

三(三甲基硅基)硼酸酯对 Si-C/Li 电池性能的影响

彭龙贵*, 刘心毅, 李梦鸽, 刘安妮, 谭一兵
(西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

摘要:采用三(三甲基硅基)硼酸酯(TMSB)作为电解液添加剂,研究对 Si-C/Li 电池电化学性能及负极界面性质的影响。结果表明,在基础电解液中添加质量分数为 3% 的 TMSB, Si-C/Li 电池在 0.2 C 的电流下充放电 100 次后,电池容量保持率提升 24.7%。利用 X 射线光电子能谱(XPS)及扫描电子显微镜(SEM)对循环后的硅基负极进行界面表征,证实了 TMSB 添加剂有助于在硅基负极表面形成稳定的固体电解质界面层(SEI),抑制电解液分解,有效提升了硅基负极的界面稳定性。

关键词:锂离子电池;硅基负极材料;电解液添加剂;固体电解质界面膜;三(三甲基硅基)硼酸酯

中图分类号:TQ150

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)09-0161-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.029

Effect of tris(trimethylsilyl) borate on electrochemical performance of Si-C/Li batteries

PENG Long-gui*, LIU Xin-yi, LI Meng-ge, LIU An-ni, TAN Yi-bing

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract:In this study, tris(trimethylsilyl) borate (TMSB) is used as an electrolyte additive to investigate its impact on the electrochemical performance and anode interface properties of Si-C/Li batteries. The results indicate that adding 3% TMSB to the base electrolyte improves the capacity retention of the battery by 24.7% after 100 cycles of charge-discharge at 0.2 C. XPS and SEM are employed to characterize the interface of the silicon-based anode cycled, and it is confirmed that TMSB additive helps form a stable solid electrolyte interface (SEI) on the surface of silicon-based anode, inhibiting electrolyte decomposition and effectively enhancing the interface stability of the silicon-based anode.

Key words:lithium-ion battery; Si-based anode material; additives for electrolyte; solid electrolyte interface film; tris(trimethylsilyl) borate

随着经济的高速发展,电动汽车与移动电子设备的广泛使用,锂离子电池的能量密度需求持续攀升,因此,推动高比容量电极材料的研发成为了当前的研究热点。硅具有高理论比容量(约 4 200 mAh/g),可以显著提高电池的能量密度^[1-2]。但硅负极材料在充放电的循环过程中会发生剧烈的体积膨胀(约 300%),这对电极表面的固体电解质界面层(SEI)性能提出了更高的要求。SEI 膜作为电极充放电过程中的重要界面保护层,对电池的电化学性能有着至关重要的影响。而传统的碳酸酯基电解液在充放电过程中生成以 RCO₂Li、Li₂CO₃ 成分为主的 SEI 膜力学性能较差,通常不能适应硅剧烈的体积膨胀,且反复破裂与再生,形成较厚的 SEI 膜,使得界面阻抗逐渐增加,离子传输性能逐渐恶化,这严重影响了硅作为负极材料的推广使用。因此,如何在硅负极表面构建强韧而稳定的 SEI 膜变得至关重要^[3-4]。

当前,在锂离子电池电解液中加入添加剂对

SEI 膜性能进行调控被认为是较经济有效的手段。基于物质的本征结构,电解液添加剂可分为含硅添加剂、含氟添加剂、含硼添加剂等^[5]。例如,含氟添加剂氟代碳酸乙烯酯(FEC),因其作为 SEI 膜里优秀的 LiF 供体,常作为成膜添加剂应用于硅基负极^[6]。含 Si-O 键的添加剂能在正负极界面生成稳定的界面膜维持电极的界面稳定性, Kim 等^[7]将乙烯基三(三甲基硅氧烷基)硅烷(TMSV)作为电解液添加剂加入到电解液中, TMSV 的加入使得 SiO 负极保持了较好的结构完整性,同时也抑制了 SEI 膜在负极表面的过度生长,使得 SiO/NCM811 软包电池在倍率性能和循环寿命方面得到了显著提升。Cheng 等^[8]将双(三甲基硅氧基)苯(BTMSB)作为添加剂应用于 SiO_x/C//Li 半电池中,发现其能够参与成膜并且在硅基负极表面生成均匀稳定的富 LiF 界面膜,除此之外还表现出清除氢氟酸(HF)的能力。除了含 Si-O 键的成膜添加剂以外,富 B-O 基

收稿日期:2024-12-10;修回日期:2025-07-14

基金项目:再生材料在低碳新建中的应用关键技术与产业示范“科学家+工程师”队伍(2024QCY-KXJ-053)

作者简介:彭龙贵(1975-),男,博士,教授,研究方向为新能源材料与器件,通讯联系人, penglonggui@163.com。

团的硼酸酯类添加剂也引起了学者们的研究兴趣。Lu 等^[9]、Luo 等^[10]将 4-氟苯硼酸酐 (TFTB)、苯硼酸 (PBA) 作为添加剂加入碳酸酯基电解液中, B-O 基团参与正负极界面成膜后使得 Si-C 半电池与 NCM523 半电池的循环稳定性与倍率性能都得到了提升。近年来, 三(三甲基硅基)硼酸酯 (TMSB) 被报道为一种适用于高镍正极材料的功能性添加剂^[11-12], TMSB 参与形成的 SEI 膜薄而均匀, 膜中含有的 Si-O 与 B-O 化合物有助于促进 Li⁺ 的迁移。然而, TMSB 在硅基负极侧的膜修饰能力仍需进一步研究。

在此, 本文采用 TMSB 作为功能性电解液添加剂, 用以调控商用硅碳负极 SEI 膜组分与性能, 系统性地研究了该添加剂对硅基负极界面成分与电化学性能的影响。一方面, 通过理论计算表明 TMSB 的加入减少了碳酸甲乙酯 (EMC) 溶剂的还原倾向。另一方面, X 射线光电子能谱 (XPS) 结果显示, TMSB 确实参与了 SEI 膜的形成, 并且在负极表面形成富 LiF 的 SEI 膜, 使得 Si-C 半电池的循环寿命得到了大幅提高, 这对开发高性能硅基负极锂离子电池具有指导意义。

1 材料与设备

1.1 材料试剂

硅碳粉末 (SiC-600, 深圳华青新材料有限公司)、导电炭黑 (SP)、羧甲基纤维素 (CMC)、聚苯乙烯丁二烯乳液 (SBR)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和六氟磷酸锂 (LiPF₆)、2500 隔膜, 均购自 Canrd 公司。TMSB 购自北京伊诺凯科技有限公司。

1.2 仪器设备

蓝电测试仪 (LAND CT2014A, 武汉蓝电电子股份有限公司); 电化学工作站 (PARSTATMC, 美国阿美特克集团公司); 扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN CLARA, 捷克泰思肯公司); X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250Xi, 美国赛默飞世尔科技公司); 旋转黏度计 (DV1, Brookfield 公司), 电导率仪 (Seven2Go S3, METTLER TOLEDO 仪器有限公司)。

2 实验方法

2.1 电解液的配制与实验电极制作

在水、氧均小于 4.03×10^{-7} mol/m³ 手套箱中配制电解液 [1 mol/L LiPF₆, *m*(EC) : *m*(EMC) = 3 : 7], 记作基础电解液, 在基础电解液中加入不同质量分

数 (1%~5%) 的 TMSB, 配制成待研究电解液。

将 Si-C、SP、CMC、SBR 按质量比 8 : 1 : 0.5 : 0.5 均匀混合, 加入去离子水作为溶剂调成浆料, 使用四面制膜器将浆料涂覆在铜箔上, 再将其置于 105℃ 的真空干燥烘箱中烘干 8 h。制得 Si-C 负极的活性材料表面负载量约为 2.8 mg/cm²。

2.2 电池的组装

在水、氧均小于 4.03×10^{-7} mol/m³ 手套箱中, 将锂片、自制 Si-C 负极、Celgard 2500 隔膜以及待研究电解液进行 CR2025 型号纽扣电池的组装。

2.3 电化学性能测试

循环性能与倍率性能均采用蓝电进行测试, 循环性能测试以 0.1 C (1 C = 2.16 mA) 的电流在 0~2 V 的电压范围内预循环 3 次, 随后以 0.2 C 的电流充放电循环 100 次进行测试。倍率性能测试以 0.2、0.5、1、2、3、0.5、0.2 C 的电流各进行 5 次充放电测试。

循环伏安法测试 (CV) 在电化学工作站 (PARSTATMC) 上以 1 mV/s 的扫描速率进行。电化学阻抗谱 (EIS) 在 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 的频率范围内进行, 扰动幅度设定为 5 mV。

2.4 电解液理化性质测试与电极材料表征

电解液黏度与电导率均在室温条件下测试, 电解液黏度通过旋转黏度计测定, 选取的转子为 CPA-40Z。电导率采用电导率仪进行测定。

循环后的电池在手套箱中拆解, 取出的 Si-C 极片用 EMC 清洗, 并干燥去除残留溶剂。采用 SEM 观察电极材料的形态, 利用 XPS 确定表面元素的化学状态。

2.5 模拟方法与细节

基于密度泛函理论 (DFT) 计算方法, 选择使用 B3LYP 泛函, 在 6-311G++(d,p) 基组水平上对溶剂分子和添加剂分子进行了几何构型的全优化。计算模型由 Gaussian view 6.0 软件绘制, 结构优化计算由 Gaussian 16 完成。结构优化后的所有结构处在最低能量态, 且没有虚频。然后计算了 EC、EMC 及 TMSB 分子的 HOMO 和 LUMO 能量。

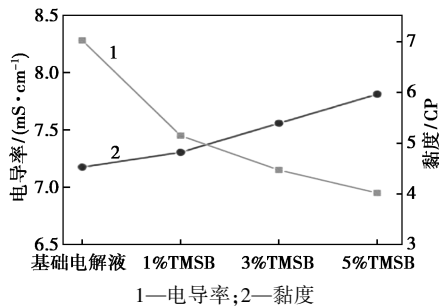
3 结果与分析

3.1 电解液理化性质表征

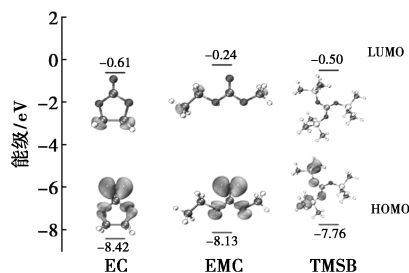
在室温条件下, 对基础电解液和 3 种不同 TMSB 含量 (1%、3%、5%) 的电解液体系进行了黏度以及离子电导率测试。如图 1(a) 所示, 基础电解液的黏度为 4.52 cP, 当 TMSB 添加量为 1%、3%、5%

时,电解液黏度分别增至 4.81、5.38、5.95 cP,呈现线性增长趋势。电导率方面,含 TMSB 电解液的电导率随添加量的增加而逐渐降低,其中,基础电解液电导率为 8.28 mS/cm,1%、3%、5% TMSB 电解液电导率依次为 7.45、7.15、6.95 mS/cm。尽管电解液在加入添加剂后表现出黏度上升和电导率降低的趋势,但仍然在锂离子电池电解液选用的合理范畴之内,并且添加剂的存在可能优化了其他电化学特性,从而在一定程度上补偿了电解液黏度与电导率的变化。

通过 DFT 计算了电解液溶剂 EC,EMC 及添加剂 TMSB 的 HOMO 和 LUMO 能级来预测三者的还原倾向。如图 1(b)所示,TMSB 的 LUMO 能级低于 EMC(-0.24 eV),这在一定程度上削弱了基础电解液溶剂的还原倾向,提升了电解液体系的稳定性。此外,相对于溶剂 EC,EMC,添加剂 TMSB 的 HOMO 能级更高,表明 TMSB 在正极一侧可以优先被氧化参与界面膜的形成,这与之前的文献[11-12]一致。



(a) 基础电解液与含不同质量分数 TMSB 电解液的黏度与电导率



(b) TMSB 和碳酸酯溶剂分子的 LUMO 和 HOMO 模拟结果

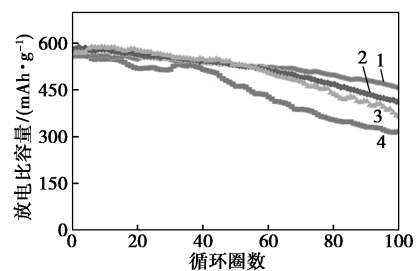
图 1 电解液理化性质表征与 DFT 计算结果

3.2 电化学性能分析

为了解不同含量添加剂对硅碳负极电化学性能的影响,组装 Si-C 负极的扣式半电池进行恒电流充放电测试。Si-C/Li 电池在不同电解液中的循环稳定性和库仑效率如图 2(a)、(b)所示。使用基础电解液的 Si-C/Li 电池容量衰减速度最快,在 0.2 C 倍率条件下,100 次循环后,容量保持率为 56.8%,平均库仑效率约为 98.43%,这可能是因为基础电

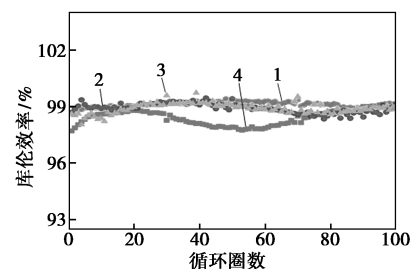
液中的碳酸酯溶剂分解产生的以 Li_2CO_3 为主要成分的 SEI 界面稳定性较差^[13],不能适应硅基材料的剧烈体积膨胀,进而影响电池的循环寿命。相比之下含 TMSB 的电解液,循环稳定性得到了有效提高,但过少或过多的添加均无法达到最优的循环稳定性,当添加量不足时,可能难以在硅负极形成稳定的界面膜,对硅的体积膨胀的适应能力不足,造成 SEI 膜的破坏与电解液的过度分解,但当添加量过多,又会使得电解液电导率过度下降,这可能会对电解液性能的发 挥造成影响。而使用含质量分数 3% TMSB 含量电解液的 Si-C/Li 电池表现出最好的循环稳定性,100 次循环后容量保持率可达 81.5%,平均库仑效率约为 99.1%。

通过对比基础电解液和质量分数 3% TMSB 两种电解液不同循环次数的充放电曲线图 2(c)~(e)可以看出,使用含质量分数 3% TMSB 电解液的 Si-C/Li 电池首次库仑效率较高,随着循环的进行,电压平台变化较小,说明添加剂 TMSB 的引入能够提高 Si-C/Li 电池电压的稳定性。添加 TMSB 也有利于提高 Si-C 负极的倍率性能,图 2(f)中对比 Si-C/Li 电池在不同电解液中的倍率性能。基础电解液在不同的倍率均表现出最差的容量释放能力,而含质量分数 3% TMSB 的电解液几乎在各个倍率条件下都获得了较好的容量释放能力。当电流恢复到 0.2 C 时,含质量分数 3% TMSB 电解液的 Si-C 电池的比容量几乎完全恢复,这表明其具有出色的充放电可逆性。



1—3% TMSB;2—5% TMSB;3—1% TMSB;4—基础电解液

(a) 不同质量分数 TMSB 的 Si-C/Li 电池的放电比容量



1—3% TMSB;2—5% TMSB;3—1% TMSB;4—基础电解液

(b) 不同质量分数 TMSB 的 Si-C/Li 电池的库仑效率

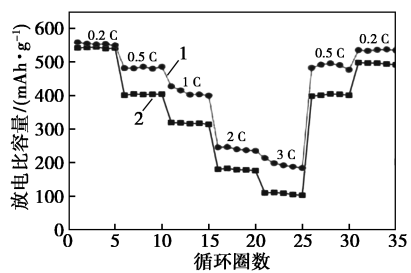
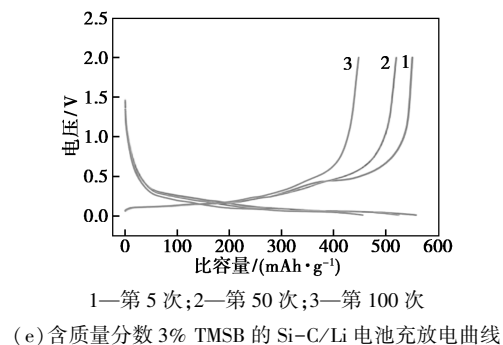
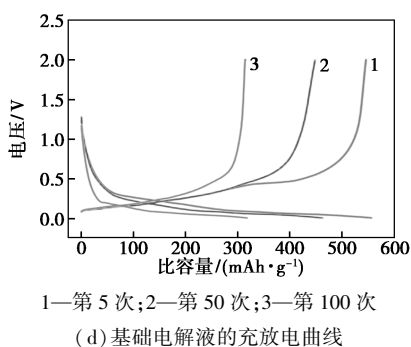
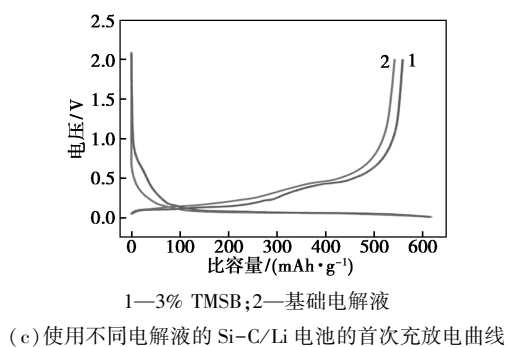
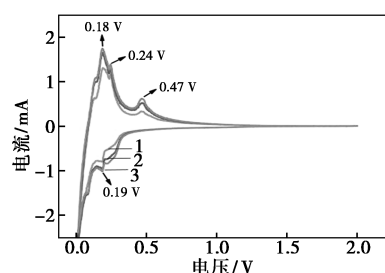
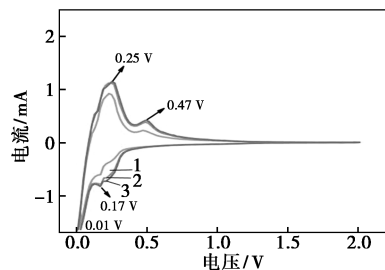


图 2 使用不同质量分数 TMSB Si-C/Li 电池的电化学性能

为详细研究加入 TMSB 后电池的电化学反应机制,对使用不同电解液的 Si-C/Li 电池进行扫速为 1 mV/s 的 CV 测试。如图 3 所示,在 0~0.5 V 之间的还原峰可归因于锂离子插层于硅碳材料的石墨层和硅在嵌锂过程中的合金化反应,分别生成 LiC_6 与 $\text{a-Li}_x\text{Si}$ 。在反向电位扫描中,0.2 V 和 0.5 V 左右生成的氧化峰可对应于 LiC_6 和 $\text{a-Li}_x\text{Si}$ 的去锂过

程^[14]。使用含质量分数 3% TMSB 的电池在 0.47 V 处的氧化电位降低了 0.03 V,这意味 TMSB 的加入有利于抑制电池的极化。

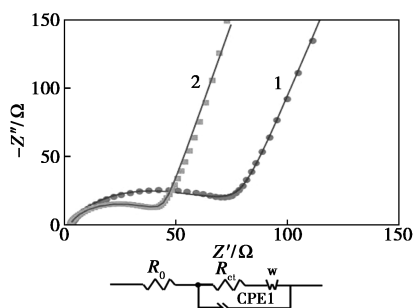


1—第 1 圈扫描; 2—第 2 圈扫描; 3—第 3 圈扫描

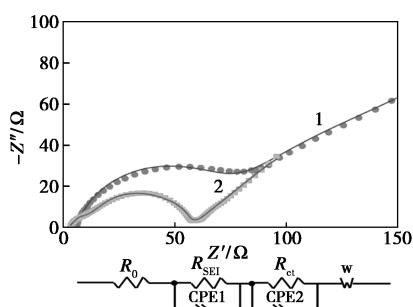
图 3 Si-C/Li 半电池经 3 次扫描的 CV 曲线

为探究添加剂对 Si-C 负极界面特性的影响,采用 EIS 技术对不同电解液体系的 Si-C/Li 电池进行测试。在循环前和经过 3 个预循环后得到的 EIS 数据如图 4 所示,典型的奈奎斯特图是由 4 个部分组成。高频区的截距归因于电池的欧姆阻抗,中高频区的半圆则包含有 R_s 与 R_{SEI} 。 R_s 代表与电解液、隔膜和活性材料颗粒相关的总体电阻, R_{SEI} 代表锂离子在 SEI 膜迁移的电阻,低频区的斜线 R_{ct} 代表锂离子在电解液与活性颗粒界面之间导电时的转移电阻^[15-16]。图 4(a) 为 Si-C 负极循环前的 EIS 谱,可以看出含质量分数 3% TMSB 电解液的电池阻抗低于基础电解液,这意味着 TMSB 的加入可以降低电解液的界面电阻。从图 4(b) 可以看出,含质量分数 3% TMSB 电解液的电池的 EIS 图在 3 次预循环后阻抗仍低于基础电解液,这意味着含 TMSB 的电解液在循环过程中形成了稳定的界面膜,有效抑制阻抗的增长。如表 1 所示,循环前,基础电解液的 Si-C 负极的 R_{ct} 为 55.58 Ω ,远高于含质量分数 3% TMSB 电解液的负极 (33.71 Ω)。经过 3 次预循环后,基础电解液的 Si-C 负极的 R_{ct} 增加到 153.4 Ω ,而含质量分数 3% TMSB 的 Si-C 负极 R_{ct} 为 48.76 Ω ,只增加了 15.05 Ω 。此外,含添加剂的 Si-C 负极循环后的 R_{SEI} 结果也表明 TMSB 的加入有利于形成阻

抗更低的界面膜。该结果证明 TMSB 的添加有助于生成良好的 SEI 膜,维持硅碳负极的界面稳定性,减少界面副反应,抑制阻抗的增长。



(a) 循环前不同电解液 Si-C/Li 电池的 EIS 图与等效拟合电路



(b) 3 个循环后不同电解液 Si-C/Li 电池的 EIS 图与等效拟合电路

1—基础电解液;2—含质量分数 3% TMSB 的电解液

图 4 不同电解液中 Si-C/Li 半电池的等效拟合电路与 EIS 图

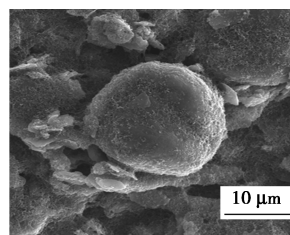
表 1 基于对应的等效电路拟合得到的阻抗数据

类型	循环前		循环 3 次		
	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω
基础电解液	3.58	55.58	5.41	66.69	153.40
含质量分数 3% TMSB	2.79	33.71	3.46	5.20	48.76

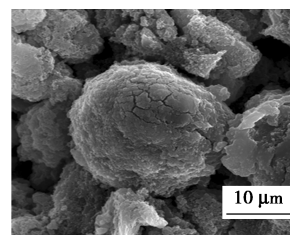
3.3 负极界面分析

采用 SEM 测试来进一步分析添加剂 TMSB 对 Si-C 负极界面的影响,图 5 是在不同电解液中循环 60 次后 Si-C 电极的表面和截面 SEM 图。循环前 Si-C 电极如图 5(a),电极表面结构完整,且硅碳粉末整体与导电剂和粘合剂混合分散较好。经过 60 次充放电循环后,使用基础电解液的 Si-C 负极表面出现较多裂纹如图 5(b),这说明基础电解液分解产生的 SEI 膜无法适应硅材料的体积膨胀,导致 SEI 膜破裂,电极稳定性下降。而在使用含质量分数 3% TMSB 的电解液中,电极表面没有观察到裂纹的产生[见图 5(c)]。根据 EDS 映射的结果,如图 5(d)、(e),可以看出电极表面有着丰富的 B 元素分

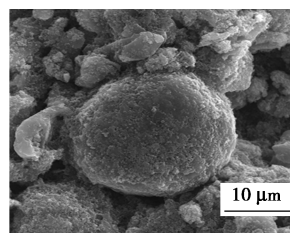
布以及均匀分布的 F 元素,这证实了 TMSB 参与了 Si-C 负极表面 SEI 膜的形成。图 5(f)~(h)为 Si-C 电极截面的 SEM 图像,可以观察到使用基础电解液的 Si-C 电极体积膨胀较为严重,体积膨胀率达到了 51.9%,且表面出现裂纹,而使用 TMSB 电解液体系的电极截面完整无裂痕,体积膨胀率也仅为 13.9%。Si-C 电极表面与截面的 SEM 观测结果表明,有 TMSB 参与成膜的 Si-C 电极结构稳定性更好这与其在长循环测试上的表现一致。



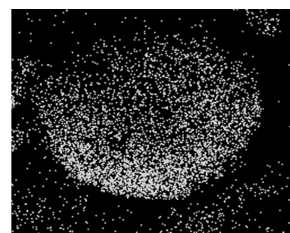
(a) 原始负极表面



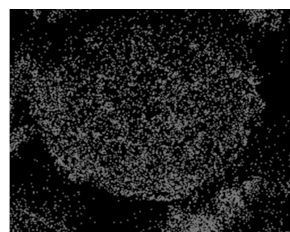
(b) 不含添加剂循环后
负极表面



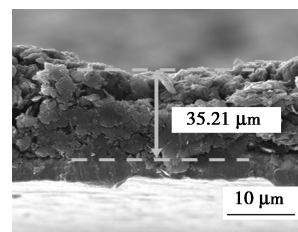
(c) 含质量分数 3% TMSB
循环后负极表面



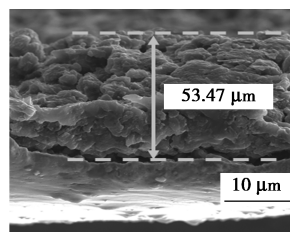
(d) 含添加剂循环后负极表面
B 元素 EDS 图



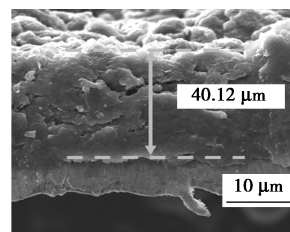
(e) 含添加剂循环后 F 元素
EDS 图



(f) 原始负极截面图



(g) 不含添加剂循环后
负极截面



(h) 含质量分数 3% TMSB
循环后负极截面

图 5 使用不同电解液循环前后
Si-C 负极 SEM 图

为研究 TMSB 的加入对 Si-C 负极界面化学影响,对循环 30 次的 Si-C 负极表面进行 XPS 分析,见图 6。在 C 1s 光谱中,在 284.8、286.6、288.4 eV

和 289.7 eV 处出现的峰分别代表 C—C/C—H、C—O、C=O 和 Li_2CO_3 物种。其中代表 EC、EMC 等碳酸酯类溶剂分解产物的是 C=O 与 Li_2CO_3 物种峰^[17],其含量可直接反映电解液溶剂分解水平。通过比对 C 1s 光谱可以看到,使用含质量分数 3% TMSB 电解液的电极表面 Li_2CO_3 与 C=O 的含量都更低,这可能是因为 TMSB 参与还原反应生成的 SEI 膜更稳定,抑制了溶剂的过度分解。F 1s 光谱中的两个峰,分别位于 684.9 eV 和 687 eV,代表锂盐的分解产物 LiF 和 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ ^[18],比对 F 1s 光谱可以看出,TMSB 的加入可以诱导产生更多的 LiF,相较于 Li_2CO_3 ,LiF 具备更高的离子电导率及机械强度,且富 LiF 组分的 SEI 膜通常薄而均匀^[6],有助于降低界面阻抗,提升电池倍率性能,这与之前的电化学测试结果相吻合。在 B 1s 光谱中,在使用含 3% TMSB 电解液的 Si-C 电极上检出位于 191 eV 的 B—O 峰^[19-20],而在基础电解液中未检测到该峰的存在。这说明 TMSB 确实参与了 Si-C 电极表面 SEI 膜的形成,这与之前 EDS 映射的结果相吻合。

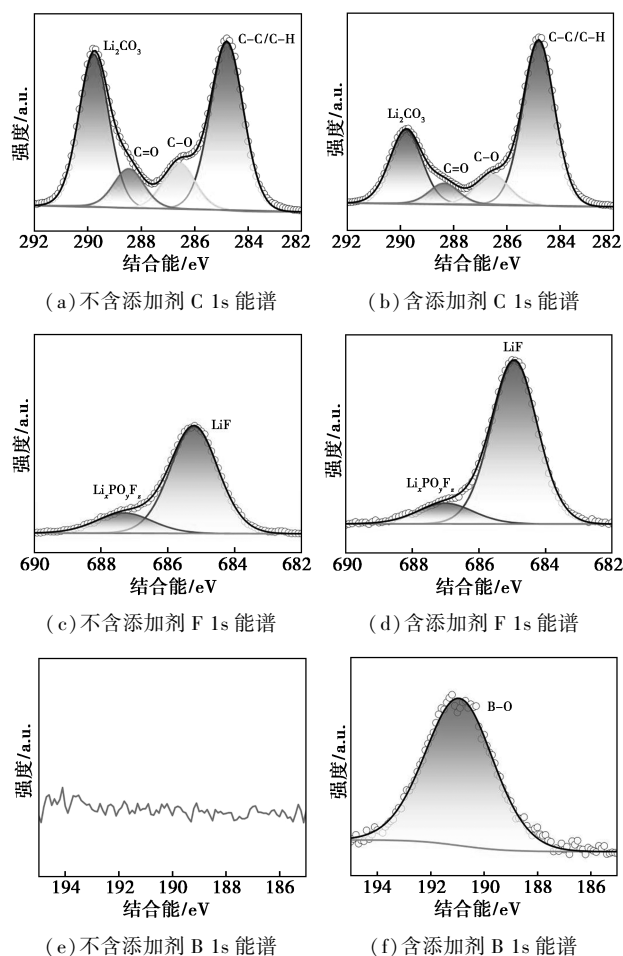


图 6 Si-C 负极在不含添加剂及含质量分数 3% TMSB 电解液循环后的 XPS 图谱

4 结论

硅基负极作为一种有潜力的锂电池负极材料,在实际应用中存在体积膨胀较大,界面稳定性较差的问题。本研究发现适度添加 TMSB 有助于削弱溶剂氧化与还原倾向,提升电解液稳定性,进而提升 Si-C/Li 电池电化学性能。与基础电解液相比,商用硅碳负极在含 TMSB 的电解液中表现出更高的循环稳定性以及更优的倍率性能。使用含质量分数 3% TMSB 的 Si-C/Li 半电池在 0.2 C 倍率条件下经过 100 次循环,容量保持率可达 81.5%。结合 EIS、CV、SEM、XPS 等表征结果证明,TMSB 通过牺牲性还原促进了具有低界面电阻的优良 SEI 膜的形成,这有效抑制了电解液的过度损耗,并提升了 Si-C 负极的结构稳定性。总之,TMSB 作为一种有前景的电解液添加剂在锂离子电池中得到了更广阔的应用空间。

参考文献

- [1] Du C, Zhao Z, Liu H, *et al.* The status of representative anode materials for lithium-ion batteries [J]. *The Chemical Record*, 2023, 23 (5): e202300004.
- [2] Wang T, Li H, Wang Z, *et al.* Recent status, key strategies, and challenging prospects for fast charging silicon-based anodes for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2024; 119615.
- [3] Wang Y, Attam A, Fan H, *et al.* Engineering of siloxanes for stabilizing silicon anode materials [J]. *Small*, 2023, 19 (50): 2303804.
- [4] Wang W L, Wang Y, Yuan L X, *et al.* Recent advances in modification strategies of silicon-based lithium-ion batteries [J]. *Nano Research*, 2023, 16 (3): 3781-3803.
- [5] 秦雪英, 汪靖伦, 张立志. 锂离子电池有机硅电解液 [J]. *化学进展*, 2012, 24 (5): 810-822.
- [6] Lee J, Jeong J Y, Ha J, *et al.* Understanding solid electrolyte interface formation on graphite and silicon anodes in lithium-ion batteries: Exploring the role of fluoroethylene carbonate [J]. *Electrochemistry Communications*, 2024, 163: 107708.
- [7] Kim H, Kim T H, Park S S, *et al.* Interphasial engineering via individual moiety functionalized organosilane single-molecule for extreme quick rechargeable SiO/NCM811 lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (37): 44348-44357.
- [8] Cheng W, Li N, Liu J, *et al.* Solid electrolyte interface film-forming and surface-stabilizing bifunctional 1,2-bis ((trimethylsilyl) oxy) benzene as novel electrolyte additive for silicon-based lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15 (44): 51025-51035.
- [9] Lu H, Lei Y, Ma Y, *et al.* 4-Fluorophenylboronic anhydride as an impurity-scavenging agent and two-sided interface modifier for high-performance lithium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152180.
- [10] Luo S, Ge C, Ou L, *et al.* Construction of stable two-sided interface via the addition of phenylboric acid in Lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 498: 144684.

(下转第 172 页)

3 结论

(1) 本研究所制备的纳米片型 ZSM-5 分子筛具有均匀的片状结构, 在苯-乙醇烷基化反应中表现出优异的催化性能和稳定性。在优化条件(常压、350℃、空速 6 h⁻¹、氮气流速 30 mL/min)下, 与商业 ZSM-5 分子筛相比, 纳米片型 ZSM-5 分子筛表现出更高的苯转化率和乙基选择性, 并能连续运转 150 h 而性能基本保持不变。

(2) 通过对母体催化剂进行单组分改性(Mg、Zn 和 B), 各改性催化剂的催化性能都有所提升。其中, 1% B/ZSM-5 改性催化剂性能最佳, 其苯转化率提升至 46.7%, 乙基选择性提升至 98.6%, 二甲苯质量分数下降至 1 050 ppm。

(3) 在高空速 15 h⁻¹ 的苛刻条件下, 1% B/ZSM-5 改性催化剂依然表现出优异的稳定性。苯转化率为 33.9%, 乙基选择性达到 99.8%, 二甲苯质量分数降低至 900 ppm。经过 130 h 的长运行, 1% B/ZSM-5 改性催化剂的苯转化率略有下降, 但乙基选择性保持不变。

参考文献

- [1] Yang W, Wang Z, Sun H, *et al.* Advances in development and industrial applications of ethylbenzene processes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(1): 16-26.
- [2] 慕俊娟. 沸石催化剂上苯与乙烯液相烷基化反应的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- [3] 刘玲, 刘宏吉, 张春阳, 等. 国内外苯乙烯生产及市场分析预测[J]. 化学工业, 2023, 41(3): 45-51.
- [4] 赵延江, 张兴, 周长麟, 等. 乙苯合成新技术—乙醇制乙苯[J]. 当代化工, 2011, 40(11): 1149-1151.
- [5] Saxena S K, Viswanadham N. Hierarchically nano porous nano crystalline ZSM-5 for improved alkylation of benzene with bio-ethanol[J]. Applied Materials Today, 2016, 5: 25-32.
- [6] Saenluang K, Imyen T, Wannapakdee W, *et al.* Hierarchical nano-spherical ZSM-5 nanosheets with uniform Al distribution for alkylation of benzene with ethanol[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(4): 3252-3263.
- [7] 聂海伟, 朱鹏, 邹杨杨, 等. 纳米聚集体 ZSM-5 分子筛的改性及其用于甲苯-乙醇烷基化高效合成对甲乙苯的研究[J]. 现代化工, 2023, 43(11): 208-213.
- [8] 焦宇霆, 朱鹏, 张越, 等. 前驱晶种液诱导的纳米片 ZSM-5 分子筛调控合成研究[J]. 现代化工, 2024, 44(12): 1-12.
- [9] Rangnekar N, Shete M, Agrawal K V, *et al.* 2D Zeolite coatings: Langmuir-Schaefer deposition of 3 nm thick MFI zeolite nanosheets[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(22): 6571-6575.
- [10] Zhang J, Zhou A, Gawande K, *et al.* b-Axis-oriented ZSM-5 nanosheets for efficient alkylation of benzene with methanol: Synergy of acid sites and diffusion[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3794-3805.
- [11] Jeon M Y, Kim D, Kumar P, *et al.* Ultra-selective high-flux membranes from directly synthesized zeolite nanosheets[J]. Nature, 2017, 543(7647): 690-694.
- [12] Zhu P, Liu C, Yu Y, *et al.* Low-cost and fluoride-free synthesis of MFI zeolite nanosheets with enhanced stability for benzene alkylation with ethanol[J]. Journal of Energy Chemistry, 2025, 100: 458-468.
- [13] 高俊华, 胡津仙, 李文怀, 等. 分子筛结构及磷改性对催化苯与乙醇烷基化反应性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(10): 25-29.
- [14] 张雅飞, 朱鹏, 张雄福, 等. 空壳型 ZSM-5 分子筛用于苯-乙醇烷基化制乙苯的研究[J]. 现代化工, 2023, 43(1): 185-191, 197.
- [15] 吕晓欢, 朱鹏, 邹杨杨, 等. 纳米聚集体 ZSM-5 分子筛应用于苯-乙醇烷基化制乙苯研究[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 186-192. ■
- [11] 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.
- [12] Yu H, Yang Z, Han Q, *et al.* Operando building of a superior interface hybrid film enables chemomechanically durable Co-free Ni-rich cathodes[J]. ACS Nano, 2024, 18(20): 13428-13436.
- [13] Von Kolzenberg L, Latz A, Horstmann B. Chemo-mechanical model of SEI growth on silicon electrode particles[J]. Batteries & Supercaps, 2022, 5(2): e202100216.
- [14] Wen Z, Wu F, Li L, *et al.* Electrolyte design enabling stable solid electrolyte interface for high-performance silicon/carbon anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(34): 38807-38814.
- [15] Medina-Santos J I, Palma J, Ventosa E, *et al.* Insulating characteristics and ionic conductivity properties of the solid electrolyte interface in lithium-ion batteries to improve a redox-mediated enhanced coulometry method[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(9): 090520.
- [16] David H K, Chen P T, Yan W M, *et al.* Perspective of material evolution Induced by sinusoidal reflex charging in lithium-ion batteries[J]. Heliyon, 2024, 10(10): e30471.
- [17] Xu Z, Huang R, Huang P, *et al.* Weakly solvated electrolyte enables the robust solid electrolyte interface on SiO_x anodes for lithium-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157028.
- [18] Huang L B, Li G, Lu Z Y, *et al.* Trans-difluoroethylene carbonate as an electrolyte additive for micro-sized SiO_x@C anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(21): 24916-24924.
- [19] Xiao Y, Shi X, Zheng T, *et al.* Dual role of bis(borate) additive in electrode/electrolyte interface layer construction for high-voltage NCM 523 cathode[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(9): 4817-4824.
- [20] Lu K, Lu S, Gu T, *et al.* Onium salts-derived B and P dual-doped carbon microspheres as anode material for high-performance sodium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2019, 103: 22-26. ■

(上接第 166 页)