

基于 LiFSI 和 LiTFSI 电解液对铝箔腐蚀的抑制方法研究

杨 双 (天津金牛电源材料有限责任公司, 天津 300400)

摘要: 氟代磺酰亚胺锂盐在锂离子电池中发挥着重要作用, 但铝集流体导致的腐蚀现象造成锂离子电池综合性能降低, 高活性铝层在铝箔表面氧化膜受损后得以暴露, 经氧化反应后溶于电解液, 造成腐蚀现象。基于此, 本文首先简单阐述了铝箔腐蚀机理, 并基于 LiFSI 和 LiTFSI 电解液提出铝箔腐蚀抑制途径, 旨在抑制铝集流体腐蚀, 提高锂离子电池安全性及循环性。

关键词: 电解液; 铝箔腐蚀; 铝集流体

纯电动汽车、新能源混合动力汽车等交通工具的普及拓展了锂离子电池应用范围, 并对其综合性能提出了更高要求, 在锂离子电池中, 电解液为重要组成部分, 可对电池安全性能、循环性能、倍率性能直接造成影响, 当前多以六氟磷酸锂 (LiPF_6) 为主配置碳酸酯电解液, LiPF_6 热稳定性较差, 易遇水分解, 不利于锂离子电池整体性能的提高, 因此围绕电解液研究铝箔腐蚀抑制方法具有较强实践意义。

1 铝箔腐蚀机理

以氮为中心的氟代磺酰亚胺阴离子中含有 $-\text{F}$ (或 $-\text{CF}_3$) 取代基与共轭基团, 其作为弱配位阴离子, 对锂离子与阴离子间的作用力具有削弱效果, 导致离子解离, 但氟代磺酰亚胺阴离子在锂离子电池电解液中表现出优异电化学性质及理化性质, 例如: 耐氧化性能与热稳定性优越等, 其中 LiTFSI, 即双(三氟甲基磺酰)亚胺锂水稳定性、电导率、热稳定性较高, 在氟代磺酰亚胺阴离子中效果较为显著, 替代现有 LiPF_6 电解液的可能性较高, 但 LiTFSI 易溶于碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC) 等, 在 3.7V (vs. Li/Li+) 电位下易产生铝箔腐蚀现象, 限制 LiTFSI 为主的电解质盐应用效果, 双(氟磺酰)亚胺锂 (LiFSI) 与 LiTFSI 结构类似, 同样具备较强稳定性, 且具有低熔点、低黏度、高电导率等特点, 在研究 LiPF_6 电解液替代品时, LiFSI 同样受到较高关注, 但与 LiTFSI 同样受到铝集流体腐蚀问题制约。在锂离子电池中, 价格低廉、质量轻、易于加工、导电性好的铝无法在短期内被替代, 因此抑制铝箔腐蚀成为提高锂离子电池性能的关键步骤。

根据现有研究来看, 铝箔正极腐蚀主要由于铝表面氧化膜溶解导致, 无氧化膜保护导致高活性铝暴露出来, 经过氧化反应后产生 Al^{3+} 离子, Al^{3+} 离子随自由离子逐步扩散至锂离子电池电解液中, 形成 $\text{Al}(\text{TFSI})_3$, 对铝集流体造成消耗。在原有 LiPF_6 电解液环境下, 铝受到 AlF_3 表面氧化膜保护, F^- 由 PF_6^- 分解产生, 但 TFSI $^-$ 中的 F 可与电解液中的 C 形成共价键, 且 F-C 共价键难以断裂, 导致 TFSI $^-$ 中的 F 无法与正极铝反应形成钝化层, 因此人们为选择出 LiPF_6 电解液的高效替代物质, 将研究重点转移至 LiFSI 与 LiTFSI 两种结构上, S 原子与 F 原子在 LiFSI 结构中相连, 但易断裂, 与铝箔发生反应, 继而形成铝箔腐蚀。

2 铝箔腐蚀在 LiFSI 和 LiTFSI 电解液应用下的抑制途径

2.1 铝箔成膜添加剂

在 LiFSI 电解液中添加四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、

二氟双草酸硼酸锂、六氟磷酸锂等铝箔钝化锂盐可在一定程度上抑制腐蚀现象, 此时钝化锂盐可附着于铝箔表面起到保护作用, 结构分子结构来看, 四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟双草酸硼酸锂、六氟磷酸锂作为成膜添加剂存在于电解液中时效果较好。成膜添加剂可于铝箔表面分解并形成钝化膜, 抑制 LiFSI 电解液中的铝箔腐蚀问题。在现有研究中, 普遍认为 2% 的二氟双草酸硼酸锂添加剂可经过氧化反应分解出二氟硼烷自由基, 而分解所得二氟硼烷自由基可与电解液中碳酸乙烯酯进行开环聚合, 继而在铝箔表面形成保护层, 在 LiFSI 电解液环境中抑制铝箔腐蚀现象, 同时, 于电解液中添加铝箔成膜添加剂同样适用于 LiTFSI 环境。

2.2 高浓度电解液

铝箔腐蚀发生的主要原因在于 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ 表面氧化膜在电解液环境中溶解, 导致铝外部保护层遭受破坏, 在此过程中电解液自由溶剂分子破坏了 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ 结构稳定性, 继而发生解离, 因此可通过降低电解液中自由溶剂分子数量抑制铝箔腐蚀。经实验研究发现, 若电解液中 LiFSI 浓度较高时, 可对原有电解液结构进行调整, 自由溶剂分子稀少无法对 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ 造成溶解, 继而起到抑制铝箔腐蚀的作用。电解质溶液中 LiFSI 与 DMC 的质量比为 1:1.1 时效果较好, 此时电解液电位为 5.0V (vs. Li/Li+), 高电位也可在电解液中构成相对稳定的溶液环境, 对铝箔腐蚀同样具备抑制作用。相较于铝箔成膜添加剂而言, 通过提高电解液浓度的方式抑制效果较为显著, 但成本较高, 需运用大量锂盐控制电解液浓度, 同时, LiFSI 盐成本更高, 虽可提升锂离子电池整体性能, 但相较于以 LiPF_6 电解液而言, 经济性丧失, 此外, 电解液浓度的提升导致锂离子移动困难, LiFSI 高离子电导率优势丧失。

2.3 应用新型溶剂

铝箔腐蚀主要受到电解液内自由溶剂分子影响, 导致铝表面保护层破坏暴露出高活性铝, 继而产生铝箔腐蚀现象, 而高浓度电解液对铝箔腐蚀的抑制作用表明, 自由溶剂分子亦可对铝箔腐蚀产生抑制作用, 因此可将溶剂作为突破口, 结合 LiFSI 性质探索新型溶剂。现有研究中指出, 溶剂极性强弱可决定铝箔腐蚀程度, 两者呈现出正相关关系, 因此可在 LiFSI 溶液中添加弱极性物质, 如醚类溶剂, 以此提高电解液环境中铝箔的稳定性。此外可对氟代溶剂进行配比优化, 得到新型氟代溶剂, 改变溶剂结构组成比例抑制铝箔腐蚀现象, 同时添加氟代溶剂可提高电解液电位至 5.8V (vs. Li/Li+), HFME、氟代碳酸 (下转第 253 页)

通过对低密度聚乙烯产品 PE-L F182 (DFDA-7042) 试样拉伸断裂标称应变测量过程不确定度的分析和评定, 确定了其不确定度的来源, 其中测量的重复性是最大的影响因素。

参考文献:

- [1] GB/T 27418-2017. 测量不确定度评定和表示 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2018.
- [2] CNAS-CL01. 检测和校准实验室能力认可准则 [S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2019.
- [3] GB/T 1040.1-2018. 塑料拉伸性能的测定第 1 部分: 总则

(上接第 251 页) 息不确定范围, 采用钻探等技术手段, 通过全面排查确定危险等级^[5]。矿山企业应重视防治水工作, 建立矿山水害事故应急救援预案, 矿山企业应加强对防治水专业技术人员培养, 提高其业务水平。矿山水文地质部门加强对矿井水害预测报告工作, 定期组织水文地质专业技术人员进行安全预评价, 矿山防治水害工作中具有一定技术型, 矿山企业应加强与高校合作, 为防治水工作提供科技指导。提高矿山防治水工作效率。

加强对施工区域探放水施工, 明确积水区水量等, 根据实际情况采取水害防止措施。为防止积水区与采掘工作面贯通, 采掘施工时预留安全防水煤柱, 对矿井含税构造进行探测, 引进新技术如电阻率成像技术等弥补传统防治水技术存在不足。

4 结语

矿井水文地质类型决定开采采水还威胁程度, 随着工作面回采跨落易引发顶板突水, 由于工作面不同性质断裂, 导致顶板涌水防治工作复杂性, 科学评价每层安全回

(上接第 250 页) 乙酯等氟代溶剂均可优化配比对铝箔腐蚀进行抑制。除氟代溶剂外, 部分长链线性腈类溶剂亦可在电解液环境中发生钝化反应, 起到保护铝箔的作用, 但相较于铝箔成膜添加剂、高浓度电解液两种方式, 新型溶剂具有成本高、合成难度大、安全性低的缺陷, 需进一步研究与优化。

2.4 离子结构改善

经以往研究发现, 氟碳链结构可改善电解液环境, 而增长氟碳链更可提升铝箔表面稳定性, 因此可借助氟碳链优化全氟烷基磺酰亚胺阴离子, 经过长期研究表明 Li [TFO-TFSI] 在 EC 与 DMC 质量比为 3:7 的电解液环境下对铝箔腐蚀现象存在一定抑制效果, 并观察 Li [TFO-TFSI] 电解液中转移情况, 并以此为依据绘制循环伏安曲线, 发现在此环境下, 电解液电位可达 4.2V (vs. Li/Li⁺), 抑制了 LiFSI 电解液中的铝箔腐蚀。随着研究的不断演进, 可借助长链全氟丁基替代 LiFSI 分子结构中亚胺阴离子, 即 -CF₂CF₂CF₂CF₃ 替代 LiFSI 中的 -F, 此时可到 LiFNSI, 即磺酰全氟丁基磺酰亚胺锂, 此时锂离子电池电解液中为 LiFNSI 与 3:7 的 EC/EMC, 经测算电解液电位可达 4.7V (vs. Li/Li⁺), 满足 4V 或 4.5V 锂离子电池的电解液稳定性要求,

[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2018.

- [4] GB/T 1040.2-2006. 塑料拉伸性能的测定第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2006.

作者简介:

梁亚辉 (1977-), 女, 汉族, 江苏南京人, 本科, 工程师, 中国石化扬子石油化工有限公司质检中心, 研究方向: 塑料产品分析。

采顶板用水条件, 制定可行的防治水对策措施, 对顶板还防治拓展具有重要意义。近年来, 煤炭开采行业有很大发展空间。矿山防治水工作非常重要, 为防止矿山水害事故, 应引进防治水新观念, 利用好长期积累防治水经验, 分析矿井防治水工作面临主要问题, 次安全有效对策措施。提高矿山防治水工作效率。

参考文献:

- [1] 谷屈强. 矿山防治水工作面临的常见问题浅析 [J]. 建筑技术与设计, 2019(35):2870.
- [2] 李东晓. 浅析矿山回采工作面防治水问题 [J]. 建筑技术与设计, 2019(31):4216.
- [3] 张洪. 矿山防治水工作中常见问题及解决措施探 [J]. 新商务周刊, 2019(23):7.
- [4] 王乐. 水文地质对煤矿防治水工作的重要性 [J]. 矿业装备, 2020(04):136-137.
- [5] 赵新国. 浅析强化煤矿防治水工作的对策 [J]. 矿业装备, 2020(03):128-129.

对铝箔腐蚀存在抑制^[2]。

3 结束语

综上所述, LiFSI、LiTFSI 在氟代磺酰亚胺类锂盐中具有较强性能优势, 离子导电性、化学稳定性、热稳定性均表现优异, 在锂离子电池中, LiFSI、LiTFSI 作为电解液具有较好前景, 但铝箔腐蚀问题同样限制着 LiFSI、LiTFSI, 因此可借助铝箔成膜添加剂、高浓度电解液、新型溶剂、改善离子结构缓解抑制铝箔腐蚀问题, 但以上方法在业界并未达成共识, 需从铝箔腐蚀机理出发, 为 LiFSI、LiTFSI 电解液的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 严进. EDTA 配位滴定法测定铝箔腐蚀废酸中硫酸根含量 [J]. 广州化工, 2021, 49(03):70-72.
- [2] 曾双威. 双氟磺酰亚胺锂合成及其电解液对铝箔的腐蚀性能研究 [D]. 兰州理工大学, 2020.

作者简介:

杨双 (1985-), 女, 民族: 汉, 籍贯: 吉林长春, 学历: 大专, 现有职称: 中级工程师; 研究方向: 锂离子电池电解液。