

吴佳云,王洁,宋林虎,等. 锂离子电池硼基电解液添加剂的研究进展[J]. 盐湖研究,2023,31(1):118-124.

Wu J, Wang J, Song L, et al. Research progress of boron-based electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. Journal of Salt Lake Research, 2023,31(1):116-117. (in Chinese)

DOI:10.12119/j.yhyj.202301012

锂离子电池硼基电解液添加剂的研究进展

吴佳云¹, 王洁^{1,2}, 宋林虎^{1,2}, 李世友^{1,2*}, 崔孝玲^{1,2}, 李春雷^{1,2}

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 电解液作为电池中离子运输的载体,对电池的综合性能如阻抗、容量、循环寿命等有着不可忽视的影响。特别是电池在高温高压下使用时,电解液会发生严重的氧化分解,造成电池的高阻抗、低容量,进而影响电池的长循环过程。在优化电池性能的诸多方法中,使用添加剂作为一种更加经济、高效的方法,成为了研究的热点。应用于电解液中的部分添加剂具有良好的成膜性能,能够稳定电极—电解液界面,达到优化电解液的目的。在诸多添加剂的研究开发中,用来改进电池性能的含硼添加剂被广泛报道。主要综述了锂盐型、硼酸酯类和硼基杂环类这三种锂离子电池硼基电解液添加剂,分别阐述了它们的电化学性质、正负极成膜的作用机理以及对电池的影响。最后对电解液添加剂用于提高锂离子电池综合性能的研究方向进行了展望。

关键词: 硼基添加剂; 电解液; 锂离子电池; 作用机理

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2023)01-0116-07

锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)具有能量密度高、循环性能好、工作寿命长等优点,在航空航天、新能源汽车、电子设备等领域^[1]得到了广泛应用。在锂离子电池的长循环过程中,容易出现电池容量降低、循环性能变差、倍率性能变差等不良现象。为了增强电池的综合性能,可以分别对电极材料和电解液进行改性,通常采用的方法有元素掺杂、包覆、复合材料或使用电解液添加剂。其中在锂离子电池电解液中加入少量添加剂被认为是最经济、有效的方法之一^[2]。成膜电解液添加剂是其中的一种,它能够在电解液—电极界面形成一层优异的固体电解质界面膜,负极侧称为SEI膜(Solid Electrolyte Interface),正极侧称为CEI膜(Cathode Electrolyte Interface),界面膜的性质对电池的容量保持率、循环性能以及倍率性能等有重要的影响^[3]。常见的电解液添加剂有硼基添加剂、磷基添加剂、硫基添加剂、腈

类添加剂、氟代类添加剂和碳酸酯类添加剂六大类^[4]。

本文综述了近年来对含硼电解液添加剂的研究,着重介绍了添加剂的作用机理以及对电池性能产生的影响。

1 硼基电解液添加剂

1.1 锂盐型

锂离子电池电解液中常见锂盐^[5]有六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)和六氟砷酸锂(LiAsF₆)等。LiPF₆是锂离子电池中最常用的锂盐,但LiPF₆热稳定性较差,且对电解液中痕量水分较为敏感。近年来开发的新型锂盐^[5]主要有LiBOB(双草酸硼酸锂)、LiDFOB(二氟草酸硼酸锂)、双氟磺酰亚胺锂

收稿日期:2022-04-19;修回日期:2022-04-30

基金项目:国家自然科学基金(21766017);国家自然科学基金(51962019)

作者简介:吴佳云(2002-),女,主要研究方向锂离子电池电解液。Email:2533226513@qq.com。

通讯作者:李世友(1980-),男,博士,教授,主要从事锂离子电池正、负极材料及电解液方面的研究。Email:lishiyoulw@163.com。

(LiFSI)等。而 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 除了用作锂盐外,还可用作良好的电解液成膜添加剂,当在电解液中加入微量成分时,便可显著改善电池性能。

1) 双草酸硼酸锂(LiBOB)

LiBOB (图1b)具有电化学稳定、窗口宽且耐高温的特性,能够优先于溶剂分子分解并在电极表面参与形成稳定的界面膜,提高电极和电解液的界面兼容性^[6]。Sung等^[7]通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)测试表明, LiBOB 添加剂可在正极表面形成CEI膜,有效地缓解了 LiPF_6 基电解液严重的氧化分解。在添加 LiBOB 的电解液中, $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 正极的循环性能、倍率性能及容量保持率均得到了提升。CEI膜还阻碍了正极和电解液的直接接触,这使正极的过渡金属元素(镍、锰等)的溶解受到抑制,稳定了活性材料的结构。 LiBOB 除了可以在正极表面衍生CEI膜,结构中的草酸官能团还可以发生还原反应,在负极上形成含硼酸盐和草酸锂物种的SEI膜,抑制过渡金属元素在负极表面的沉积,提高电极材料的界面稳定性^[8]。但 LiBOB 作为单一添加剂加入电解液中电池仍然存在高阻抗的问题^[9]。Zhu等^[10]在研究中发现,将 LiBOB 与1,4-苯二氮-6,7-二醇(BDOD)或三苯胺(Ph_3N)结合可以显著抑制电池长循环时阻抗的升高。

LiBOB 除了可应用在一般的传统液体电解液体系中,还可应用在离子液体凝胶电解液(GPE,一种半固态电解液体系)中^[11],这种体系具有高离子导电率和高安全性的特点。Liao等^[11]在GPE中加入碳酸亚乙烯酯(VC)和 LiBOB 作为添加剂时,电池表现出更优异的性能。值得注意的是,将VC和 LiBOB 组合加入电解液中时界面电阻比单独加入 LiBOB 时低,因此在选择 LiBOB 作为添加剂时,加入第二种添加剂以降低电池阻抗是十分有必要的。

2) 二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)

LiDFOB (图1a)具有 LiBF_4 和 LiBOB 各一半的结构,兼具了 LiBF_4 的低温性能和 LiBOB 的成膜性能^[6]。 LiDFOB 在碳酸盐基电解液中的溶解度比 LiBOB 好,并且添加 LiDFOB 的电解液粘度较添加 LiBOB 的电解液粘度低,使电池具有更优

的倍率性能和低温性能。

Huang等^[12]发现 LiDFOB 的分解产物会与高定向热解石墨(HOPG)表面原子的悬空键发生反应后相互重组,最后钝化HOPG电极表面。虽然HOPG电极表面钝化不能完全阻断电子传递,但仍有助于抑制与碳酸乙烯酯(EC)的进一步反应和电解液的分解。并且,SEI膜上含有较多的无机物,如 LiF 和 Li_2CO_3 ,更好的保护了界面。Cha等^[2]通过研究证实, LiDFOB 在富锂正极 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ 和石墨负极上分别产生了无 LiF 的CEI膜和富 LiF 的SEI膜,提高了电解液在高电压条件下的氧化稳定性,使过渡金属离子在正极上的溶解和在负极上的沉积受到抑制。正极材料上锂离子嵌入不均匀会导致局部内应力的产生,而CEI膜可以阻碍这种现象的发生,防止正极活性材料的损失,并允许正极进行电荷的快速传输^[2]。研究分析表明,EC溶剂参与了 LiDFOB 的分解反应途径并改变了石墨负极的表面化学性质,抑制了循环过程中溶剂在负极表面的分解。与 LiBOB 添加剂不同的是, LiDFOB 作为添加剂除了可以降低电池阻抗外还可以改善电池在高温下的电化学性能,增强了电池的安全性及对过充的限度,所以将二者结合将会是一种十分理想的组合添加剂。

3) 四氟硼酸锂(LiBF_4)

三氟化硼(BF_3)是典型的路易斯酸,可作为电解液中的阴离子受体添加剂,与阴离子的结合有助于将 LiF 从电解液中溶解出来,从而降低界面阻抗,提高锂离子电池的循环性能^[14]。基于 BF_3 的特性, LiBF_4 作为电解液添加剂被广泛研究。

LiBF_4 (图1c)可以有效地抑制高电阻层的形成,同时参与正极和负极界面膜的形成,界面膜的形成是提高容量保持率的重要因素^[13]。一方面 LiBF_4 在高电压下会优先发生还原分解,在一定程度上抑制了溶剂的分解并减少石墨电极上 Li_2CO_3 的形成;另一方面在 LiPF_6 基电解液中, LiBF_4 分解为 BF_3 , BF_3 在高电压下参与了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极CEI膜的形成。含 LiBF_4 的电池在高倍率性能方面表现出明显的改善,但是在相对较低的速率下(0.2 C、0.5 C和1.0 C),电池的放电容量似乎没有受到明显影响^[13]。Wang等^[14]发现 LiBF_4 对锂负极的保护不足,无法满足电池超过100次

循环的寿命,但在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)/Li 电池中加入 LiBF_4 、 LiNO_3 双盐添加剂时,可以弥补这种缺陷,这是因为在 BF_3 的酸度条件下,促进了 LiNO_3 在碳酸盐电解液中的溶解,使 NO_3^- 通过溶剂化作用形成了坚固的 SEI。

4) 4-苯甲腈三甲基硼酸锂(LBTB)

腈类添加剂常用作高电压添加剂,含有腈基官能团的电解液通常可以在正极表面聚合形成保护层抑制电极的腐蚀,但是在使用过程中需要严格控制添加剂的用量,原因是腈类添加剂过多会阻碍锂离子的脱出和嵌入。

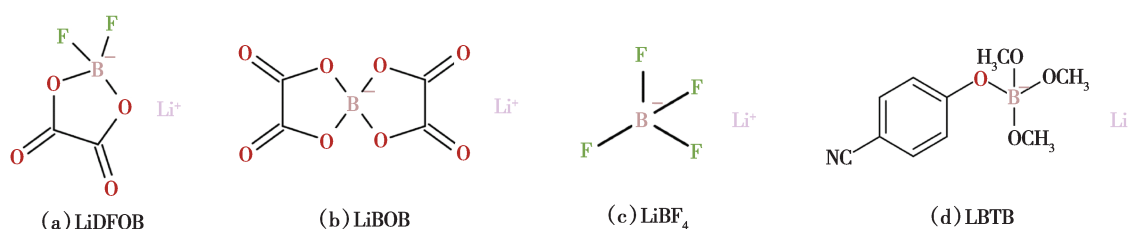


图 1 锂盐型添加剂的结构

Fig. 1 Structure of Lithium Salt Type Additives

1.2 硼酸酯类

酯类化合物^[16]可以用作电解液添加剂,常见的酯类添加剂包括亚硫酸酯类、碳酸亚乙烯酯、丁磺酸内酯和硼酸酯类等。硼酸酯类化合物作为电解液的添加剂,是一种有效的阴离子受体。硼基阴离子受体^[17]作为电解液添加剂的潜在优势是,改善锂离子电池循环性能,增加锂离子迁移数和离子电导率。这些阴离子受体具有可在电极表面形成稳定的固体电解质界面膜的特性,它们还可以络合氟化物阴离子,增加 LiF 在非水电解质溶剂中的溶解度。

1) 三(三甲基)硅烷硼酸酯(TMSB)

TMSB(图 2a)是一种具有 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 结构的硼硅化合物。TMSB 在负极成膜时 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 断裂会产生氧原子,氧原子能与负极上的活性位点充分反应,导致负极上活性位点的反应能力下降,从而抑制了负极界面处电解液的分解,达到抑制自放电、提高电池寿命、提升电池容量保持率和循环性能等效果^[18]。

Wang 等^[19]研究了在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (LNCM811) 半电池中 TMSB 优先氧化形成 CEI

腈基官能团具有良好的氧化还原稳定性和热稳定性。Sun 等^[15]利用硼酸基团和腈官能团的特点设计出一种新型高压 LiCoO_2 正极锂离子电池电解液添加剂 LBTB(图 1d),双官能团的功能有利于在负极和正极界面上分别形成 SEI 膜和 CEI 膜,抑制电解液中 LiPF_6 的分解反应。LBTB 可优先与钴离子发生强烈的配位抑制钴离子在负极界面的还原沉积,氧化成膜并保护了负极,维持了界面稳定,其中苯官能团的加入促进了添加剂的反应活性。

膜的机理,这主要是因为 TMSB 添加剂削弱了 Li^+ 与 EC 溶剂间的分子作用力,从而改变了电解液中原有的溶剂化结构,增强了 Li^+ 和溶剂间溶剂化结构的最高占据分子轨道(HOMO),使 TMSB 更容易被氧化形成一层含 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{B}-\text{O}$ 的薄且紧密的 CEI 膜,促进了锂离子的传输。与 LiBOB 类似的是,TMSB 不仅可以在常规电解液体系中发挥作用,也可以在 GPE 中发挥作用。锂-硒电池具有高能量密度和高容量的特点,近年来受到了广泛关注。在使用锂-硒电池的过程中,同样面临着如何避免硒化锂的生成并提高电池电化学性能的难题。Zhuang 等^[20]的研究表明,TMSB 作为添加剂加入电解液体系中可以有效改善锂-硒电池的电化学性能。

2) 硼酸三甲酯(TMB)、硼酸三乙酯(TEB)、硼酸三丙酯(TPB)

TMB(图 2d)、TEB(图 2e)、TPB(图 2f)作为添加剂均起到了改善电池性能的作用,但又各有不同^[21-23]。TPB 的氧化电位低于 TMB 和 TEB,有利于在锂脱出和电解液分解之前的电位下形成有效的 CEI 膜,它抑制了电解液的分解并保护电极结构免受破坏,使高倍率电流下电极的放电容

量得到提升。相比于其它种类的添加剂,TPB 的应用不会对电池负极产生负面影响。TPB 和 TEB 在电极表面形成的 CEI 膜中,含有 B-O 和 B-F 键的物质可以抑制电解液的分解和电池的自放电^[24],但是 TEB 的效果更好,原因是 TEB 与 HF 的络合作用强于 TPB,使形成的 CEI 膜中含 B-F 键等的物质更多。此外,加入 TEB 的电池中电极经过自放电后其放电容量和电压平台依旧保持良好,而 TPB 可能会使放电容量降低并使电压平台下降^[21]。

TMB 作为可形成 SEI 膜的电解液添加剂抑制了电极的自放电,有效提高了电池的循环稳定性和倍率性能,但 Yu 等^[22]发现 TMB 的氧化分解产物会催化碳酸盐基电解液的后续氧化,随后碳酸盐基电解液的氧化会产生气态产物,不利于形成致密的表面层,而 TEB 的优先氧化反应不会催化碳酸盐基电解质的后续氧化^[23]。不过 TEB 的添加量需要达到 10 wt% 才能达到较好的效果,而高含量抑制了它在锂离子电池中的发展。

3) 三(2-腈乙基)硼酸酯(TCEB)

腈基和硼酸盐基添加剂均可以有效提高锂离子电池在高压下的电化学性能,但是由于二者的作用机制不同,因此将二者简单的混合加入电解

液中不能起到协同作用。Zhang 等^[25]研发出一种将二者官能团结合的添加剂 TCEB(图 2b),它可以在正极—电解液界面和负极—电解液界面分别衍生形成坚固稳定的 CEI 膜和 SEI 膜,该界面膜不仅抑制碳酸盐基电解液的氧化分解,还能抑制酸性副产物 HF 等对负极的腐蚀。其中,TCEB 衍生的 CEI 膜富含 C≡N 键和 B 原子,C≡N 键通过强配位提高了 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}$ 正极的结构稳定性,缺电子的硼原子会与 HF 中的 F^- 结合,使电极的界面稳定性得到进一步提高。TCEB 更重要的优势体现在它能防止电极从层状结构到岩盐相的不可逆相变^[26]。

4) 三(2,2,2-三氟乙基)硼酸酯(TTFEB)

Ma 等^[27]提出一种用于 $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ 电池的双功能添加剂 TTFEB(图 2c),它不仅可用于调节锂金属负极的表面化学性质,还可改善体电解质的性能。一方面 TTFEB 中的含氟基团可以促进富含 LiF 的 SEI 膜的形成,稳定了锂金属负极—电解液界面;另一方面 TTFEB 会衍生含硼原子的化合物,它作为路易斯酸性阴离子受体将束缚阴离子从而提高电解液的 Li^+ 迁移数,有效抑制锂枝晶生长,使锂沉积均匀。

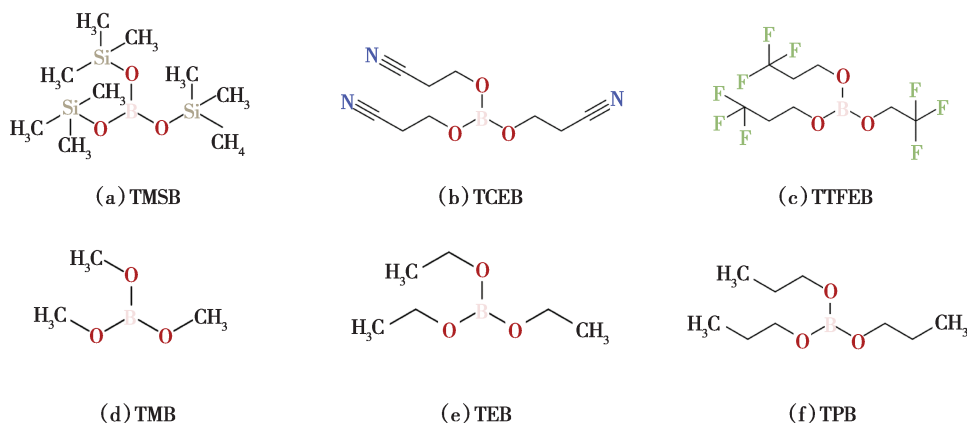


图2 硼酸酯类添加剂的结构

Fig. 2 Structure of borate additives

1.3 硼基杂环类

1) 3-噁吩硼酸(TB)

由噁吩类衍生物作为锂离子电池过充保护添加剂给电池带来的影响来看,它们都能在正极表

面形成导电聚合物界面膜,提高电池的倍率性能和导电性能^[28-29]。但 Mao^[30]发现 3-溴噁吩作为过充保护添加剂时,会造成电池的短寿命、低容量。并且,大多数关于对电解液添加剂的研究都只针对调节某一电极形成的膜,但不论是负极还

是正极,未受调节的那一侧都会受到影响,进而会损坏电池的性能。

Ren 等^[31]提出双功能添加剂 3-噻吩硼酸(TB,图 3a),利用噻吩在正极氧化促进 CEI 膜形成和硼酸促进 SEI 膜形成的特性,可以同时保护高镍 $\text{LiNi}_{0.6}\text{CO}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622) 正极和锂金属负极。硼酸基团可以与 LiOH 和 Li_2O 反应生成硼酸锂,由于富含稳定导电的硼酸锂,从而有效调节了锂负极表面上的锂离子通量,同时降低了电极的极化。CEI 膜的存在可以抑制溶剂的进一步分解和过渡金属离子的溶解。与甲基硼酸 MIDA 酯(ADM)等添加剂不同的是,TB 不会影响 Li^+ 溶剂化结构的反应性,只会调节电极与电解液间的界面特性。

2) 吡啶-三氟化硼(PBF)

PBF 是一种由吡啶官能团和 BF_3 组合的电解液添加剂,热稳定性好。Nie^[32]等使用 PBF (图 3b)作为添加剂研究 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ /石墨和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ /石墨电池的性能,结果表明添加 PBF 的电池在高电压循环时比添加碳酸亚乙烯酯(VC)的电池表现出更好的容量保持率和更低的阻抗。作者还将含有 B-N 键的 PBF 与含有 B-O 键的磷酸三甲酯-三氟化硼(TMP-BF)和三苯基氧化磷-三氟化硼

(TPPO-BF)进行对比,它们的共同特点都是以三氟化硼(BF_3)作为路易斯酸和不同路易斯碱形成的配合物^[33]。尽管这三种添加剂均含有 BF_3 ,但 PBF 基电解液在高电压下表现出最高的容量保持率,其阻抗增长速率也最慢,这可能归因于吡啶官能团的存在,它参与了负极表面 SEI 膜的形成^[34]。并且,PBF 具有容易合成、成本较低的优势,在电池中具有较高的实用性。

3) 甲基硼酸 MIDA 酯(ADM)

含有氧或烷基的硼基添加剂可以改变分子中的电子分布,进而影响电子亲和性。利用此特性,Chen 等^[35]使用 ADM(图 3c)添加剂应用于高压正极 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 锂离子电池,所添加的 ADM 促进了 LiPF_6 分解,改变了电解液在 LNMO 电极表面的溶剂化结构和界面反应。进一步探究 ADM 添加剂的成膜机理以及对电池的影响发现,ADM 通过参与电解液的分解反应,在正极表面可形成含 C-O、B-O、B-F、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 和少量 LiF 化合物的光滑且稳定的 CEI 膜。在高电压下 ADM 还稳定了 LNMO 电极中锰在电解液中的位置和配位几何结构,保证了其结构完整性。经过一系列的电化学测试表明,该添加剂比其它成膜添加剂形成膜的反应途径更具有保护性,电解液更不容易氧化分解。

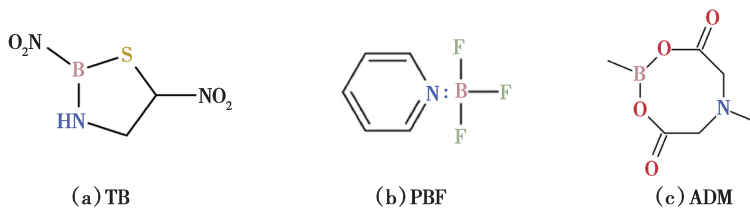


图 3 硼基杂环类添加剂的结构

Fig. 3 Structure of boron-based heterocyclic additives

2 结语与展望

含硼化合物作为电解液添加剂可以应用于不同电极材料的锂离子电池中,大多数硼基添加剂在电池中都具有良好的成膜性能,这有效地解决了电池在高温高压或低温下性能衰减的问题。从锂盐型、硼酸酯类、硼基杂环类这三种硼基添加剂用于锂离子电池的作用机理来看,它们能与电解

液中的某种活性物质相结合,降低其它副反应发生的可能性,并使形成的界面膜更加稳定,这显著改善了电池的性能。

除了上述所提及的硼基电解液添加剂,三(五氟苯基)硼烷(TFPFB)^[36]、2,4,6-三甲氧基环硼氧烷(TMBX)^[37]、 $\text{C}_2\text{HBNO}(\text{NO}_2)_2$ ^[38]等添加剂也均有优化电池性能、延长电池寿命等功能。虽然研究者们已经提出了多种锂离子电池硼基电解液添加剂,但是能应用于实际生产过程的却只有极少数。针对目前锂离子电池电解液添加剂发

展存在的问题,我们对未来的发展产生以下思考。

1)单一添加剂在电池中发挥作用时往往不能达到很好的效果,因此在未来开发新型添加剂时应更多考虑组合添加剂或多官能团的添加剂;2)在测定添加剂性能时需要进行反复的实验,这耗费了大量的时间,因此可以结合计算化学筛选添加剂,提高效率;3)在设计新型成膜电解液添加剂时,应先重点掌握添加剂的成膜机理及膜组成对电池的影响。功能添加剂对电池性能有着极为重要的影响,其系统、深入的研究必将会对电池的发展和运用起到核心的作用。

参考文献:

- [1] 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):1551-1553,1567.
- [2] 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.
- [3] 秦凯,郑钧元,杨良君. 锂离子电池电解液功能添加剂研究进展[J]. 冶金与材料,2020,40(4):7-8.
- [4] 李放放,陈仕谋. 高压锂离子电池电解液添加剂研究进展[J]. 储能科学与技术,2016,5(4):436-442.
- [5] 陈港欣,孙现众,张熊,等. 高功率锂离子电池研究进展[J]. 工程科学学报:1-13.
- [6] 崔孝玲,李世友,骆建国. 电解液锂盐草酸二氟硼酸锂的研究进展[J]. 电池,2009,39(4):233-235.
- [7] Lee S J, Han J G, Park I, *et al.* Effect of lithium bis(oxalato) borate additive on electrochemical performance of $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 161(14).
- [8] Duong V M, Tran T N, Garg A, *et al.* Machine learning technique-based data-driven model of exploring effects of electrolyte additives on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{graphite}$ cell[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 42: 103012.
- [9] Xu K, Zhang S, Jow T R. LiBOB as additive in LiPF_6 -based lithium ion electrolytes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(7): A365.
- [10] Zhu Y, Li Y, Bettge M, *et al.* Electrolyte additive combinations that enhance performance of high-capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -graphite cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, 110: 191-199.
- [11] Liao Y, Li G, Xu N, *et al.* Synergistic effect of electrolyte additives on the improvement in interfacial stability between ionic liquid based gel electrolyte and LiFePO_4 cathode[J]. Solid State Ionics, 2019, 329: 31-39.
- [12] Huang S, Wang S, Hu G, *et al.* Modulation of solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries by LiDFOB and LiBOB electrolyte additives[J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 265-271.
- [13] Zuo X, Fan C, Liu J, *et al.* Lithium tetrafluoroborate as an electrolyte additive to improve the high voltage performance of lithium-ion battery[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(8).
- [14] Wang X, Li S, Zhang W, *et al.* Dual-salt-additive electrolyte enables high-voltage lithium metal full batteries capable of fast-charging ability[J]. Nano Energy, 2021, 89: 106353.
- [15] Sun Z, Zhou H, Luo X, *et al.* Design of a novel electrolyte additive for high voltage LiCoO_2 cathode lithium-ion batteries: Lithium 4-benzonitrile trimethyl borate[J]. Journal of Power Sources, 2021, 503: 230033.
- [16] 张丽娟,李法强,诸葛芹,等. 锂离子二次电池低温电解液的研究进展[J]. 盐湖研究,2009,17(2):57-62.
- [17] Prakash Reddy V, Blanco M, Bugga R. Boron-based anion receptors in lithium-ion and metal-air batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 813-820.
- [18] Atsufami A, Kazuya I, Koji H, *et al.* Nonaqueous electrolyte battery and nonaqueous electrolyte; JP, 2011283908[P]. 2001-10-12.
- [19] Wang J, Dong H, Wang P, *et al.* Adjusting the solvation structure with tris(trimethylsilyl) borate additive to improve the performance of LNCM half cells[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 67: 55-64.
- [20] Zhuang Z P, Dai X, Dong W D, *et al.* Tris(trimethylsilyl) borate as electrolyte additive alleviating cathode electrolyte interphase for enhanced lithium-selenium battery[J]. Electrochimica Acta, 2021, 393: 139042.
- [21] Li J, Wang Z. Triethyl borate and tripropyl borate as electrolyte additives for 4.8 V high voltage layered lithium-rich oxide cathode with enhanced self-discharge suppression performance: A comparative study[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227648.
- [22] 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.
- [23] Wang Z, Xing L, Li J, *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.
- [24] Liu Q, Yang G, Liu S, *et al.* Trimethyl borate as film-forming electrolyte additive to improve high-voltage performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(19): 17435-17443.
- [25] Zhang Z, Liu F, Huang Z, *et al.* Improving interfacial stability of ultrahigh-voltage lithium metal batteries with single-crystal Ni-rich cathode via a multifunctional additive strategy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 1471-1480.
- [26] Liu F, Zhang Z, Yu Z, *et al.* Bifunctional nitrile-borate based electrolyte additive enables excellent electrochemical stability of

- lithium metal batteries with single-crystal Ni-rich cathode at 4.7 V[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134745.
- [27] Ma Y, Zhou Z, Li C, *et al.* Enabling reliable lithium metal batteries by a bifunctional anionic electrolyte additive[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 197 – 204.
- [28] 吉维肖, 王凤, 钱江峰, 等. 3,4-乙炔二氧噻吩单体用作锂离子电池安全性改善添加剂的研究[J]. *电化学*, 2016, 22(3): 271 – 277.
- [29] 齐爱, 王志兴, 郭华军, 等. 2-噻吩甲腈在高电压锂离子电池中的应用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(6): 1999 – 2006.
- [30] Mao H Y. Polymerizable aromatic additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries[P]. US 5879834, 1999 – 03 – 09.
- [31] Ren W, Huang Y, Li S, *et al.* 3-Thiopheneboronic acid: an effective additive for regulation on electrode/electrolyte interphase of lithium metal battery with high-loading cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 386: 138485.
- [32] Nie M, Xia J, Dahn J R. Development of pyridine-boron trifluoride electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(7): A1186 – A1195.
- [33] Nie M, Madec L, Xia J, *et al.* Some lewis acid-base adducts involving boron trifluoride as electrolyte additives for lithium ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 433 – 442.
- [34] Hall D S, Nie M, D. Ellis L, *et al.* Surface-electrolyte interphase formation in lithium-ion cells containing pyridine adduct additives[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(5): A773 – A780.
- [35] Chen Y Q, Chen T Y, Hsu W D, *et al.* An electrolyte additive with boron-nitrogen-oxygen alkyl group enabled stable cycling for high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 477: 228473.
- [36] Kartal M, Uysal M, Alp A, *et al.* Tris (pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for Li-O_2 batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(18): 7600 – 7608.
- [37] Zhu H, Zhang Y, Li M, *et al.* Constructing a stable interface by 2,4,6-trimethoxyboroxine as an electrolyte additive for Li-rich layered oxide cathode under high voltage[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 899: 115682.
- [38] Parida R, Pahari S, Jana M. Introducing the potency of new boron-based heterocyclic anion receptor additives to regulate the solvation and transport properties of Li-ions in ethylene carbonate electrolyte of Li-ion battery: an atomistic molecular dynamics study[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 521: 230962.

Research Progress of Boron-based Electrolyte Additives for Lithium-ion Batteries

WU Jia-yun¹, WANG Jie^{1,2}, SONG Lin-hu^{1,2}, LI Shi-you^{1,2*}, CUI Xiao-ling^{1,2}, LI Chun-lei^{1,2}

(1. School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050, China;

2. Gansu Key Laboratory of Low-Carbon Energy and Chemical Engineering, Lanzhou, 730050, China)

Abstract: As the carrier of ion transport in the battery, the electrolyte has a significant impact on the comprehensive performance of the battery, such as impedance, capacity, and cycle life. Especially when the battery is used under high temperature and pressure, the electrolyte will undergo serious oxidation and decomposition, resulting in high impedance and low capacity of the battery and thus affecting the long cycle process of the battery. Among many ways to optimize the battery performance, the utilization of additives has become a research focus as a more economical and efficient method. Some additives have been applied to electrolytes with good film-forming properties to stabilize the electrode-electrolyte interface for the purpose of electrolyte optimization. Among the research of many additives, boron-containing additives have been widely reported to improve the battery performance. Three boron-based lithium-ion batteries electrolyte additives are reviewed in this paper, including types of lithium salt, borate ester and boron-based heterocyclic. The electrochemical properties, the mechanism of film formation on cathode and anode, and the effects on the battery are described. Finally, the research directions of electrolyte additives for improving the comprehensive performance of lithium-ion batteries are prospected.

Key words: Boron-based additives; Electrolyte; Lithium-ion batteries; Mechanism