-based anodes/NCM 811 cathodes in lithium ion cells[J]. Sci Rep, 2019, 9: 14108.

[9] 赵世玺, 郭双桃, 赵建伟, 等. 锂离子电池低温特性研究进展. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 20–30.
ZHAO Shixi, GUO Shuangtao, ZHAO Jianwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(1): 20–30.

[10] 夏琴. 硅烷作为锂离子电池电解液添加剂的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2008.
XIA Qin. Study on silane as additive for electrolyte of Lithium ion battery (in Chinese, dissertation). Shanghai: Fudan University, 2008.

[11] LIAO X L, ZHENG X W, CHEN J W, et al. Tris(trimethylsilyl)phosphate as electrolyte additive for self-discharge suppression of layered nickel cobalt manganese oxide[J]. Electrochim Acta, 2016, 212: 352–359.

[12] RONG H B, XU M Q, XIE B Y, et al. Performance improvement of graphite/$LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ battery at high voltage with added Tris (trimethylsilyl) phosphate[J]. J Power Sources, 2015, 274: 1155–1161.

[13] 赵世勇, 王峰, 张鹏, 等. 锂离子电池高电压正极材料与电解液研究进展[J]. 电池, 2014, 44(6): 358–361.
ZHAO Shiyong, WANG Feng, ZHANG Peng, et al. Battery (in Chinese), 2014, 44(6): 358–361.

[14] SONG Y M, HAN J G, PARK S J, et al. A multifunctional phosphite-containing electrolyte for 5 V-class $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes with superior electrochemical performance[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(25): 9506–9513.

[15] YIM T, HAN Y K. Tris(trimethylsilyl) phosphite as an efficient electrolyte additive to improve the surface stability of graphite anodes[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(38): 32851–32858.

[16] YIM T, WOO S G, LIM S H, et al. 5V-class high-voltage batteries with over-lithiated oxide and a multi-functional additive[J]. J Mater Chem, 2013, 3(11): 6157–6167.

[17] 陈家辉. 锂离子电池高电压电解液制备及其作用机理研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
CHEN Jiahui. Preparation and investigation of high voltage electrolyte for lithium-ion battery (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2016.

[18] WANG K, XING L D, ZHU Y M, et al. A comparative study of Si-containing electrolyte additives for lithium ion battery: Which one is

better and why is it better[J]. J Power Sources, 2017, 342: 677–684.

[19] LI J H, XING L D, ZHANG R Q, et al. Tris(trimethylsilyl)borate as an electrolyte additive for improving interfacial stability of high voltage layered lithium-rich oxide cathode/carbonate-based electrolyte[J]. J Power Sources, 2015, 285: 360–366.

[20] ZUO X X, FAN C J, LIU J S, et al. Effect of tris(trimethylsilyl)borate on the high voltage capacity retention of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$/graphite cells[J]. J Power Sources, 2012, 229: 308–312.

[21] LIAO X L, HUANG Q M, MAI S W, et al. Self-discharge suppression of 4.9 V $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode by using tris(trimethylsilyl)borate as an electrolyte additive[J]. J Power Sources, 2014, 272: 501–507.

[22] LIU Y B, TAN L, Li L, et al. Tris(trimethylsilyl) borate as an electrolyte additive to improve the cyclability of $LiMn_2O_4$ cathode for lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2012, 221: 90–96.

[23] QI X, TAO L, HAHN H, et al. Lifetime limit of tris(trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries[J]. RSC Adv, 2013, 6(44): 38342–38349.

[24] KIM D Y, PARK H S, CHOI W I, et al. Ab initio study of the operating mechanisms of tris(trimethylsilyl) phosphite as a multifunctional additive for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2017, 355: 154–163.

[25] HAN J G, JEONG, M Y, KIM K, et al. An electrolyte additive capable of scavenging HF and PF_5 enables fast charging of lithium-ion batteries in $LiPF_6$-based electrolytes[J]. J Power Sources, 2019, 446: 227–366.

[26] WU X W, GUO H J, Li X H, et al. Effect of heptamethyldisilazane on the electrochemical performance of $LiMn_2O_4$/Li[J]. Ionics, 2012, 19: 429–435.

[27] KIM K, HWANG D, KIM S, et al. Cyclic aminosilane-based additive ensuring stable electrode–electrolyte interfaces in Li-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(15): 2000012.

[28] 刘凡, 朱奇珍, 陈楠, 等. 电解液阻燃添加剂研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(7): 7008–7018.
LIU FAN, ZHU Qizhen, CHEN Nan, et al. Funct Mater (in Chinese), 2015, 46(7): 7008–7018.

[29] 程纯, 陆亦诚, 刘志豪, 等. 锂离子电池电解液功能性添加剂设计及应用[J]. 化学进展, 2019, 31(4): 631–642.
CHENG Chun, LU Yiran, LIU Zhihao, et al. Prog Chem (in Chinese), 2019, 31(4): 631–642.