

◆ 磷氟产业耦合与高端材料创制 ◆

## 双氟磺酰亚胺锂的合成与应用

李凌云, 司文芳

(多氟多新材料股份有限公司, 河南 焦作 454001)

[摘要] 双氟磺酰亚胺锂在锂电池电解液中具有优异性能, 有望取代LiPF<sub>6</sub>成为锂电池的下一代主要电解液, 是目前最有产业化前景的锂电池新型电解质锂盐, 具有非常大的市场前景。介绍该材料的合成工艺路线, 分析其在锂电池中的应用, 并对其发展趋势进行展望。

[关键词] 双氟磺酰亚胺锂; 合成; 锂离子电池; 应用

[中图分类号] TQ261.1 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 08-0045-03

### Synthesis and application of lithium difluorosulfonylimide

LI Lingyun, SI Wenfang

(Duofuduo New Material Co., Ltd., Jiaozuo 454001, China)

**Abstract:** Lithium difluorosulfonylimide has excellent performance in lithium battery electrolyte, which is expected to replace LiPF<sub>6</sub> as the next generation of lithium battery electrolyte. It is the most promising new electrolyte lithium salt for lithium battery, and has a very large market prospect. The main synthesis process of the material is introduced, its application in lithium ion battery is analyzed, and its development trends are prospected.

**Key words:** lithium difluorosulfonylimide; synthesis; lithium ion battery; application

随着人们对绿色低碳经济的日益关注, 锂电池广泛应用于新能源汽车、数码产品、储能仪器等领域。与传统化学电池相比, 锂电池工作电压高、能量密度高、寿命长、无记忆效应等优点明显。锂电池由正极、负极、隔膜、电解液等4部分组成, 其中电解液对电池的循环寿命、高低温性能和安全性能有显著影响。LiPF<sub>6</sub>是目前应用比较广泛的一种盐<sup>[1]</sup>, 可以在相对温和和环保的条件下通过无HF的方法合成<sup>[2]</sup>, 但它耐热性和湿稳定性差, 对水非常敏感, 易分解产生HF, 而HF是造成电池性能衰减的重要原因<sup>[3]</sup>, 因此寻找一种新型锂盐取代LiPF<sub>6</sub>或作为添加剂使用改善LiPF<sub>6</sub>的缺点成为目前研究的热点之一。

双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)是最有可能代替LiPF<sub>6</sub>的一种新型电解质, 也是锂离子电池中最具发展前景的电解质<sup>[4]</sup>。与LiPF<sub>6</sub>相比, LiFSI具有以下特性: (1) 具有更高的热稳定性, 分解温度高于200℃, 并且湿稳定性好; (2) 具有更高的电导率<sup>[5]</sup>, LiFSI中的氟离子具有很强的吸电子性, 使锂盐的阴阳离子间配位作用减弱, 锂离子的活动性很强, 导电性、热稳定性以及电化学稳定性高, 基本不发生副反应<sup>[6]</sup>, 同时还能抑制膨胀效果。

### 1 双氟磺酰亚胺锂的合成

LiFSI的合成分为3个步骤: (1) 制备双氯磺酰亚胺; (2) 双氯磺酰亚胺氟化生产双氟磺酰亚胺或者其盐; (3) 引入锂离子, 最终生产LiFSI。虽然整体路线是固定的, 但每个步骤所使用的原材料和工艺条件可能因具体的工艺路线而有所不同。

#### 1.1 双氯磺酰亚胺制备

双氯磺酰亚胺的合成方法有几种<sup>[7]</sup>: (1) 以尿素和氯磺酸为原料进行合成, 其产物除双氯磺酰亚胺外, 还包括NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>、HCl和CO<sub>2</sub>等副产物; (2) 氨基磺酸(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)与五氯化磷(PCl<sub>5</sub>)反应得到中间体氯磺酰磷腈(CISO<sub>2</sub>=NPCL<sub>3</sub>), 然后中间体通过氮氧交换过程与氯磺酸(CISO<sub>3</sub>H)反应生成双氯磺酰亚胺及其副产物POCl<sub>3</sub>和HCl, P—O的高结合能为这一反应提供了动力; (3) 在氯化亚砷(SOCl<sub>2</sub>)作为氯化试剂的情况下, 氨基磺酸(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)与氯磺酸(CISO<sub>3</sub>H)反应直接生成双氯磺酰亚胺, 在120℃下反应38h, 在温度47~

[收稿日期] 2024-04-02

[作者简介] 李凌云(1976-), 女, 河南焦作人, 副高级工程师, 高级经济师, 长期从事氟化工研究管理工作。

E-mail: lixiawfy123@163.com

80 °C、压力 650 Pa 下收集产物<sup>[8]</sup>。

双氟磺酰亚胺的生产可能会产生废气，其中一些甚至是有毒的、酸性的和刺激性的。因此，尾气处理和设备的耐腐蚀性是相关工艺实施的关键。目前，上面所述3种合成方法中第三种因其过程可控、产率高、产生的废物较少而广泛应用于工业生产。

### 1.2 双氟磺酰亚胺的氟化

双氟磺酰亚胺的氟化可以用氟化物或氢氟酸作为氟化试剂进行。将双氟磺酰亚胺溶于有机溶剂后。用 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 等至少两种与双氟磺酰亚胺溶液混合、加热，经结晶、过滤分离后生成双氟磺酰亚胺盐<sup>[9]</sup>。该过程应在溶剂沸点以上(8~20 °C)进行，有效地避免了氟化过程中的水分，降低了对设备的要求。然而，引入的金属离子杂质可能会影响LiFSI的质量。

双氟磺酰亚胺单独与 $\text{AsF}_3$ 回流可制得双氟磺酰亚胺，78~80 °C下减压蒸馏，收率可达85%<sup>[10]</sup>。采用 $\text{SbF}_3$ 作为氟化剂，在氮气保护条件下对双氟磺酰亚胺进行活化，在25 °C反应4 h，在25 °C、压力1.333 Pa条件下减压蒸馏出双氟磺酰亚胺与 $\text{SbCl}_3$ ，经液氮冷却后，可通过过滤将少量固体 $\text{SbCl}_3$ 从液态双氟磺酰亚胺中分离出来，得到产率约为70%的纯双氟磺酰亚胺。 $\text{AsF}_3$ 法的缺点是试剂毒性大，而 $\text{SbF}_3$ 法的缺点是挥发性的 $\text{SbCl}_3$ 副产物难以完全消除。

氟化可采用氟化氢(HF)作为氟化剂，价格便宜且不带来金属残留问题。但是，HF具有腐蚀性、毒性和挥发性，对设备要求高，对操作人员和环境都不安全。尽管存在上述缺点，但由于该方法制备的LiFSI纯度高，仍是主流的双氟磺酰亚胺氟化技术，设备和相关技术的改进仍在进行中。

### 1.3 锂离子交换过程

锂离子交换通常通过双氟磺酰亚胺或其盐与含锂化合物如 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等反应来进行。例如，双氟磺酰亚胺的碱金属盐可以在非质子溶剂中与 $\text{LiClO}_4$ 或 $\text{LiBF}_4$ 反应，并且在不引入水的情况下，使用简单的设备进行化学反应得到LiFSI<sup>[11]</sup>。但产品中不可避免的杂质难以去除，且 $\text{LiClO}_4$ 和 $\text{LiBF}_4$ 成本高。

使用 $\text{LiOH}$ 作为锂源， $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 悬浮在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中，然后，在搅拌下与滴入的双氟磺酰亚胺进行离子交换。 $\text{LiOH}$ 相对便宜，代替 $\text{LiClO}_4$ 和 $\text{LiBF}_4$ 时可以降低生产成本。此外，该方法不引入杂质离子，生产的LiFSI纯度高。然而，由于中和反应过程中会产生水，因此后一种产品需要严格干燥以保证其质量。

为提高该工艺的经济性，建议采用HF作为氟化剂。在锂交换步骤中， $\text{LiOH}$ 和双氟磺酰亚胺的反应是可取的，因为它除了水之外不产生任何副产物，产生的水可以通过氯化亚砷处理去除。目前可以通过相对清洁的方法合成适合工业规模生产的LiFSI，以满足日益增长的市场需求。

## 2 双氟磺酰亚胺锂的应用

首先，LiFSI的电学性能优于 $\text{LiPF}_6$ 。据报道，在碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)溶液中，LiFSI在25 °C时比许多锂盐具有更高的电导率，电导率排序为 $\text{LiFSI} > \text{LiPF}_6 > \text{LiTFSI}$  (双三氟甲烷磺酰亚胺锂)  $> \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4$ <sup>[12]</sup>。在-20 °C低温下，其电导率也优于 $\text{LiPF}_6$ 。

ABOUMIRANE等研究了LiFSI对铝箔的腐蚀，发现LiFSI可能会造成比较严重的腐蚀。其在 $\text{Li}^+/\text{Li}$ 参比电极上的腐蚀电位为3.3 V<sup>[13]</sup>。进一步研究表明，在 $\rho(\text{Cl}^-)$  50 mg/L的LiFSI电解液中，腐蚀电位为3.7 V，经过5次循环后，腐蚀电流密度仍然很高，表明铝箔上没有形成钝化膜。相比之下，在 $\rho(\text{Cl}^-)$  0.45 mg/L的电解液中，虽然腐蚀电位没有变化，但经过一段时间循环后，腐蚀电流密度明显下降。表明 $\text{Cl}^-$ 杂质可能是导致LiFSI具有强腐蚀性的原因。因此，降低LiFSI中 $\text{Cl}^-$ 的含量可以有效降低其对铝箔的腐蚀。

对 $\text{LiPF}_6/\text{EC}$ /碳酸甲乙酯(EMC)电解质以及LiFSI和双乙二酸硼酸锂( $\text{LiBOB}$ )络合盐的性能研究表明，在1.0 mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 基电解质中加入0.2 mol/L的LiFSI可以明显提高石墨负极的循环稳定性和速率性能<sup>[14]</sup>。同时加入0.2 mol/L的 $\text{LiBOB}$ 可以钝化铝箔表面，减少LiFSI的腐蚀。1 mol/L的 $\text{LiFSI}_{0.7}-\text{LiODFB}$  (二氟草酸硼酸锂)<sub>0.3</sub>电解质在钴锂电池中具有较高的离子电导率、良好的循环稳定性和倍率性能，能很好地抑制电解液对铝箔的腐蚀<sup>[15]</sup>。

WANG等研究添加LiFSI/ $\text{LiBOB}$ 的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 电池的电化学性能<sup>[16]</sup>。结果表明，与不含添加剂或仅含 $\text{LiBOB}$ 的电解质相比，含LiFSI的电解质可以形成更牢固、更稳定的固体电解质界面膜(SEI膜)。该薄膜是由LiFSI添加剂氧化产生的，并且在55 °C循环期间可以减少Mn溶解量。

KANG等报道，与 $\text{LiPF}_6$ 相比，LiFSI电解质在60 °C下可以显著提高石墨阳极的循环稳定性和存储性能<sup>[17]</sup>。认为石墨阳极在LiFSI电解液中具有优异的热稳定性是由于形成了一层薄的、富无机的、热稳定性好的SEI膜。差示扫描量热法(DSC)和

X射线光电子能谱技术(XPS)分析表明,基于LiFSI电解质形成的SEI膜中含有大量的LiF,且薄膜比基于LiPF<sub>6</sub>的电解质形成的薄膜更薄。SEI膜中高含量LiF赋予了LiFSI基电池优异的热稳定性,而薄的SEI膜有利于降低锂离子导电的阻抗。

在硅负极锂电池中,LiFSI可以作为LiPF<sub>6</sub>的替代品。与LiPF<sub>6</sub>相比,使用LiFSI的电解质提高了电池的循环性能。对SEI膜的分析表明,在LiPF<sub>6</sub>电池中,在硅负极表面形成SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>,减少了黏结剂与活性物质的相互作用,导致容量显著下降。LiPF<sub>6</sub>分解释放的腐蚀性HF是造成上述现象的主要原因,使用LiFSI电解质代替LiPF<sub>6</sub>可以避免这一现象,从而提高电池容量的稳定性。

LiFSI具有高导电性和优异的低温性能,可以用于锂电池的电解液中,特别适合在高倍率锂电池中的应用。但由于其自身的性质以及在制备过程中引入Cl<sup>-</sup>等残留杂质,很容易腐蚀锂电池正极集流器铝箔。目前,这些问题可以通过使用LiBOB、LiODFB等添加剂和提高LiFSI的纯度来解决。

### 3 结论与展望

在锂离子电池电解液中,LiFSI具有导电性高、低温性能好、耐水解等优点,但在高浓度高压下易腐蚀正极集流器铝箔。这可以通过使用钝化铝箔的添加剂来缓解;也可以通过提高锂盐的纯度,减少氯离子杂质,从而减少腐蚀。因此,开发无氯工艺合成LiFSI是该领域的发展趋势。目前的合成方法仍可能产生废物,有些废物甚至是有毒、有刺激性的。因此,要大力发展环保型工艺,扩大生产规模,降低生产成本,推动其推广应用。使用LiFSI部分取代电解液中的LiPF<sub>6</sub>,可以提高锂离子电池的倍率性能和容量保持性能。LiFSI也有望成为LiPF<sub>6</sub>的替代品,开发具有更高能量密度的新型锂离子电池技术。

#### [参考文献]

- [1] CHEN Z X, XU N, LI W J, et al. Effect of trace hydrofluoric acid in a LiPF<sub>6</sub> electrolyte on the performance of a Li-organic battery with an N-heterocycle based conjugated microporous polymer as the cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16347-16355.
- [2] LIU J, CAI Y L, XIAO C Q, et al. Synthesis of LiPF<sub>6</sub> using CaF<sub>2</sub> as the fluorinating agent directly: An advanced industrial production process fully harmonious to the environments[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(44): 20491-20494.
- [3] 尚晓锋,吴凯卓,王美. 双氟磺酰亚胺锂对三元材料锂离子电池性能的影响[J]. *电池工业*, 2017, 21(5): 9-13.
- [4] SHANG X F, WU K Z, WANG M. The effect of lithium bis (fluorosulfonyl) imide salt on the performance of NCM Li-ion battery[J]. *Chinese Battery Industry*, 2017, 21(5): 9-13.
- [5] ZAGHIB K, CHAREST P, GUERFI A, et al. Safe Li-ion polymer batteries for HEV applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(1): 124-129.
- [6] GALVEZ-ARANDA D E, SEMINARIO J M. Ion pairing, clustering and transport in a LiFSI-TMP electrolyte as functions of salt concentration using molecular dynamics simulations [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(4): 040511.
- [7] HEIST A, LEE S H. Improved stability and rate capability of ionic liquid electrolyte with high concentration of LiFSI [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(10): 1860-1866.
- [8] APPEL R, BECKE-GOEHRING M, EISENHAUER G, et al. Imidobisschwefelsäurechlorid [J]. *Chemische Berichte*, 1962, 95(3): 625-626.
- [9] BERAN M, PRÍHODA J. A new method of the preparation of imido-bis (sulfuric acid) dihalogenide, (F, Cl), and the potassium salt of imido-bis (sulfuric acid) difluoride [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2005, 631(1): 55-59.
- [10] 邹凯,赵世勇,闻立新,等.双氟磺酰亚胺盐的合成方法:CN 104671224A[P]. 2015-06-03.
- [11] ZOU K, ZHAO S Y, WEN L X, et al. Synthesis method of bis (fluorosulfonyl) imide:CN104671224A[P].2015-06-03.
- [12] RUFF J K, LUSTIG M, PAVLATH A E, et al. Imidodisulfuryl fluoride, cesium imidodisulfuryl fluoride, and fluoroimidodisulfuryl fluoride: [imidobis (sulfuryl fluoride), cesium imidobis (sulfuryl fluoride), and fluoroimidobis (sulfuryl fluoride)] [J]. *Inorganic Syntheses*, 1968, 11: 138-143.
- [13] 周志彬,韩洪波,聂进,等.双(氟磺酰)亚胺和(全氟烷基磺酰)氟磺酰亚胺碱金属盐的制备方法:CN 101747242A [P].2010-06-23.
- [14] ZHOU Z B, HAN H B, NIE J, et al. Method for Preparing bis (fluorosulfonyl)imide and (perfluoroalkyl sulfonyl fluorosulfonyl) imide alkali metal salts:CN101747242A[P]. 2010-06-23.
- [15] 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]. *Journal of Power Sources*, 2010, 196(7): 3623-3632.
- [16] ABOUMIRANE A, DING J, DAVIDSON I J. Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 189(1): 693-696.
- [17] ZHANG L F, CHAI L L, ZHANG L, et al. Synergistic effect between lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) and lithium bis-oxalato borate (LiBOB) salts in LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte for high-performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 39-44.
- [18] SHANGGUAN X H, JIA G F, LI F Q, et al. Mixed salts of LiFSI and LiODFB for stable LiCoO<sub>2</sub>-based batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(13): A2797-A2802.
- [19] WANG R H, LI X H, WANG Z X, et al. Comparative study of lithium bis(oxalato)borate and lithium bis (fluorosulfonyl) imide on lithium manganese oxide spinel lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 74-84.
- [20] KANG S J, PARK K, PARK S H, et al. Unraveling the role of LiFSI electrolyte in the superior performance of graphite anodes for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 949-954.