

锂离子动力电池电解质六氟磷酸锂熟成工艺技术探讨

◎范鹏翔,徐鹏亮,杨明展 山东海科新源材料科技股份有限公司 山东 东营 257000

【摘要】锂离子电池具有体积小、容量大、循环充放电能力强等优点,在便携式电子设备如手机、笔记本电脑以及电动车中得到了广泛应用。锂离子电池主要是由正极材料、负极材料、电解液和隔膜组成。其中,六氟磷酸锂是目前锂离子电池电解液的首选电解质,具有电化学稳定性好、对负极材料的稳定性好、放电能力强、导电性好、内部电阻低、充放电速率快等优点,未来应用前景比较好,探究锂离子动力电池电解质六氟磷酸锂的制备工艺具有重要的现实意义。本文主要介绍六氟磷酸锂,分析其应用现状,并探究其熟成工艺,希望为相关人士提供建议。

【关键词】锂离子动力电池;电解质;六氟磷酸锂;工艺

锂离子动力电池的能量密度比较高,能够满足长期使用的需求,而且相对清洁环保,是应用于电动汽车和能量储存系统的最佳方案。六氟磷酸锂是锂离子电池中普遍使用的重要电解质材料,但是在应用过程中还存在电池稳定性受到影响的情况,其熟成工艺对于锂离子电池的使用性能,以及稳定性具有重要影响,这就需要进一步探究相关工艺技术的要点,希望促进锂离子动力电池的稳定性。

1 六氟磷酸锂的简介

六氟磷酸锂,分子式: LiPF_6 , 相对分子质量: 151.91, 主要物化性质: 为粉末状白色固体, 热稳定性比较差, 在 20°C 下就会分解, 加热到 175°C 以上将会大量分解, 分解生成 PF_5 和 LiF ; 六氟磷酸锂与水反应强烈, 极易吸潮吸湿, 易与水反应生成 LiPOF_4 ^[1]。六氟磷酸锂可溶于氟化氢、二乙醚、吡啶和醇等介质, 不溶于烷烃和苯类介质。其制备的工艺难点有: 质量要求高, 纯度需要达到 99.9%; 对于原材料和制备设备的性能要求比较高, 需要应用纯度比较好的原材料, 并且使用洁净度比较高的耐腐蚀设备。而且六氟磷酸锂很容易遇水分解, 从生产到运输使用的各环节都需要保持环境干燥。锂离子电池中的电解液是将六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂等锂盐溶于碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的混合溶液中组成^[2]。

2 六氟磷酸锂熟成工艺的简介以及对锂离子动力电池的影响

2.1 六氟磷酸锂熟成工艺

六氟磷酸锂熟成是指通过一系列工艺调整使电池在正常应用期间, 电池达到最佳性能状态, 并且向理论值进行靠拢的工艺。六氟磷酸锂, 在合成时需要应用五氟化磷的混合气体, 以及氟化锂的无水氟化氢溶液进行反应, 属于多相界面的反应, 其反应速率决定了五氟化磷的扩散速度。如果五氟化磷混合气体中的含量达不到相应的标准就会使反应过程中速度比较慢, 而且氟化锂转化不彻底, 在低温结晶过程中, 就会产生包夹, 从而出现一定的酸分和不溶物, 影响电解质的纯度^[3]。为了去除电解质等双层, 就需要进行干燥加热, 但是六氟磷酸锂在 $50\text{—}610^\circ\text{C}$ 之间就会产生分解, 从而产生氟化锂。氟化锂又不容易电解液, 所以又容易导致不溶物增加, 如何在降低电解质酸分的情况下, 又不增加不溶物的含量, 是提高电解质稳定性的关键。六氟磷酸锂的熟成与电解质的溶解性能、界面的稳定性, 以及离子的传导性能关联密切, 需要关注的因素比较多。锂离子电池在工作过程中受到温度和振动的影响, 容易产生钝化和分解的情况, 经过熟成工艺处理以后才能使锂离子电池的工作过程更加稳定。而且熟成工艺成功率关键在于控制好电解质的温度、时间

等, 通过科学的工艺, 对这些参数进行调整, 就能够不断提高电解质的性能。

2.2 六氟磷酸锂熟成工艺对锂离子动力电池的影响

2.2.1 熟成工艺能够提高电解质的导电率

电解质的导电率是影响锂离子电池充电和放电效率, 以及性能的直接原因, 通过熟成工艺改善六氟磷酸锂的性能, 能够使电解质中的铝离子更加容易传导, 从而提高电脑的整体性能。而且经过熟成工艺处理以后, 六氟磷酸锂电解质形成的离子传输通道更加稳定, 更能够提高电池的充电和放电性能, 从而提高电池的导电性。

2.2.2 能够提高电池的安全性能

在应用锂离子动力电池的过程中, 如果电池内部的结构不稳定, 将会影响到电池的工作性能和使用的安全性, 比如电解质不正常降解就会影响电池导电循环的过程, 从而缩短电池的寿命。而通过舒城工艺进行处理, 能够有效稳定电解液的性能降低, 电解质出现异常分解的情况, 从而有效提高电池使用过程的安全性, 降低由于电池而产生的意外事故。

2.2.3 能够延长电池使用的寿命

锂离子动力电池在应用过程中, 由于其中的电解质结构进行降解, 就会影响电池的使用寿命, 但是经过熟成工艺进行处理, 能够有效

降低六氟磷酸锂组成的电解质,降低解速度,从而使电池的寿命延长。

3 六氟磷酸锂熟成工艺的主要技术

3.1 六氟磷酸锂的制备

六氟磷酸锂的制备是进行熟成工艺的基础环节包括准备原材料,进行化学反应以及析出结晶和过滤干燥等步骤。在整合原材料时就需要精准地准备六氟磷酸锂等原材料,以及各种溶剂的数量,并且根据科学配比进行均匀混合。混合完成后需要对溶液进行过滤处理,过滤掉溶液中的杂质以及不溶解的物质,对于后续保持电解质的纯度和稳定性等至关重要。在化合反应阶段,需要严格控制反应过程中的温度以及搅拌速度,从而促进结晶析出。结晶进行沉淀并且进行干燥处理,才能够得到纯净度比较高的六氟磷酸锂^[4]。其中的关键在于控制反应条件,也就是反应的温度和搅拌的速度等参数,通过控制这些参数条件能够进一步减少酸性物质以及不溶物质的产生,保障六氟磷酸锂的纯洁度。在制备时,操作人员需要严格关注反应过程中的温度,以及加热速度,根据具有的情况进行及时调整。六氟磷酸锂的主要制备技术有:

3.1.1 气—固反应法

气—固法是一种比较古老的制备工艺。本项目拟采用无水氟化氢(HF)改性的固态氟化锂(LiF)或液态 LiF 与五氟化磷(PF₅)在高温、压力下发生化学反应制备固态 LiPF₆。该方法具有流程简便、操作方便、对设备的需求小等特点,但目前尚未实现工业规模。究其根源,是传质过程中遇到的难题。在此过程中,由于 LiPF₆ 在固态锂离子电池中的分布越来越密集,使得 PF₅ 在锂离子电池中的扩散受到了限制,使得电池中的 PF₅ 扩散受到限制,导致出现电池中的“夹生”问题。

3.1.2 离子交换法

六氟磷酸钠、钾和有机胺盐的性质相对比较稳定,用各种手段可

以很方便地提纯。利用高纯度六氟磷与含有锂的化合物进行离子交换,制备 LiPF₆。与其他工艺比较,该工艺具有操作简便、不含 PF₅ 等特点^[5]。缺点是六氟磷酸盐含量高,含锂量高,这就增加了原材料提纯的程序与费用。

3.1.3 无机溶剂法

无机溶液法是先锂溶于无水氟化氢,然后通入高纯度五氟化磷气体进行反应,反应结束后除去氟化氢,经过分离、干燥得到 LiPF₆ 产品。本项目拟采用液相合成反应体系,快速反应,传质传热好,反应容易控制,转化率高,产物纯度高,易于工业化。虽然这种新工艺具有能耗高、无水环境恶劣、装置易受侵蚀等缺点,但通过多年的研究与实践,技术已日趋成熟。

3.1.4 有机溶剂法

在反应界面不断更新的基础上,本项目提出一种基于水溶液体系的新型合成方法,通过引入不同类型的有机溶剂,调控反应过程中的界面结构,加快反应速度,提高 LiF 的转化效率^[6]。因此,将它们作为溶剂过程中的一种理性和必要的选择。通过这种方法首先制备混悬剂,通过调节 PF₅ 的通气量使其进入,完成反应后,将多余的 PF₅ 除去,得到的就是锂离子电池电解质。这种方法具有反应容易控制、收率高、生产过程较为安全等优势,且不需要较高的设备耐腐蚀性。但 PF₅ 在使用过程中容易与有机溶剂产生副反应,导致其含有较多的杂质。由于高纯度 PF₅ 的生产难度大,价格昂贵,严重制约着 LiPF₆ 的生产成本。为了解决这个问题,国内外学者做了很多的研究工作,也已经有了一些成果。本文介绍了一种以无水正磷酸和氟化钙和硫酸根反应制备高纯度的无水氟乙烯的工艺,该工艺已经申请了发明专利。缺点是 PF₅ 易与有机溶剂发生副反应使杂质增加。高纯 PF₅ 制造难度大、价格高,直接影响到 LiPF₆ 的产品成本。针对这一问题,业界进行了大量研究,并取得了一定进

展。以相对廉价的五卤化磷为原料,在有机溶剂中与有机锡氟化物通过氟—卤交换反应制得高纯 PF₅ 气体的方法也引起了人们的关注,该方法所制得的 PF₅ 可直接用于合成。其突出优点是利用相对廉价的五卤化磷制得了价格昂贵的 PF₅,极大的降低了成本。

3.2 六氟磷酸锂的热处理工艺

六氟磷酸锂能力处理一般由设备准备、预热保温以及冷却等多个环节组成。在具体生产过程中,要保障设备干净清洁,不存在任何杂质,以免影响到电解质的程度。然后再进入到预热环节,需要逐步升高六氟磷酸锂,直到达到所需要的温度,为后续进行加工,做好基础准备。在进行保护的过程中,需要密切控制好温度和时间,确保六氟磷酸锂能够进行足够的热处理,从而改善材料的结晶结构以及离子的导电能力。而且在进行保温过程中,还需要注意避免温度过高破坏六氟磷酸锂的成分,从而导致杂质产生。最后一个环节是需要进行降温、冷却,逐步将六氟磷酸锂还原到正常的温度,从而保障其性能的稳定性和安全。六氟磷酸锂的热处理过程是决定其导电率以及化学稳定性的重要因素,也是决定离子动力电池使用寿命以及使用安全性的关键。通过对其进行合理的热工艺处理能够改善其稳定程度,强化其作为电解质的性能,从而达到延长电池使用寿命的目的。

3.3 六氟磷酸锂的气氛控制技术

在对六氟磷酸锂进行熟化处理的过程中,对其气氛参数进行调整也是不可或缺的重要环节。通过对电解液的性质和稳定性的有效调控,就能够提高锂离子电池应用的性能。比如在六氟磷酸锂制备,电解的过程中可以使用氮气等惰性气体来预防氧气和水分与电解质发生反应,以此提高电解质的导电性和安全性。在石化过程中进行细分参数的调控是目前对电解质六氟磷酸锂进行熟化的(下转第 166 页)

结构表面进行抹光处理。完成混凝土施工之后也需要做好结构养护操作,从而保障高层房屋建筑混凝土结构的质量强度,延长使用寿命。

3.7 结构养护技术

高层房屋建筑整体结构完工之后就需要在落实质量管控要求的情况下开展后续养护工作,采取一系列预防措施对高层房屋建筑各部位进行养护,以此保障高层房屋建筑各部位结构质量。在养护高层房屋建筑结构养护过程中就需要在其中使用耐久性强的养护材料,保障养护高层房屋建筑各部位结构综合养护效果和施工质量。使用养护剂、防水材料和防腐涂料进行高层房屋建筑结构养护操作,增强结构养护技术在高层房屋建筑施工中的作用,这对于保障高层房屋建筑各部位结构质量和整体养护效果具有重要作用。在高层房屋建筑结构养护施工过程中需要增强适当养护措施在其中应用力度,在实际施工过程中,对应用于其中的技术方法进行

优化处理,通过适当技术将养护材料均匀涂抹于高层房屋建筑各部位基础结构的表面,避免高层房屋建筑结构因为水分渗透而出现质量问题。按照完善准确施工计划对高层房屋建筑各部位基础结构进行全面养护,降低高层房屋建筑结构出现质量问题的可能性。

4 结语

为了保证高层房屋建筑施工质量和整体结构稳定性,就应在高层房屋建筑施工过程中应用适当技术,借助可靠技术降低高层房屋建筑施工难度和结构出现质量问题的可能性。增强高层房屋建筑施工中各项技术的协调配合力度,满足高层房屋建筑整体建设要求,从而为居住者提供更为安全舒适的高层房屋建筑。在考虑高层房屋建筑施工特点的情况下对应用于其中的各项技术进行优化处理,使得高层房屋建筑施工可以满足城市化规划发展要求。

(上接第 163 页)常用方法,主要是通过氧气、温度以及湿度等外界环境进行调控,来对电解液的使用过程进行精准地把控,从而提升锂离子电池的循环稳定性。同时利用气氛参数调节技术还能够进一步降低电解液的无效分解,从而延长电池的使用寿命。一般情况下在压力固定的条件下,为电解质中通入一定量的高纯度的氮气后 24 小时内,电解质中的酸度值比较稳定。

3.4 表面处理技术

表面处理技术是指对电解质表面进行处理,在进行熟化时对其进行特殊的表面改性,从而提升电解液的电导率和离子运输特性,提升电解液稳定性和使用寿命的技术。在应用表面处理技术时,经常会用到的方法包括表面涂层表面改性和表面修饰等。其中表面涂层主要是通过电解质内部绿色的表面涂抹特殊的化合物,以此来提高电池的使用效率的方法。比如利用高分子膜涂层技术更有效地提高隔膜的力

学性能,提高抗化学腐蚀性能,延长电池的使用寿命。表面修饰是对电解液进行化学或者物理修饰,还改善其导电性和离子运输特性。通过对电解液表面性质进行优化,将具有特殊功能的基团和纳米材料引入电解液,增强电解液的性能和稳定性。

4 结语

在国家大力发展节能环保能源的背景下,锂离子电池的优势直接凸显,锂离子动力电池具有导电性能好,对环境污染小等优势,是未来电池行业发展的主流趋势。六氟磷酸锂作为锂离子动力电池电解液的主要组成部分,就需要优化其性能,使其能够满足锂离子动力电池长期使用的需求。这就需要进一步研究六氟磷酸锂的熟成工艺、改善其各种参数和性能,提高使用的稳定性和安全性。使电解质在应用期间更加稳定,避免不必要的消耗,延长使用寿命。

【参考文献】

- [1]徐超.建筑施工高层房屋建筑施工技术分析[J].建筑与预算,2021(3):104-106.
- [2]薛伟,郭明.高层房屋建筑施工技术的分析与思考[J].建筑技术开发,2020,47(20):32-33.
- [3]万家亮.高层房屋建筑施工的特点及技术要点[J].住宅与房地产,2020(26):167-168.
- [4]常箐.高层房屋建筑施工技术分析[J].住宅与房地产,2019(25):165.
- [5]徐丽娜.对高层房屋建筑施工技术的分析与思考[J].中国建筑装饰装修,2019(10):123.
- [6]杨俊.高层房屋建筑施工技术及管理要点分析[J].中国建材,2019(10):128-130.
- [7]郭忠.高层房屋建筑施工技术的创新途径[J].居舍,2019(23):52.
- [8]黄兴廷.高层房屋建筑施工技术分析[J].门窗,2019(13):114.

【参考文献】

- [1]曾涛清.六氟磷酸锂晶体生产工艺分析与优化[J].化学工程与装备,2022(11):17-19+65.
- [2]印倩.六氟磷酸锂全生命周期环境影响评价研究[J].环境保护与循环经济,2022,43(07):5-8+12.
- [3]华祥斌,郑辉煌.锂离子动力电池电解质六氟磷酸锂熟成工艺技术研究[J].当代化工研究,2022(5):158-160.
- [4]陆剑伟,潘曜灵,郑灵霞,等.锂离子电池电解液的清洁回收利用及废气治理方法[J].浙江化工,2021,52(10):40-45.
- [5]刘丹丹,吴清山.锂离子电池用电解质六氟磷酸锂的研究现状[J].化工管理,2021(16):74-75+98.
- [6]孙新华,侯雷,秦凯.锂离子电池电解质六氟磷酸锂市场分析[J].无机盐工业,2021,53(03):7-11.