



不对称亚磺酰亚胺锂盐助力极端工况锂金属电池

陆洋, 刘凯*

清华大学化学工程系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: liukai2019@tsinghua.edu.cn

Asymmetric sulfoximide lithium salts for lithium metal batteries under extreme conditions

Yang Lu & Kai Liu*

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding author, E-mail: liukai2019@tsinghua.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2024-1316

近年来,我国低空经济发展迅速,以无人机为代表的各类低空飞行器层出不穷。飞行器或航天航空器在进行空中巡检、应急投送等任务时,其配备的电池需要能够进行高功率的快速充放电、并在低温高空环境下稳定运行。但是,现有的常规锂离子电池体系在能量密度、功率密度、宽温性能等多方面无法满足这样特殊应用场景下的面向极端使用工况的性能需求。

为了解决以上特殊工况下的问题,我们研究团队^[1]从传统的磺酰亚胺基锂盐出发,设计合成了一类具有特殊可氧化性的亚磺酰亚胺基锂盐并将其用于构筑高压正极表面的高性能正极电解质界面(CEI),实现了锂金属电池在极端工况下的长期循环稳定性和超高功率充放电。该成果发表在*Nature Energy*。

不同的电解液内组分和溶剂化结构会衍生不同的电极界面化学,通过对电解液内分子或组成配方的调控,能够形成不同组分不同特性的固态电解质界面(SEI和CEI),其直接决定了电极-电解液界面的稳定性和界面离子传导速率,进而影响电池的循环稳定性和倍率性能等。在现有的锂金属电池电解液化学及其界面化学的研究中,研究人员主要致力于构建更坚固的富含无机物的负极SEI以提高锂金属负极的循环稳定性,并提出了高浓度电解液、局部高浓度电解液等多种电解液设计策略^[2,3]。这些策略通过增加阴阳离子配位的方式来降低锂盐阴离子(主要为磺酰亚胺类阴离子)的还原稳定性,使得阴离子在负极表面能够优先还原分解形成阴离子衍生

的富无机物SEI。这类阴离子衍生的高性能SEI已经得到了领域内的广泛认可,但是这一构建阴离子衍生界面的策略却难以应用到正极表面的CEI构建中。这是因为传统的磺酰亚胺锂盐(如双三氟甲磺酰亚胺锂LiTFSI)具有稳定的共轭结构和饱和价态,其很难在正极表面优先于溶剂发生氧化分解,因此无法参与CEI的形成。

如何延续SEI的设计思路,同样构建一个阴离子衍生的CEI?我们研究团队提出通过锂盐分子结构设计的方式从本质上调节阴离子的氧化还原稳定性。调整磺酰亚胺阴离子(LiTFSI)中的磺酰基为亚磺酰基,为磺酰亚胺阴离子引入氧化位点,构建了全新的具有特殊可氧化性的亚磺酰亚胺锂盐(图1)。这类亚磺酰亚胺锂盐被证明能够实现优先于溶剂的电化学氧化分解,进而参与正极表面的CEI形成过程。值得注意的是,将LiTFSI两侧的磺酰基都换成亚磺酰基得到的对称锂盐(LiBSTFSI)表现出极差的氧化稳定性,无法有效钝化正极界面,严重影响电池运行。因此,我们进一步仅仅将一边的磺酰基换成亚磺酰基,合成了不对称锂盐(LiSTFSI),其表现出适中的氧化稳定性并能够形成有效的阴离子衍生的界面钝化CEI。

为了详细探究LiSTFSI的电化学氧化机理及其衍生的界面化学,我们开发了电化学-液相色谱-四级杆飞行时间质谱(EC-LC-Q-TOF)的表征手段,精准捕捉STFSI⁻阴离子在界面氧化形成CEI过程中的产物碎片。根据色谱及质谱结果分析,在氧化后的样品中检测到一系列无机阴离子聚合物碎片,结合反应自由能及过渡态计算,证明了STFSI⁻阴离子会首先发

引用格式: 陆洋, 刘凯. 不对称亚磺酰亚胺锂盐助力极端工况锂金属电池. 科学通报, 2025, 70: 457–459

Lu Y, Liu K. Asymmetric sulfoximide lithium salts for lithium metal batteries under extreme conditions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 457–459, doi: 10.1360/TB-2024-1316

生电化学氧化分解,而分解产物会作为聚合单体进一步触发STFSI⁻阴离子的聚合反应,最终形成了一类N-S主链的无机聚合物(图2(a)).这一LiSTFSI衍生的阴离子氧化耦合聚合机理衍生出了特殊的双层CEI结构,其外层为一层非碳主链的无机阴离子聚合物,而内层为阴离子深度氧化形成的以LiF为代表的无机物(图2(b)).

LiSTFSI衍生CEI中的特殊无机聚合物能够同时表现出

无机物的硬度和聚合物的韧性,赋予CEI界面极强的机械稳定性.同时阴离子聚合物能够在CEI中附加固定的负电荷,其与锂离子间的库仑作用能够吸引锂离子进而加速正极表面的去溶剂化过程,降低界面的电荷转移阻抗和能垒.界面优异的机械稳定性和加速的动力学显著提高了锂金属电池在极端条件(低温、高功率)下的电化学性能.8系三元锂金属电池在-20℃下稳定循环超2000圈,循环时间超9000 h(85.7%保

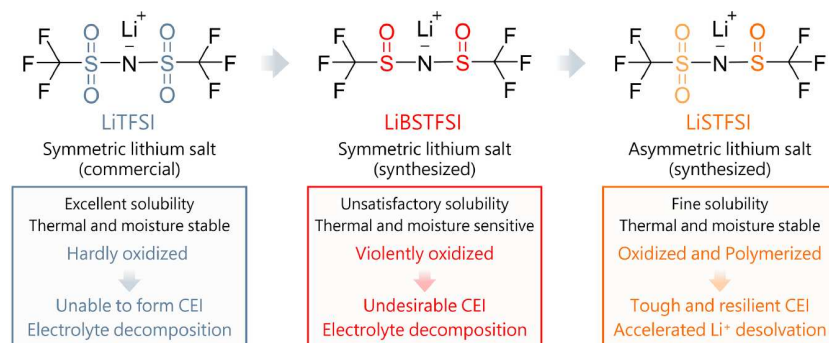


图1 (网络版彩色) 锂盐LiBSTFSI和LiSTFSI的设计准则^[1]. 商业化的对称锂盐LiTFSI、合成的对称锂盐LiBSTFSI和合成的不对称锂盐LiSTFSI的化学结构、化学/电化学性质及其衍生的界面化学特性

Figure 1 (Color online) Design scheme and principle of LiBSTFSI and LiSTFSI^[1]. Chemical structures, chemical/electrochemical properties and resulting interphasial chemistry of commercial lithium salt (LiTFSI) and synthesized lithium salt (LiBSTFSI and LiSTFSI)

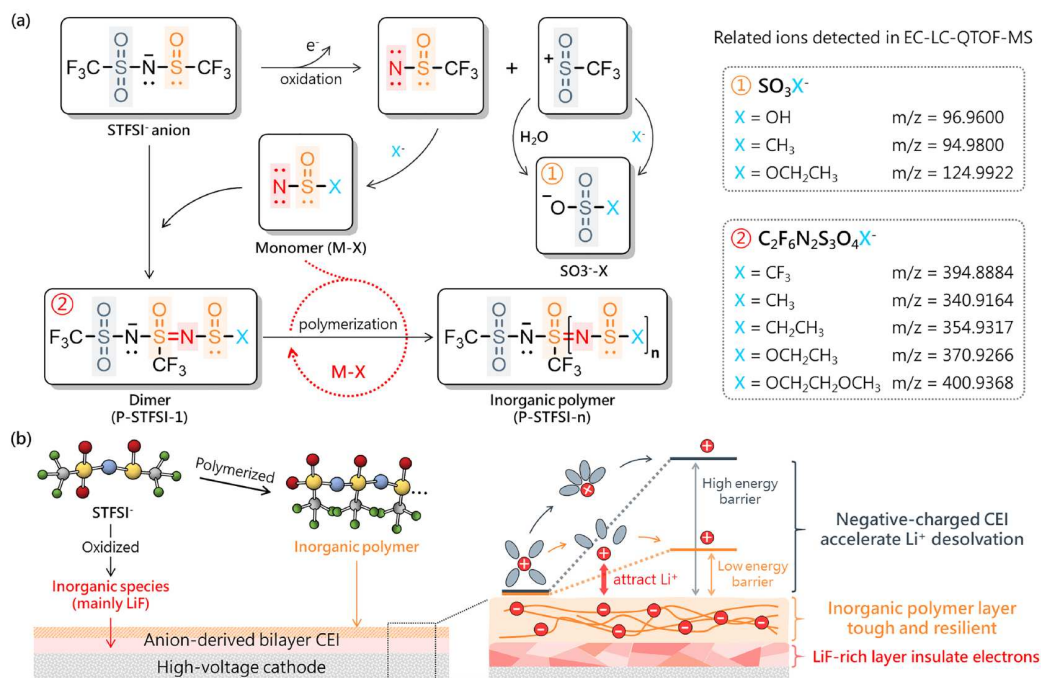


图2 (网络版彩色) LiSTFSI衍生CEI的形成机理和结构演变^[1]. (a) STFSI⁻的可能的阴离子氧化耦合聚合机理. EC-LC-QTOF-MS实验检测到的反应过程中相关的离子碎片已列出. (b) STFSI⁻阴离子氧化耦合聚合过程中的衍生界面结构示意图

Figure 2 (Color online) Formation mechanism and structural evolution of LiSTFSI-derived CEI^[1]. (a) Possible mechanisms for the anionic oxidation and polymerization of STFSI⁻. The related fragment ions in the reaction mechanism that were detected in the EC-LC-QTOF-MS experiments are listed. (b) Schematic diagram of the structural evolution of LiSTFSI-derived CEI during anionic oxidation and polymerization of STFSI⁻

持率)。3.5 Ah工业级锂金属软包电池实现最高474 Wh/kg的高能量密度,并能够在30℃下进行14 C(56 mA/cm²,功率密度5080 W/kg)的超高功率放电。即使是在-20和-40℃下,依然分别能够实现8 C(382 Wh/kg, 3590 W/kg)和4 C(321 Wh/kg, 1517 W/kg)的超高功率放电。

综上所述,本文提出了通过锂盐阴离子分子设计构建特殊电极界面化学的新思路。通过打破磺酰亚胺阴离子的对称性,设计出的不对称锂盐LiSTFSI能够衍生出特殊的界面阴

离子氧化耦合聚合机理,从而形成由阴离子衍生的双层无机CEI,具有优异的机械稳定性和加速的界面动力学。含有LiSTFSI的醚基电解液为LMBs提供了出色的循环稳定性和卓越的能量和功率性能。在各种极端温度和电流条件下,锂金属软包电池都显示出前所未有的能量和功率密度。这项工作强调了在不进行额外基团修饰的情况下,分子结构上的微小变化可以在衍生的界面化学中发挥关键作用。这一发现为设计电解液分子结构提供了启示。

推荐阅读文献

- 1 Lu Y, Cao Q, Zhang W, et al. Breaking the molecular symmetry of sulfonimide anions for high-performance lithium metal batteries under extreme cycling conditions. *Nat Energy*, 2024, doi: 10.1038/s41560-024-01679-4
- 2 Yamada Y, Wang J, Ko S, et al. Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes. *Nat Energy*, 2019, 4: 269–280
- 3 Zhang J G, Xu W, Xiao J, et al. Lithium metal anodes with nonaqueous electrolytes. *Chem Rev*, 2020, 120: 13312–13348