

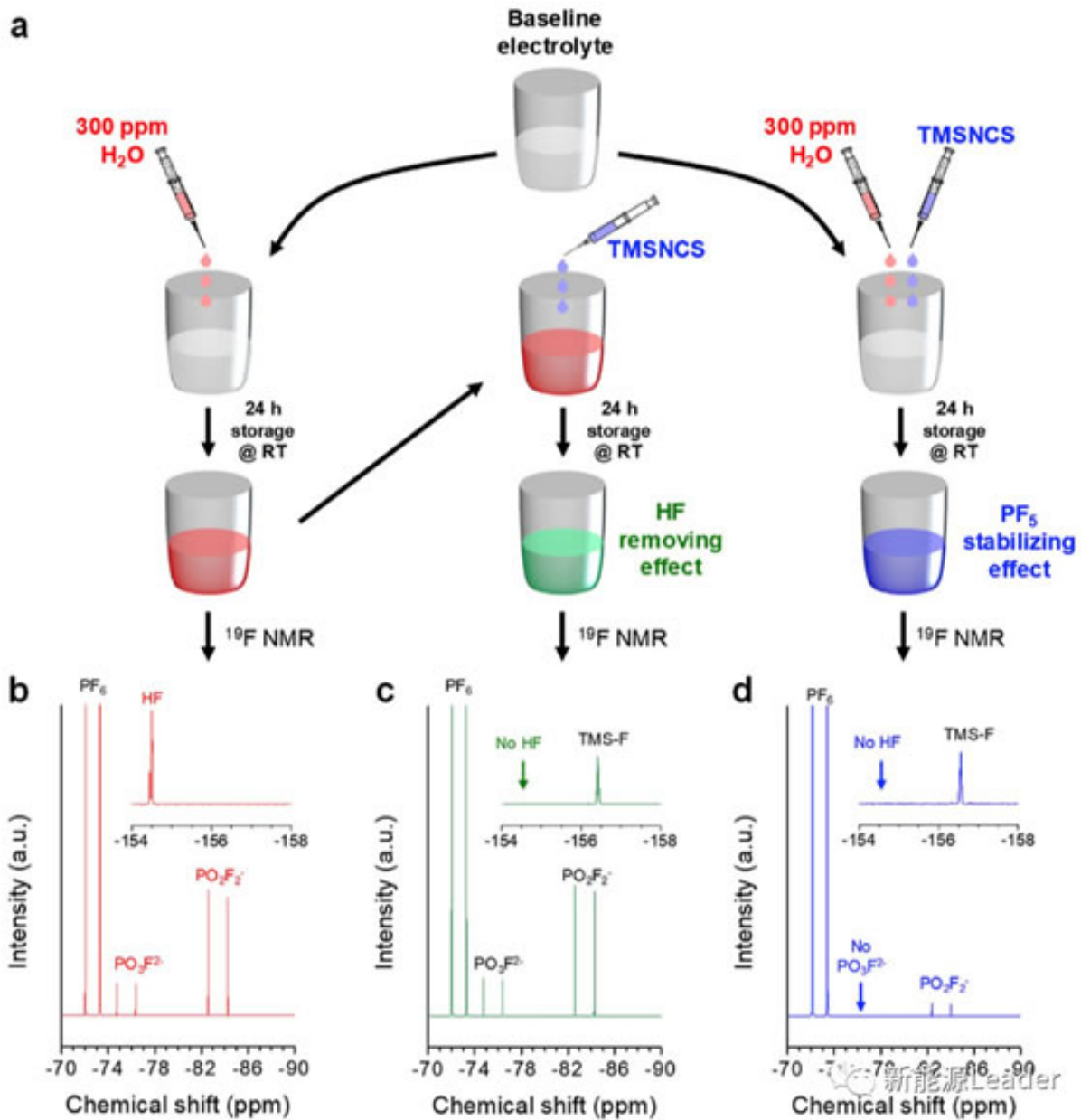
锂离子电池新型电解液添加剂去除HF、PF5杂质

LiPF₆凭借着良好的电导率，广泛的应用在锂离子电池电解液中，但是LiPF₆的化学稳定性能较差，在水分存在的情况下会发生分解，产生HF、POF₃等产物，高温的作用下还会产生LiF、PF₅等产物，这些产物的存在不仅会造成电解液的性能下降，分解产生的HF等产物还会腐蚀正极材料，造成过渡金属元素溶解等问题，引起锂离子电池性能的衰降。

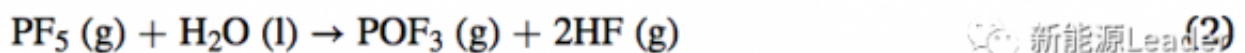
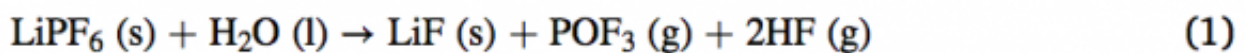
为了解决LiPF₆分解产生的杂质问题，近日，韩国国立蔚山科学技术院的Jung-Gu Han（第一作者）和Kyeong-Min Jeong（通讯作者）、Nam-Soon Choi（通讯作者）等人通过向电解液中添加三甲硅烷基异氰酸酯（TMSNCS），从而实现去除电解液中HF、PF₅等杂质的目的，从而显著提升锂离子电池的循环稳定性。

快充是动力电池的基本诉求之一，提升动力电池的快充能力首先需要避免快充的过程中负极析锂，而负极表面形成的SEI膜对于负极快速接受Li⁺避免析锂有着至关重要的影响。常规的电解液添加剂VC会在负极表面形成一层厚，且阻抗较大的SEI膜，会导致石墨负极在快充过程中更加容易析锂，而FEC添加剂在负极表面形成的SEI膜则具有更小的Li⁺阻抗特性，但是FEC容易受到电解液中PF₅杂质的攻击，发生分解产生HF等分解产物，引起电池自放电的增加和循环性能的衰降。

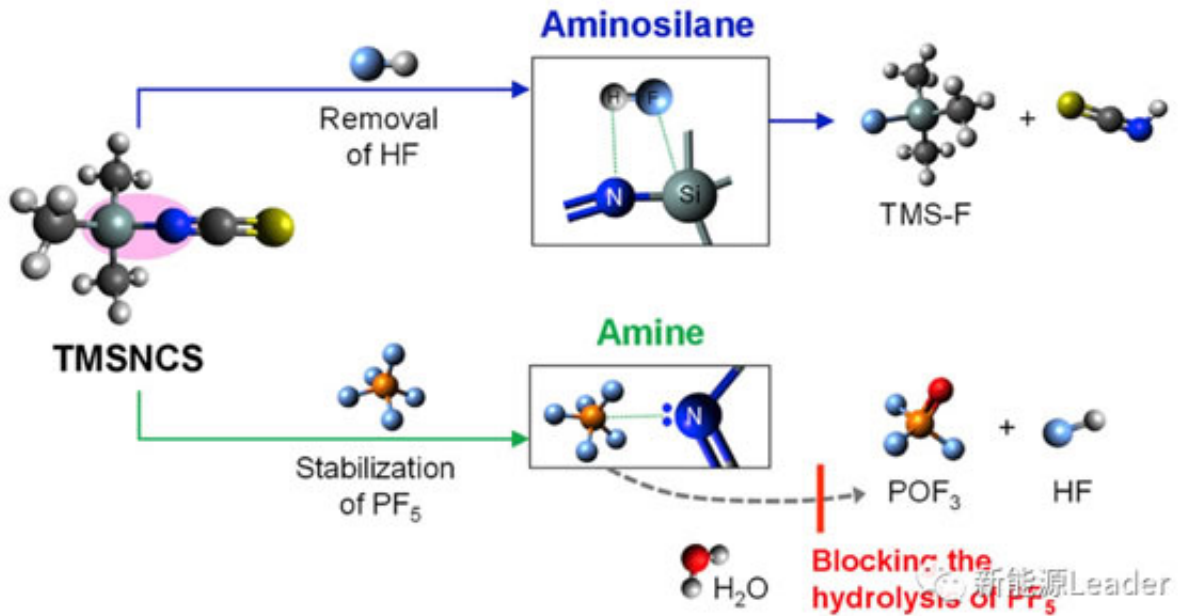
作者使用的试验电池的正极材料为来自L&F的NCM622材料，负极材料则采用了来自知名负极材料供应商贝特瑞的S360材料，正极的涂布量为18mg/cm²，负极涂布量为8.3mg/cm²，隔膜为来自SK Innovation的20um厚的PE隔膜，试验电解液为1.15MLiPF₆，溶剂为EC和DMC，并添加10%的FEC作为成膜添加剂，实验组电解液在上述配方的基础上添加0.1%的TMSNCS。



为了测试TMSNCS添加剂捕获电解液中的HF、PF5的能力，作者尝试向电解液中分别添加或者同时添加TMSNCS和300ppm的水分，然后对F元素进行核磁共振分析。从上图b的分析结果可以看到，对照组电解液出现了三个成对的特征峰，在-72和-73ppm处对应的为PF₆⁻，在-75和-83ppm处对应的为PO₃F₂⁻和PO₂F₂⁻，这两种分解产物主要是由LiPF₆在水分的作用下分解产生的，同时我们在-154.4ppm处观察到了HF的特征峰，HF产生的反应机理如下式所示。



从上图c可以看到在含有300ppm的电解液中再添加TMSNCS后，电解液中的HF的特征峰已经消失了，而是出现了一个新的三甲硅烷基氟化物（TMS-F），TMS-F的形成主要是因为TMSNCS中的三甲硅烷基能够直接从HF中夺取F原子，同时TMSNCS中的N原子也能够同利用其孤电子对与PF₅发生反应，生成复杂产物，从而实现对HF和PF₅的捕获。

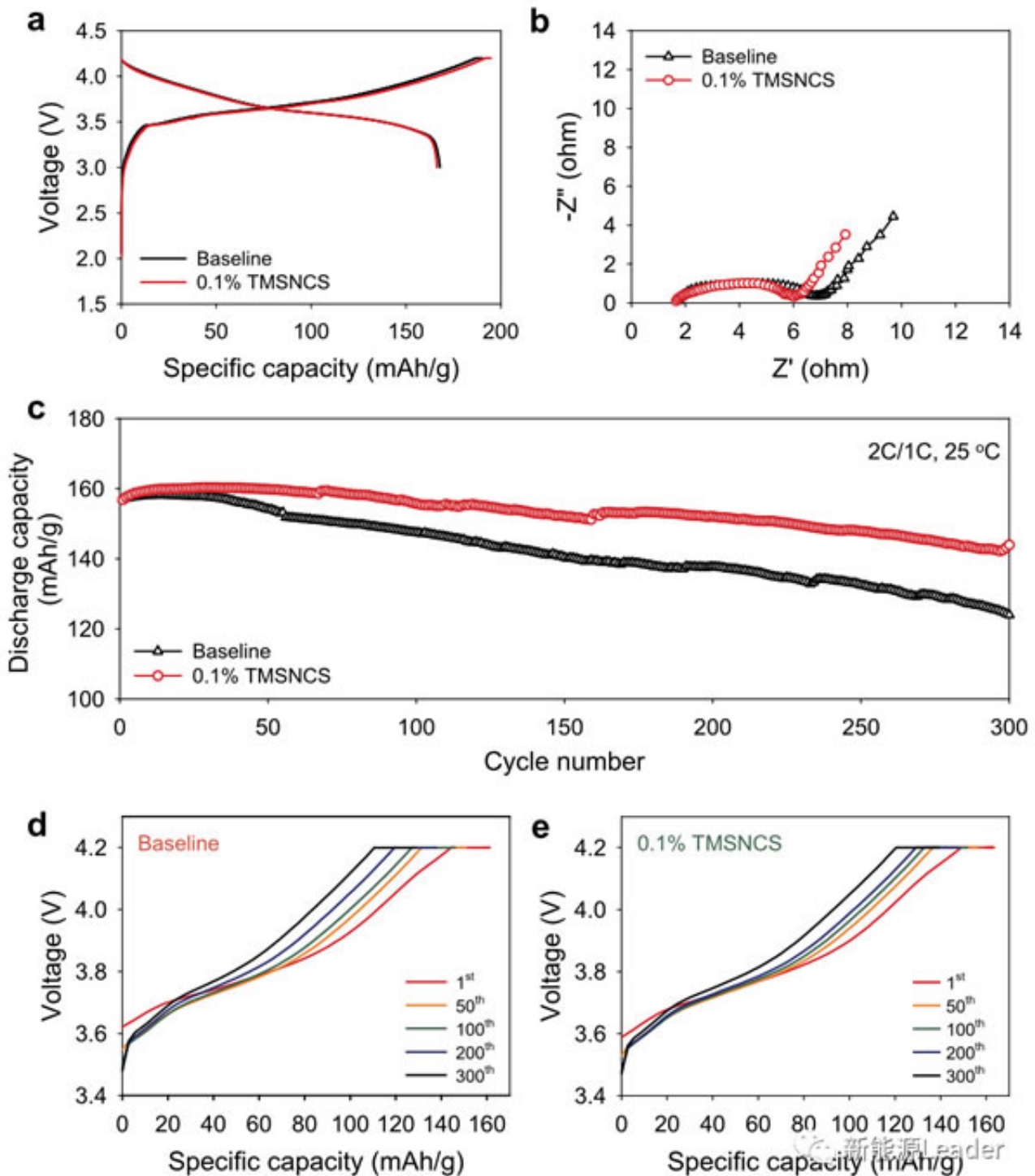


而如果我们把300ppm的水和TMSNCS同时加入到电解液之中，从上图d中我们能够发现PO₂F₂-的特征峰的强度也出现了明显的降低，而PO₃F₂-的特征峰则直接消失了，这主要是因为TMSNCS中的N原子具有极强的亲核性，因此能够与PF₅结合成稳定的产物，从而阻止了PF₅的继续分解产生强反应活性的POF₃产物，进而阻止了后续反应的发生。

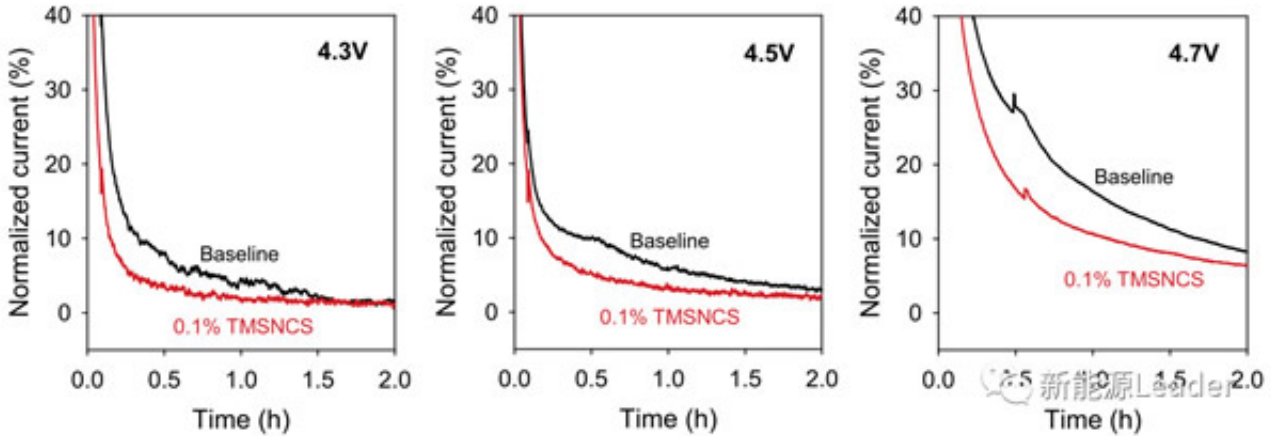
下图a为采用对照组电解液和添加0.1%TMSNCS的电解液的NCM622 / 石墨电池的充放电曲线，从图中能够看到采用对照组电解液的电池正极放电容量为168mAh/g，首次效率为88.4%，而在电解液之中添加0.1%的TMSNCS后，电池的首次效率降低到了85.4%，这主要是因为TMSNCS的LUMO能量比较低，因此相比于EC更加容易在负极表面得电子发生分解反应，从而消耗负极中的活性Li，导致电池的首次效率偏低。

虽然TMSNCS的加入会导致电池的首次效率有所降低，但是在循环中添加TMSNCS的电解液表现出了优异的性能，在2C充电和1C放电的倍率下循环时采用常规电解液的电池在循环300次后容量保持率仅为78.9%，而采用添加TMSNCS的电解液的电池在循环300次后容量保持率则提升至91.8%。TMSNCS提升锂离子电池在快充条件下的循环性能可能是因为TMSNCS的加入能够有效的降低电极的界面阻抗（下图b），从而有效的降低了负极在快充条件下的析锂风险，提升了电池的循环性能，同时TMSNCS能够捕获电解液中的HF、PF₅等有害杂质，从而减少了电池循环过程中正极中过渡金属元素的溶剂，提升了正极材料的稳定性。

同时我们从下图d还能够注意到，采用对照组电解液的电池在首次充电的过程中表现出了一个更高的极化电压，并且在循环的过程中电池的极化也在持续的增加，电池的恒压充电时间也在持续的增加，而添加TMSNCS的实验组电解液则表现出了更小的极化，在循环过程中电池的恒压充电时间要明显的短于采用对照组电解液的电池。

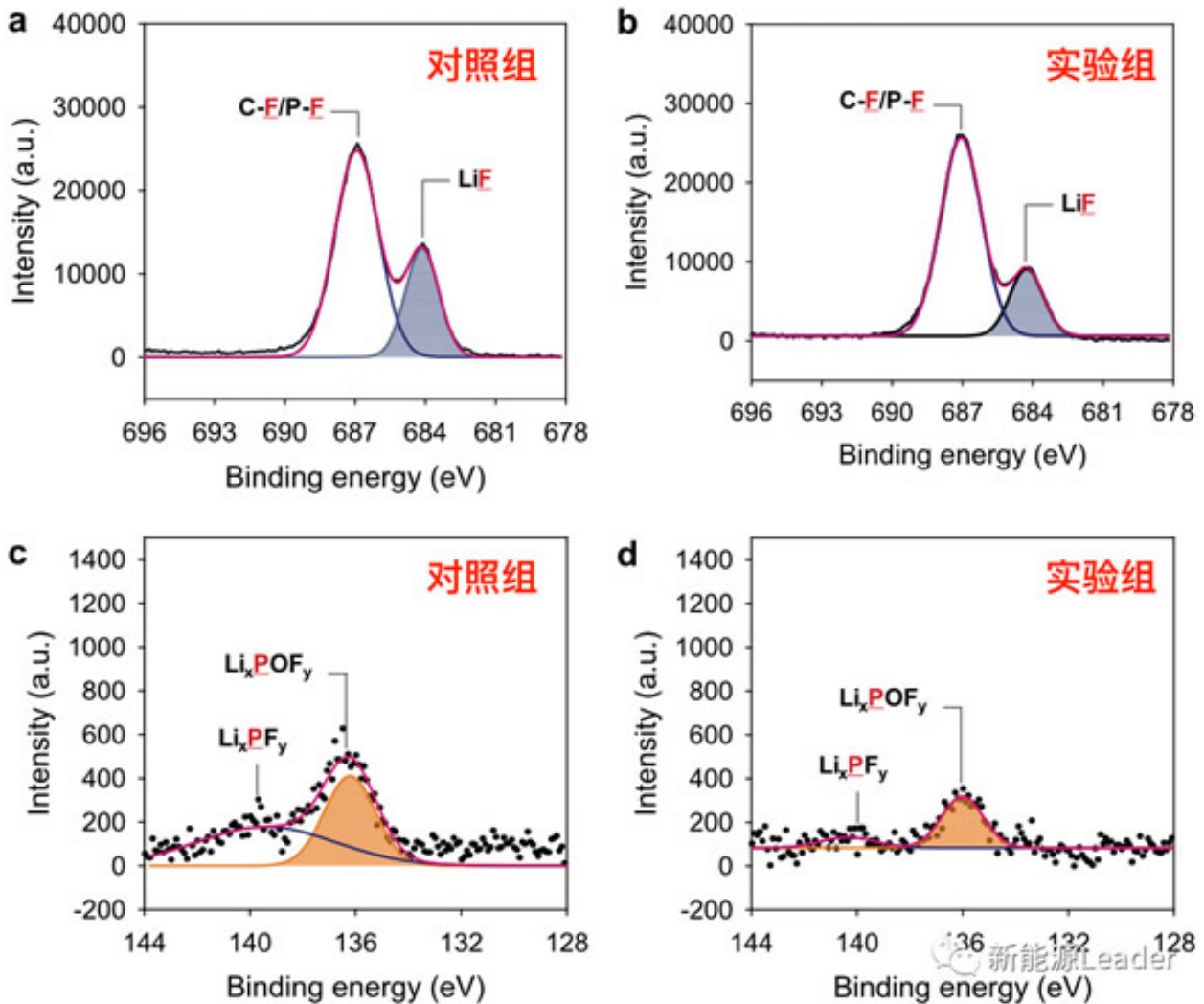


为了分析添加TMSNCS后对于电解液在正极表面的抗氧化特性的影响，作者测试了电池在4.3V、4.5V和4.7V电压下的漏电流（如下图所示），从测试结果可以看到，采用对照组电解液的电池的漏电流要明显高于添加TMSNCS的实验组电池，表明对照组电解液在正极表面的分解更为严重，这可能是因为TMSNCS的加入减少了电解液中的HF和PF5杂质，从而提升了正极表面的稳定性，减少了电解液在正极表面的氧化分解。



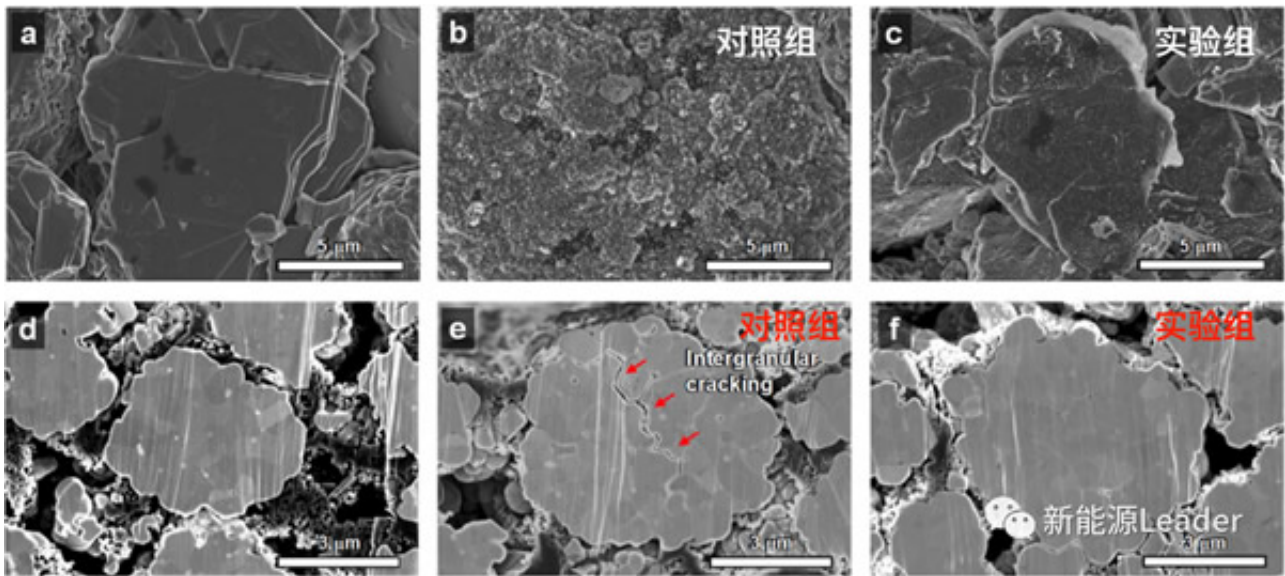
作者采用XPS工具对在对照组电解液和试验组电解液中循环后的NCM622材料表面成分进行了分析，从F1s的分析结果可以看到，在对照组电解液中循环后的NCM622材料表面的LiF含量要明显高于在试验组电解液中循环后的NCM622材料，这表明在对照组电解液中LiPF₆分解产生的HF会显著的消耗正极中的Li，在正极表面形成LiF。

从P 2p的分析结果可以看到，正极表面在140eV和136eV处出现了分解产物Li_xPF_y(P-F)和Li_xPOF_y(P-O-F)的特征峰，相比于对照组电解液，在加入TMSNCS后NCM材料表面的这两种分解产物的特征峰强度明显的降低，这主要是因为TMSNCS的加入稳定了PF₅，从而避免了其进一步发生分解。

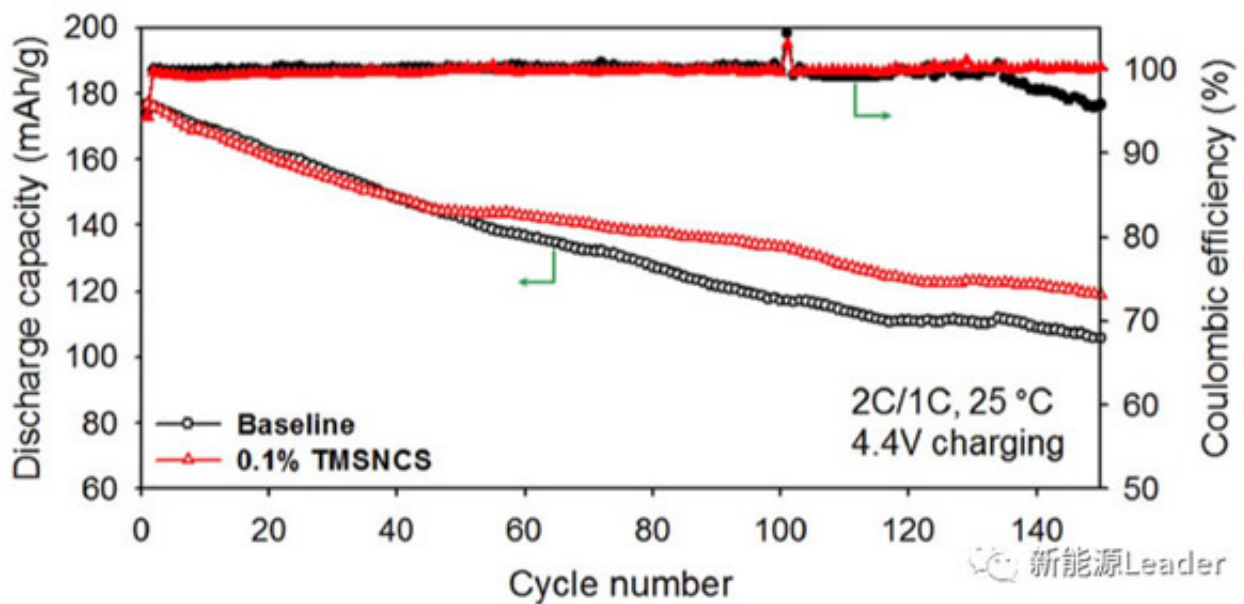


下图为在对照组电解液和实验组电解液中循环300次后正负极SEM图，从下图能够看到对照组电解液会在负极表面

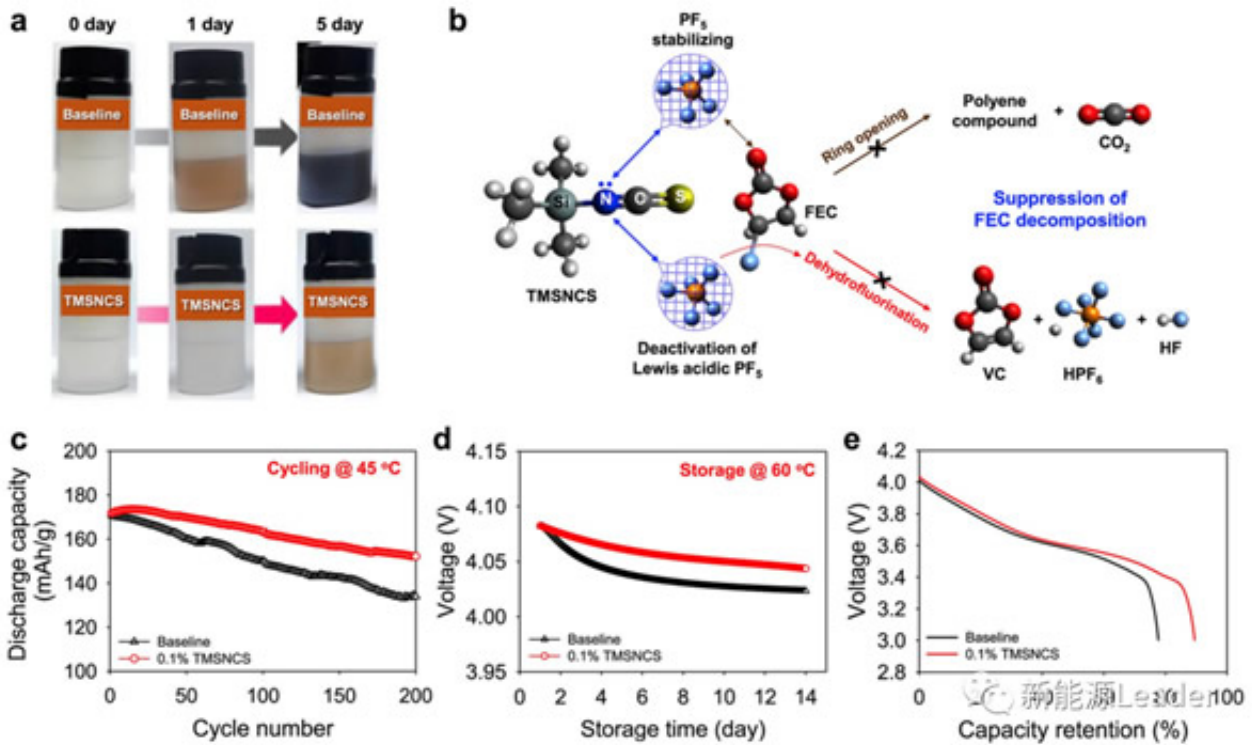
形成更厚的SEI膜（下图b），并且还会导致NCM622材料颗粒发生裂纹（下图e），而对添加TMSNCS的实验组电解液则会在在负极表面形成更薄的SEI膜（下图c），同时也能够有效的抑制NCM622材料颗粒在循环过程中开裂的现象。



下图为采用对照组和试验组电解液的电池在3.0-4.4V较高电压范围内的循环性能，从图中能够看到在电解液中添加TMSNCS后能够有效的改善电池在高电压下的循环稳定性，在循环150次后，采用对照组电解液的电池的容量保持率仅为59.9%，而采用添加TMSNCS电解液的电池容量保持率则达到了67.4%



TMSNCS的加入不仅能够改善电池的循环稳定，还能够有效的抑制FEC在高温下的分解现象，从60 下存储5天后电解液颜色的变化可以看到，TMSNCS的加入显著的抑制了FEC的分解，这主要是因为PF5会催化FEC发生开环反应，产生HF等产物，进而破坏负极表面膜（SEI）和正极表面膜（CEI），而TMSNCS加入后会与PF5，从而提升了FEC的稳定性。TMSNCS的这一作用也体现在电池的45 高温循环中（下图c）。



TMSNCS能够捕获电解液中的HF、PF₅等有害杂质结合，从而避免HF对正负极界面膜的侵蚀，同时TMSNCS与PF₅结合后能够显著提升PF₅的稳定性，避免其进一步分解产生高活性的POF₃，减少HF的产生，同时TMSNCS与PF₅结合后还能抑制PF₅对于FEC的催化，从而显著提升电解液的热稳定性，改善电池的循环性能。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/149169.html>