

新型锂盐 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$ 电解液的表征与性能

张恒, 韩鸿波, 巩守哲, 付世涛, 聂进*, 周志彬*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: niejin@mail.hust.edu.cn; zb-zhou@mail.hust.edu.cn

2011-10-12 收稿, 2011-12-19 接受, 2012-06-15 网络版发表

国家自然科学基金(50873041)资助

摘要 以双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺钾($\text{K}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$, KHFPPI)和 LiClO_4 为原料, 在极性非质子溶剂中进行复分解反应制备高纯度的双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺锂($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$, LiHFPSI), 利用核磁共振(NMR)、红外光谱(FTIR)、元素分析(EA)和离子色谱(IC)对其进行结构表征及杂质分析, 并通过交流阻抗、循环伏安、线性电位扫描以及计时电流法等方法对 LiHFPSI-EC/EMC(3:7, v/v)电解液体系的物化和电化学性质进行了系统的研究. 结果表明, LiHFPSI 电解液具有较高的耐氧化电位(5.7 V vs. Li^+/Li), 良好的 Al 箔钝化性能, 并与人造石墨有较好的相容性; 采用 LiHFPSI 电解液的石墨/LiCoO₂ 锂离子电池体现出较传统导电盐 LiPF_6 更好的循环性能以及容量保持能力.

关键词

双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺锂
电解液
理化性能
锂离子电池
相容性

由于 LiPF_6 对水、热不稳定, 难以应用于动力电池以及大型储能设备, 因此新型锂盐的研制成为锂离子电池领域的研究热点和亟待解决的问题^[1-3]. 这些新型锂盐大多以 N, P, C, B 等为中心原子, 或是对传统导电盐 LiBF_4 和 LiPF_6 进行改性. 其中, Armand 和 Kadiri^[4]提出的双(三氟甲基磺酰)亚胺锂($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, LiTFSI), Merck 公司开发出的 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ - (LiFAP) ^[5], Xu 等人^[6]提出的 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (LiBOB)研究较为广泛.

双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺锂($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$, LiHFPSI)作为一种新型的导电锂盐, 由聂进等人^[7]在 1996 年合成报道. 随后 Kita 等人^[8]研究发现, LiHFPSI 在 PC 体系中显示出较高的耐氧化电位和铝箔腐蚀电位, 含有 LiHFPSI 电解液的石墨/LiCoO₂ 锂离子电池在室温下有较好的循环性能^[9]. 但到目前为止, 有关 LiHFPSI 导电盐及相关电解液的基础理化性质与性能的系统研究较少.

本文通过双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺钾($\text{K}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$, KHFPPI)与 LiClO_4 在极性非质子溶剂中进行复分解反应制备高纯度的 LiHFPSI,

并系统研究了 LiHFPSI (包括结构表征与纯度分析), 及其在 EC/EMC(3:7, v/v)混合碳酸酯电解液中的物化和电化学性质, 包括电导率、黏度、热稳定性、耐氧化能力、铝箔腐蚀性、锂离子迁移数, 以及 LiHFPSI 和人造石墨电极的相容性. 同时, 对比性地研究了使用 LiHFPSI 与 LiPF_6 的石墨/LiCoO₂ 锂离子电池在室温下的循环性能.

1 实验部分

(i) 试剂与仪器. 六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)均为张家港市国泰华荣化工新材料有限公司电池级试剂, 其中溶剂的水分含量均小于 10 ppm (1 ppm=10⁻⁶); 锂片(中能锂业); 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)(电池级, Rhodia); 石墨负极和钴酸锂(LiCoO_2)正极(武汉力兴电源股份有限公司); 铝片(电池级, 东莞新能源); 隔膜(Celgard 2325).

电子天平(Sartorius BT125D, 德国); 手套箱(Mikrouna super 1220/750, 中国); 核磁共振(NMR)仪

(Bruker AV400, 瑞士); 卡尔费休水分测定仪(Metrohm KF 831, 瑞士); 离子色谱(IC)(Metrohm 861 Advanced Compact IC, 瑞士); Autolab 电化学工作站(PGST-AT302N, 瑞士); 电化学工作站(辰华 CHI 600d, 中国); 元素分析仪 (Vario Micro cube, 德国); 差式量热扫描仪(DSC)(NETZSCH 200F3, 德国); 热重分析仪(TGA)(NETZSCH TG 209, 德国); 黏度计(Brookfield, DV-III+, 美国); 扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200, 荷兰); 电池充放电仪(Land CT2001A, 中国); 红外光谱仪(FTIR)(Bruker Equinox 55, 德国).

(ii) LiHFPSI 的制备. 参照文献[7]制备双(1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基磺酰)亚胺($\text{H}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$, HHFPSI), 再将 HHFPSI 与化学计量的 K_2CO_3 反应制备 KHFPISI. 将干燥好的 KHFPISI (37.1 g, 0.07 mol) 装入手套箱中, 加入 DMC 使其完全溶解于 250 mL 的三口烧瓶中, 同时将 7.5 g(0.07 mol) 的 LiClO_4 溶解于适量的 DMC 后, 缓慢滴加到上述 KHFPISI 的溶液中, 立刻有白色沉淀生成, 滴加完毕后继续搅拌 2 h, 静置过夜, 抽滤得到澄清的无色滤液, 减压除去有机溶剂后得到白色固体产物, 重结晶得 33.5 g(0.069 mol) 锂盐 LiHFPSI, 产率 99%.

产物结构由核磁共振(包括 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$)、傅里叶红外光谱分析和元素分析确定, 水份含量由卡尔费休水分测定仪测定, 常见杂质(包括 Cl^- , F^-)含量由离子色谱测定.

(iii) 电解液的制备. 电解液样品的制备在充满高纯氩气的手套箱(H_2O , $\text{O}_2 < 1$ ppm)中进行, 将 1.0 mol/L LiTFSI 和不同浓度的 LiHFPSI 溶解在 EC/EMC (3:7, v/v) 混合碳酸酯溶剂中, 配制好的电解液装入 PFA 瓶中, 放置于手套箱中, 水分测定均小于 30 ppm.

电解液物化性质的测定. 黏度测定: 采用黏度计来测定不同浓度 LiHFPSI 电解液的黏度, 温度范围为 10~60°C, 通过 Brookfield TC-502 恒温油浴控温. 为避免水分对待测样品黏度的干扰, 整个测试过程在一个自制的手套箱中进行, 高纯氩气保护. 高温储存性能测试: 在手套箱中将 LiHFPSI 电解液转入封管, 在 85 °C 下放置 10 d 后, 通过核磁共振对 LiHFPSI 电解液的成分进行分析.

(iv) 电解液电化学性质的测定. 电导率及 Li^+ 迁移数的测定: 在手套箱中将所配制的电解液滴加到铂黑电导池中(电导池常数约 10 cm^{-1})并密封, 通过交流阻抗的方法测定阻抗曲线并记录分析. 测试

温度用 JULABO F12 恒温油浴控制精度在 ± 0.1 的范围内. Li^+ 迁移数通过交流阻抗和恒电位直流极化相结合的方法近似测量, 极化电位为 10 mV. 氧化电位以及铝箔腐蚀的测定: 采用循环伏安的方法来研究 LiHFPSI 电解液的耐氧化能力以及锂沉积的性能, 以 Pt 为工作电极, 金属锂片为参比电极和对电极, 扫描速度为 5 mV s^{-1} . 采用循环伏安和恒电位直流极化的方法来研究 LiHFPSI 电解液对正极集流体 Al 箔界面的稳定性, 以 Al 箔为工作电极, 金属锂片为参比电极和对电极, 扫描速度为 1 mV s^{-1} . 恒电位直流极化测试采用 4.5 V 的直流电压.

(v) 电池的组装及性能测试. 2032 扣式电池的装配在充满氩气的手套箱中进行, 正极和负极材料分别为钴酸锂和人造石墨, 隔膜型号为 Celgard 2325, 电解液为 LiHFPSI-和 $\text{LiPF}_6\text{-EC/EMC}$ (3:7, v/v). 所装配的锂离子电池容量由正极确定, 在充放电仪上进行充放电测试, 测试环境温度控制在 25 ± 1 °C. 电池测试均采用恒电流充/放电的模式, 充放电的倍率为 0.5/0.2 C, 充电的截止电压为 4.2 V, 放电的截止电压为 2.75 V, 中间有 20 min 的静置时间.

2 结果与讨论

2.1 LiHFPSI 的结构与纯度表征

本文与文献[7]方法不同, LiHFPSI 是通过 KHFPISI 与 LiClO_4 在极性非质子溶剂中的复分解反应进行制备的, 此方法可以得到高纯度的锂盐^[10]. LiHFPSI 的化学结构由核磁共振、傅里叶红外光谱分析和元素分析表征确认. 如表 1 所示, 热重分析显示 LiHFPSI 的分解温度高达 217 °C, 明显高于 LiPF_6 的分解温度 (107 °C)^[11]. 元素分析与理论结构吻合. 离子色谱测试表明 LiHFPSI 除了 Cl^- 和 F^- 以外, 并未发现其他

表 1 LiHFPSI 的物化性质表征数据

测试内容	表征结果
$^{19}\text{F-NMR}$ (氘代丙酮, CFCl_3 , ppm)	-73.5 (d, 6F, $^2J_{\text{HF}} = 4$ Hz)
$^1\text{H-NMR}$ (氘代丙酮, TMS, ppm)	5.60 (m, 1H)
外观	白色粉末
分解温度(°C)	217 (质量损失为 5%)
元素分析(%)	C, 14.92(14.89); N, 2.90(2.84); S, 13.27(13.22); H, 0.42(0.38)
水含量(ppm)	21
杂质含量(ppm)	Cl^- (2.8); F^- (0.3)

离子性杂质,且含量均小于 5 ppm,满足应用于锂离子电池电解液的条件.

2.2 LiHFPSI 电解液的物化性质

(i) 温度对不同浓度 LiHFPSI 电解液电导率的影响. 本文首先对不同浓度 LiHFPSI-EC/EMC(3:7, v/v)电解液相关的物理化学性质,包括密度、电导率、摩尔电导率和黏度等进行了测定,部分结果列于表 2.

在宽的温度范围或者电解液的浓度较高时,电导率和温度的关系往往偏离 Arrhenius 方程,而比较符合基于自由体积模型的半经验性 Vogel-Tammann-Fulcher(VTF)方程^[10]:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T - T_0)], \quad (1)$$

式中, σ 和 T 分别为电导率和温度; A 和 B 是常数, T_0 是理想的玻璃化温度. 表 2 和图 1 是 LiHFPSI 在不同浓度下相应的 VTF 方程的拟合参数以及拟合曲线. 由结果可知, VTF 方程极为精确地拟合了电导率与温度的关系, 相关系数 R^2 均大于 0.9997. 这与文献所报道的有关研究结果相一致^[10,12], 即在高浓度的溶液体系中, LiHFPSI 电解液的电导率和温度的关系与 Arrhenius 方程也存在较大的偏差, 符合基于自由体积理论的 VTF 方程, 遵从溶剂辅助导电的机制^[13].

(ii) LiHFPSI 与其他导电盐电解液比较. 图 2 是 LiHFPSI 和几种常见导电盐在 -20~60℃ 范围内电导率随温度的变化曲线. 由图可知, 在 EC-EMC(3:7, v/v) 的混合体系中, 电导率由大到小的顺序为 $\text{LiPF}_6 > \text{LiTFSI} > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4 > \text{LiHFPSI}$. 一般而言, 高解离度、低黏度、小的离子体积均有利于提高电导率. 然而, 解离度、黏度和阴离子体积存在着此消彼长的关

系. 图 2 所示的锂盐电解液中, 25℃ 时黏度由大到小的顺序为 $\text{LiHPFSI} (5.69 \text{ cP}) > \text{LiTFSI} (3.40 \text{ cP}) > \text{LiPF}_6 (3.00 \text{ cP}) > \text{LiClO}_4 (2.77 \text{ cP}) > \text{LiBF}_4 (2.23 \text{ cP})$, 范德华半径由大到小的顺序为 $\text{LiHPFSI} > \text{LiTFSI} > \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$. LiHFPSI 具有最大的离子体积和黏度, 虽然与其他几种锂盐相比其解离度相对占优, 但是离子体积和黏度仍是主要的影响因素, 因而 LiHFPSI 在 EC-EMC (3:7, v/v) 电解液中表现出最低的电导率.

锂离子迁移数(t_{Li^+})对锂离子电池倍率性能有较大的影响. 碳酸酯一般具有较大的给体数(donor number), 与 Li^+ 存在较强的络合作用, 导致溶剂化后的 Li^+ 体积较大, 使得常见导电盐(例如 LiPF_6 , LiBF_4 和 LiClO_4 等)的 t_{Li^+} 一般都不大于 0.5^[14]. 而含氟磺酰亚胺型锂盐的阴离子相对较大的离子体积和解离度有利于提高 Li^+ 的迁移数^[15]. 本文通过交流阻抗和恒电位直流极化相结合的方法, 测定发现 1.0 mol/L LiHFPSI 在 EC-EMC(3:7, v/v)中 t_{Li^+} 高达 0.7.

(iii) LiHFPSI 电解液在 85℃ 的高温储存. Campion 等人^[16]提出 LiPF_6 在碳酸酯电解液中存在如下热力学平衡: $\text{LiPF}_6 = \text{LiF} + \text{PF}_5$, 其中 PF_5 与电解液中微量的水、醇等路易斯碱发生反应, 进一步产生的 POF_3 诱导催化碳酸酯发生分解反应, 在这个历程中会消耗 PF_5 同时产生 POF_3 . 因此, 高温下 LiPF_6 在电解液中的分解是一个自催化循环的历程. 研究表明, LiPF_6 电解液在 85℃ 放置 2 周后 LiPF_6 将全部分解, 产生一氟磷酸酯、二氟磷酸酯等, 同时产生对电池性能有致命影响的 PF_5 和 HF ^[16,17].

如图 3 所示, 在高温储存前, LiPF_6 和 LiHFPSI 电解液均为浅色液体, 放置 10 d 后, LiPF_6 电解液颜色较深, 而 LiHFPSI 电解液颜色仍较浅. 采用核磁共

表 2 不同浓度 LiHFPSI 电解液在 25℃ 的物理化学性质

浓度(mol dm ⁻³)	密度(cm ⁻³)	电导率(mS cm ⁻¹)	摩尔电导率(S cm ² mol ⁻¹)	黏度(cP)	$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T - T_0)]^a$			
					A (S m ⁻¹ K ^{1/2})	B (K)	T ₀ (K)	R ²
0.01	1.13	0.29	27.8	1.16	0.14	703	92	0.9999
0.10	1.15	2.13	21.3	1.34	0.71	521	112	0.9999
0.25	1.18	3.27	13.08	1.62	2.05	726	95	0.9997
0.50	1.26	4.61	9.22	2.62	1.89	503	139	0.9999
0.75	1.30	4.03	5.37	4.33	2.2	533	144	0.9999
1.00	1.34	3.25	3.25	5.69	1.79	465	164	0.9999
1.50	1.42	1.59	1.06	18.1	1.57	449	187	0.9999

a) VTF 方程相关参数

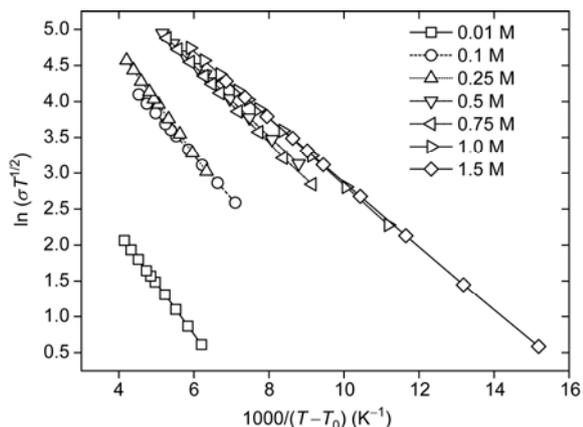


图1 不同浓度 LiHFPSI 电解液电导率对温度 VTF 方程的拟合曲线(1 M=1 mol L⁻¹)

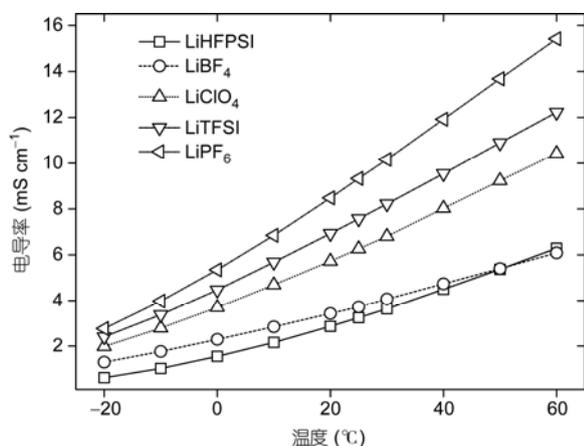


图2 1.0 mol/L LiHFPSI, LiBF₄, LiClO₄, LiTFSI 和 LiPF₆ 在 EC-EMC (3:7, v/v) 电解液中电导率随温度的变化曲线

振对 LiHFPSI 电解液高温储存前(图4)和储存后(图5)的电解液进行表征,发现高温储存后的电解液中有含氟的新物质生成,说明在 85℃ 储存的条件下, LiHFPSI 电解液发生了分解反应.但是与 LiPF₆ 在相同情况下完全分解不同^[17],图 5(b)上仅发现有少量分解物质

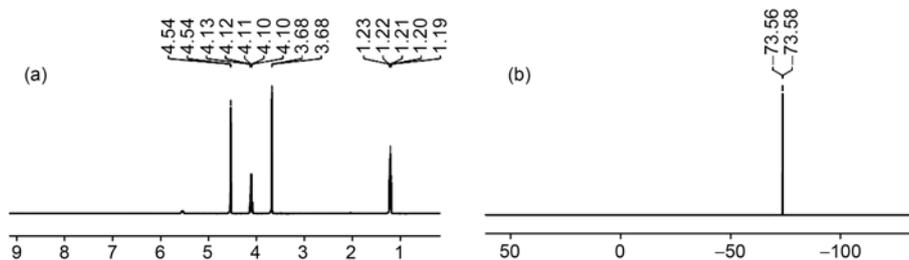


图4 LiHFPSI 电解液在 85℃ 储存前的核磁图谱

(a) ¹H-NMR 图谱; (b) ¹⁹F-NMR 图谱

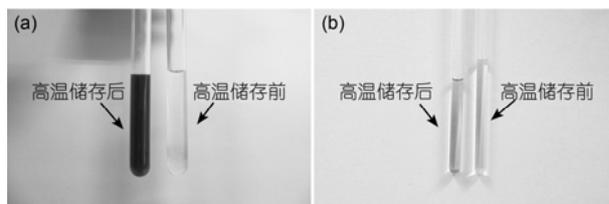


图3 LiPF₆ 和 LiHFPSI 电解液在 85℃ 储存前后的对比
(a) LiPF₆; (b) LiHFPSI

产生, LiHFPSI 在电解液中的分解可能是由于残余的微量杂质,例如水分、醇类等在高温下对其亲核诱导,但是随着电解液中微量杂质的耗尽, LiHFPSI 也保持了稳定.

(iv) LiHFPSI 电解液的氧化电位与铝箔腐蚀.图 6 是以 Pt 为工作电极,金属 Li 为对电极和参比电极,以 1.0 mol/L LiHFPSI 电解液进行循环伏安测试得到的结果.实验表明, LiHFPSI 具有较高的阳极稳定性,其氧化电位高达 5.7 V (vs. Li⁺/Li),这与文献报道的数值一致(在 0.1 mol/L LiHFPSI 的 PC 溶液中,氧化电位为 5.8 V)^[8].在阴极扫描过程中, Li⁺ 在 Pt 工作电极上有可逆的沉积-溶出过程.较高的抗氧化能力以及对阴极的稳定性满足了 LiHFPSI 在 4 V 级或者高压锂离子电池中应用的可能性.

金属 Al 箔是已经商业化并广泛应用于锂离子电池的正极集流体,因此电解液对 Al 箔在高电位下的腐蚀性评价是电解液是否具备潜在应用性的重要指标之一.我们采用三电极体系(Al 作为工作电极, Li 作为对电极和参比电极)研究了 LiHFPSI 电解液/Al 箔界面的稳定性.图 7(a)是 LiHFPSI 电解液循环伏安扫描测试的结果.在第一周扫描过程中,随着极化电位的逐渐增大,在达到 3.0 V 时,阳极电流开始有明显的增加,在达到 4.2 V 后直到 5 V 电流值变化趋缓.在返回扫描的过程中,阳极电流迅速减小.形成了“S”形的 *i-v* 曲线,在第二周循环伏安测试后,在 Al

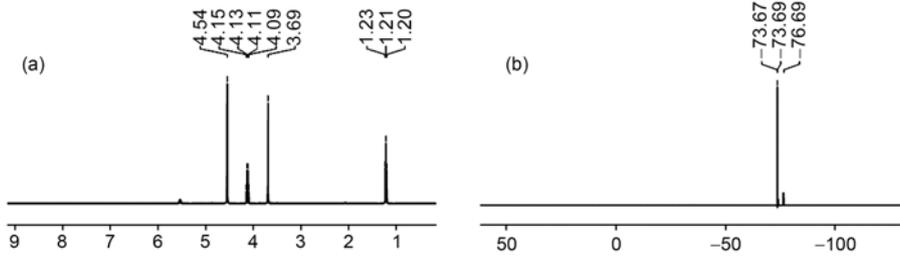


图 5 LiHFPSI 电解液在 85°C 储存后的核磁共振测试
(a) ¹H-NMR 图谱; (b) ¹⁹F-NMR 图谱

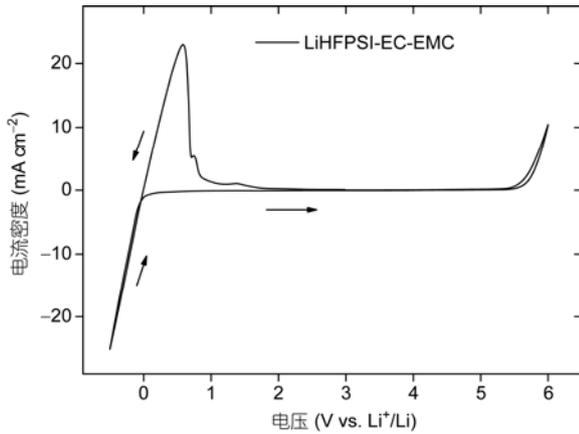


图 6 LiHFPSI 电解液的循环伏安测试曲线

阳极表面没有观察到明显的电流, 表明 LiHFPSI 电解液对 Al 箔有明显的钝化作用. 这种电化学行为与传统锂盐 LiPF₆ 和 LiBF₄ 相类似^[10,18,19], 但是与 LiTFSI (如图 7(b)所示)等全氟烷基磺酰亚胺锂有本质性的差别, 后者正是由于对铝箔存在明显的腐蚀性而无法

取代 LiPF₆ 应用于锂离子电池领域^[20].

图 8 是 LiHFPSI 和 LiTFSI 循环伏安测试后通过扫描电子显微镜(SEM)观测到的 Al 箔表面形貌. 可以发现, 使用 LiHFPSI 电解液的 Al 箔表面光滑平整, 未发现有腐蚀现象, 表明 LiHFPSI 电解液能在 Al 箔表面形成稳定的钝化膜. 而 Al 箔在 LiTFSI 电解液体系中测试完毕后, 表面发现有明显的腐蚀点.

为了进一步研究 LiHFPSI 电解液对 Al 箔表面钝化膜在高电位下的持续稳定性, 在 4.5 V 的恒电位下对 Al 工作电极进行的极化测试如图 9 所示. 结果表明, 开始的几秒内, 阳极表面电流密度急剧减小, 在随后的 2000 s 内却略有增大, 这可能是由于 LiHFPSI 结构中的 C-H 键在高电位下发生了氧化反应, 这与循环伏安测试 (图 7(a))在 3.5 V 有个较小的氧化峰存在相一致. 最后电流密度稳定在一个较低的数值且基本不再发生改变, 这个结果证实了 LiHFPSI 电解液对 Al 箔不仅具有良好的钝化作用, 而且电解液/钝化膜在高电位下可以长时间保持稳定.

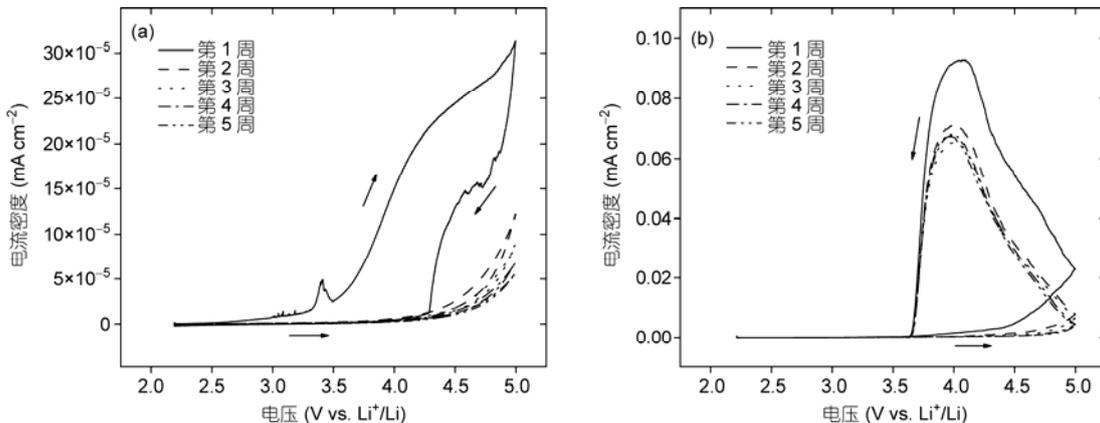


图 7 1.0 mol/L LiHFPSI 和 LiTFSI 在 EC-EMC(3:7, v/v) 电解液中的循环伏安测试曲线
(a) LiHFPSI; (b) LiTFSI

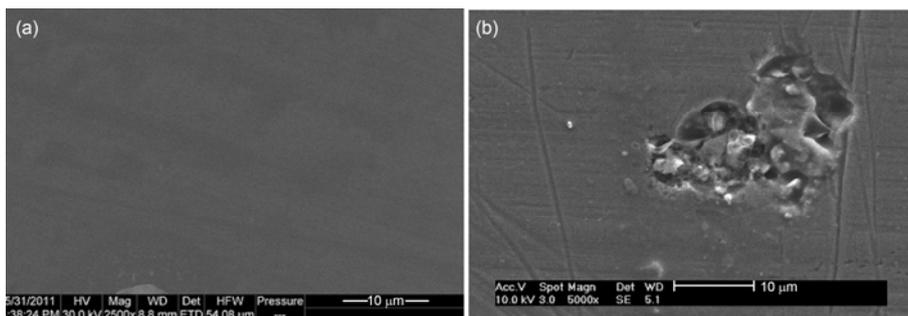


图8 1.0 mol/L LiHFPSI 和 LiTFSI 在 EC-EMC(3:7, v/v) 电解液中循环伏安测试后 Al 箔的 SEM 图
(a) LiHFPSI; (b) LiTFSI

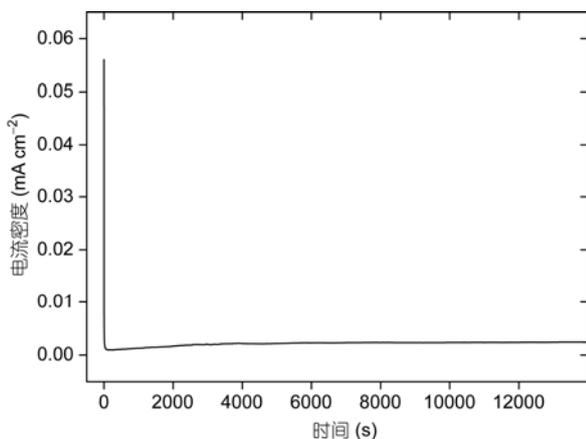


图9 LiHFPSI 电解液在 4.5 V 的直流极化曲线

2.3 LiHFPSI 电解液的锂离子电池性能表征

(i) LiHFPSI 电解液与石墨的相容性. 图 10 是以石墨为工作电极, Li 为对电极和参比电极的循环伏安图. 第 1 个循环往阴极方向扫描的过程中, 在 2.0 V 左右有一个不可逆的还原峰, 由于 EC/EMC 碳酸酯体系在石墨电极的还原反应均低于 0.8 V, 这个还原峰可能是 LiHFPSI 中的 C-H 还原所导致, 由于同 1 个 C 原子上有 2 个强拉电子基团的 $-CF_3$, 导致 C-H 有较强的酸性, 因此在阴极扫描过程中优先被还原. 0.3 V 以下在 180, 70, 20 mV 三个还原峰对应着三个嵌锂的平台^[21], 相应于在阳极氧化过程中有三个对应脱锂的氧化峰. 此外, 第二和第一个循环基本重合, 表明在

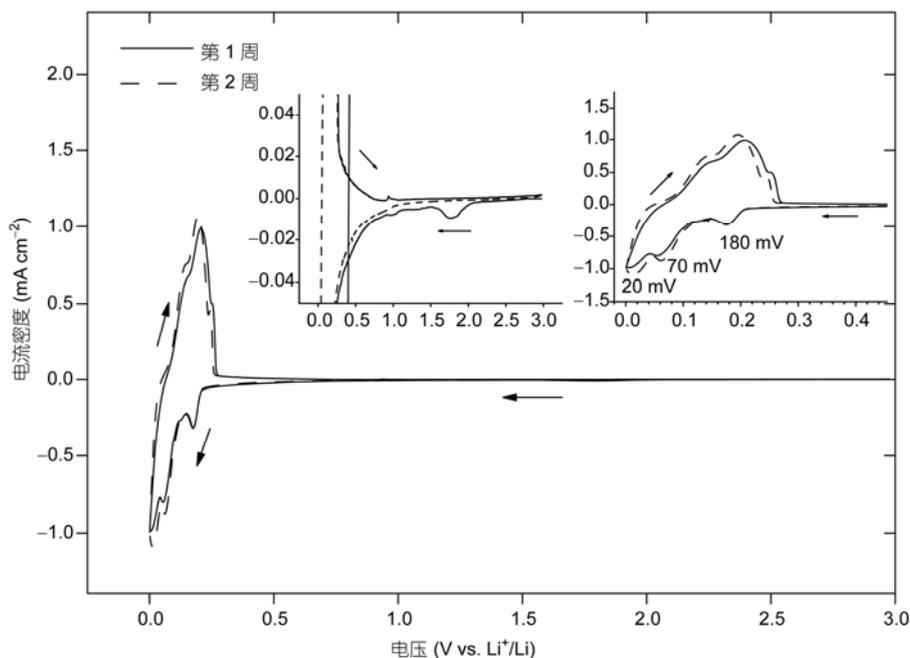


图10 LiHFPSI 电解液在石墨负极的循环伏安测试曲线

首周过程中可以形成稳定的 SEI 膜, LiHFPSI 与石墨负极材料有较好的相容性.

为了进一步研究 LiHFPSI 电解液与石墨电极的匹配性, 图 11 是 Li/石墨半电池前 3 周循环电压对放电比容量的曲线. 首周充电比电容量和库仑效率分别为 333 mAh g^{-1} 和 89.7% , 比较接近人造石墨的理论比容量 (340 mAh g^{-1}). 第 2 周和第 3 周充放电曲线重合在一起, 充电比容量为 336 和 336 mAh g^{-1} , 库仑效率为 98.6% 和 99.0% , 表现出了较好的可逆性.

(ii) LiHFPSI 电解液的锂离子电池性能表征. 图 12 对比性地研究了 C/LiCoO₂ 锂离子电池在 1.0 mol/L 的 LiHFPSI 和 LiPF₆-EC/EMC ($3:7, v/v$) 电解液中的循环性能. 在相同的测试条件下, LiHFPSI 比 LiPF₆ 具有略低的首周放电容量 (120 mAh g^{-1} vs. 126 mAh g^{-1}) 和库仑效率 (90.6% vs. 92.3%), 可能是由于 LiHFPSI 电解液电导率比 LiPF₆ 要低, 首周充放电过程中极化相对较大. 但是 C/LiCoO₂ 锂离子电池在循环 100 周后, LiPF₆ 的锂离子电池剩余容量为 98 mAh g^{-1} , 容量保持率为 78% , 而 LiHFPSI 的锂离子电池的容量基本没有损失, 剩余容量为 120 mAh g^{-1} , 这与 Kita 等人^[9] 的结果相一致, 即 LiHFPSI 在碳酸酯体系中有较好的室温循环性能. 这主要是因为 LiHFPSI 有较好的化学稳定性, 在正极和负极表面能够形成稳定的界面膜.

(iii) LiHFPSI 电解液的锂离子电池室温循环阻抗分析. 能否在碳负极表面形成稳定的 SEI 膜是影响电池循环性能的重要因素之一. 如图 13 所示, 以 LiHFPSI 为导电盐的 C/LiCoO₂ 锂离子电池在第 3 周循环后, 界面阻抗和第 1 周循环后的阻抗基本保持不

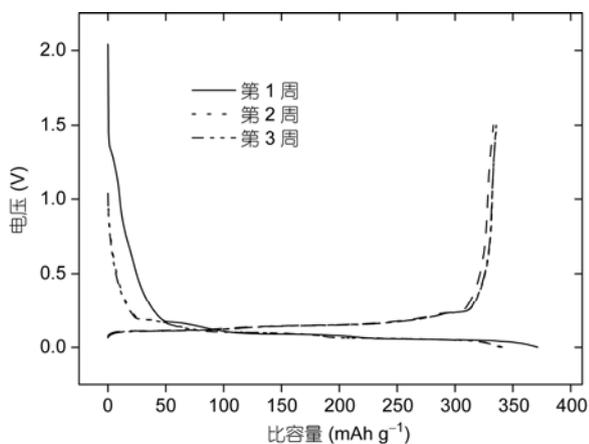


图 11 LiHFPSI 电解液 Li/石墨半电池前 3 周的充放电曲线

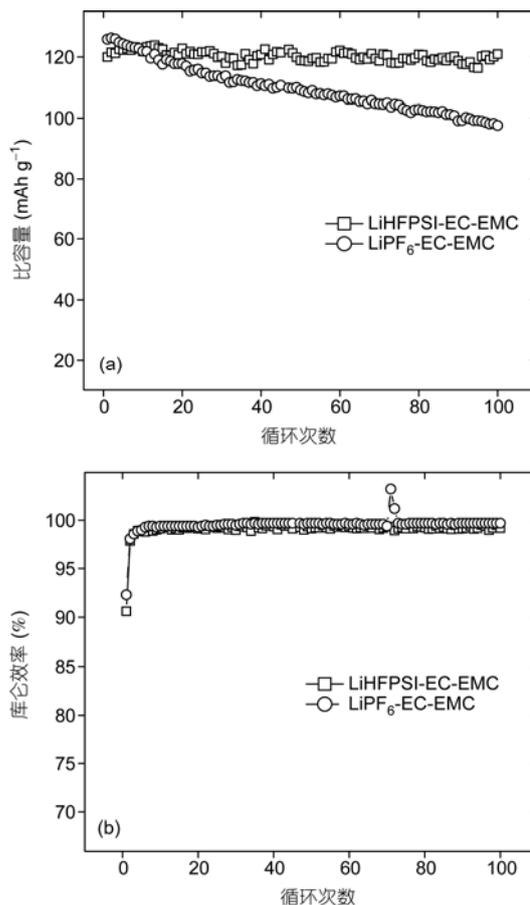


图 12 LiHFPSI 和 LiPF₆-EC-EMC($3:7, v/v$) 电解液的 C/LiCoO₂ 锂离子电池放电比容量和库仑效率随循环次数的变化曲线

(a) 放电比容量; (b) 库仑效率

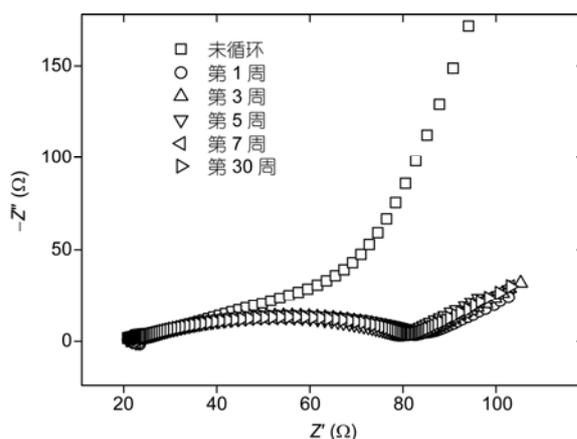


图 13 使用 LiHFPSI 电解液的 C/LiCoO₂ 锂离子电池阻抗随循环次数的变化曲线

变, 表明碳负极表面已经形成了稳定的 SEI 膜; 电池继续循环 30 周后, 界面阻抗依然保持恒定, 说明之

前形成的 SEI 膜在循环的过程中保持稳定而且未被破坏. 由此表明 LiHFPSI 与电极材料 (包括碳负极与钴酸锂正极) 有较好的相容性.

3 结论

制备了高纯度的新型锂盐 LiHFPSI, 并对 LiHFPSI-EC/EMC (3:7, v/v) 电解液的理化性质和相关电化学性能进行了系统的研究. 在相同的高温储存条件下 (85°C, 10 d), LiPF₆ 电解液完全分解, 而 LiHFPSI 电

液表现出较好的稳定性. 同时, LiHFPSI 在 EC/EMC(3:7, v/v) 混合碳酸酯电解液中有较高的锂离子迁移数 ($t_{Li^+}=0.7$), 在铂电极表面体现出可逆的锂沉积-溶出过程, 耐氧化电位高达 5.7 V(vs. Li⁺/Li), 并对 Al 箔有良好的钝化性能. Li/C 半电池循环伏安和电池循环测试表明 LiHFPSI 与人造石墨有较好的相容性, 含 LiHFPSI 的电解液在石墨/LiCoO₂ 锂离子电池中显示出比传统导电盐 LiPF₆ 较好的循环性能以及容量保持能力.

参考文献

- 1 薛照明, 陈春华. 锂离子电池非水电解质锂盐的研究进展. 化学进展, 2005, 17: 400-405
- 2 许梦清, 左晓希, 李伟善, 等. 丁磺酸内酯对锂离子电池性能及负极界面的影响. 物理化学学报, 2006, 22: 335-340
- 3 张仁刚, 赵世玺, 周振平, 等. 锂离子电池电解质的最新研究进展. 功能材料, 2002, 33: 125-128
- 4 Armand M, Kadir C E M F El. Bis perhalogenoacyl- or sulfonyl-imides of alkali metals, their solid solutions with plastic materials and their use to the constitution of conductor elements for electrochemical generators. United States Patent US 4505997, 1985-3-19
- 5 Schmidt M, Heider U, Kuehner A, et al. Lithium fluoroalkylphosphates: A new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries. J Power Sources, 2001, 97: 557-560
- 6 Xu W, Angell C A. LiBOB and its derivatives weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4: E1-E4
- 7 聂进, 赵忠明, 小林宏, 等. 一类新型多氟氮超酸锂盐电解液的性质研究. 华中理工大学学报, 1996, 24: 96-98
- 8 Kita F, Kawakami A, Nie J, et al. On the characteristics of electrolytes with new lithium imide salts. J Power Sources, 1997, 68: 307-310
- 9 Kita F, Sakata H, Sinomoto S, et al. Characteristics of the electrolyte with fluoro organic lithium salts. J Power Sources, 2000, 90: 27-32
- 10 Han H B, Zhou S S, Zhang D J, et al. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. J Power Sources, 2011, 196: 3623-3632
- 11 Yang H, Zhuang G V, Ross P N. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. J Power Sources, 2006, 161: 573-579
- 12 Ding M S. Electrolytic conductivity and glass transition temperatures as functions of salt content, solvent composition, or temperature for LiBF₄ in propylene carbonate + diethyl carbonat. J Chem Eng Data, 2004, 49: 1102-1109
- 13 Gu G Y, Laura R, Abraham K M. Conductivity-temperature behavior of organic electrolytes. Electrochem Solid-State Lett, 1999, 2: 486-489
- 14 郑洪河. 锂离子电池电解质. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 15 Li L F, Zhou S S, Han H B, et al. Transport and electrochemical properties and spectral features of non-aqueous electrolytes containing LiFSI in linear carbonate solvents. J Electrochem Soc, 2011, 158: A74-A82
- 16 Campion C L, Li W T, Lucht B L. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries. J Electrochem Soc, 2005, 152: A2327-A2334
- 17 许梦清. 锂离子电池电介质功能组分的作用机理及应用研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2009
- 18 Zhang S S, Xu K, Jow T R. Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for a Li-ion battery. J Electrochem Soc, 2002, 149: A586-A590
- 19 Zhou Z B, Takeda M, Fujii T, et al. Li[C₂F₅BF₃] as an electrolyte salt for 4 V class lithium-ion cells. J Electrochem Soc, 2005, 152: A351-A356
- 20 Morita M, Shibata T, Yoshimoto N, et al. Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries. Electrochim Acta, 2002, 47: 2787-2793
- 21 Rnanaraj J S, Levi M D, Gofer Y, et al. LiPF₃[CF₂CF₃]₃: A salt for rechargeable lithium ion batteries. J Electrochem Soc, 2003, 150: A445-A454

Characterization and properties of the electrolyte using $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2]$ as conductive salt

ZHANG Heng, HAN HongBo, GONG ShouZhe, FU ShiTao, NIE Jin & ZHOU ZhiBin

School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

High purity of lithium bis[(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propoxy) sulfonyl]imide (LiHFPSI) was prepared by the metathesis reaction of KHFPSI with LiClO_4 in dimethyl carbonate (DMC) solvent, and confirmed by NMR, IR and EA methods. Impurity content of the object compound was also analyzed by ion chromatography. Moreover, the physicochemical and electrochemical properties of the LiHFPSI-EC/EMC (3:7, v/v) electrolytes, including the viscosity, conductivity, thermal stability, and electrochemical stability to Al and Pt electrodes, were investigated by means of EIS, CV, LSV, chronoamperometry and so on. It was concluded that the LiHFPSI based electrolyte was rather resistant toward anodic oxidation and able to passivate the Al anode during the polarity process. Li/C half cells investigation indicated that LiHFPSI was compatible well with graphite cathode. And the C/LiCoO₂ Li-ion cells using LiHFPSI as conductive salt showed better cycling properties and the less capacity loss than that using LiPF_6 as conductive salt.

lithium bis[(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propoxy) sulfonyl]imide, electrolyte, physicochemical properties, lithium ion batteries, compatibility

doi: 10.1360/972011-2026