

LiMnO₂ 电池用 LiTFSI系电解液的研究

高军, 汪红萍, 苏晓卉, 杨勇*

(厦门大学化学系, 福建厦门 361005)

摘要: 为改善 LiMnO₂ 电池的低温放电性能, 制备了一系列新型 LiTFSI系电解液, 并且溶剂中加入适量乙酸甲酯。研究表明, 电解液 LiTFSI(1 mol/L)/PC:DME:EC:MA 是一种较好的体系。

关键词: LiMnO₂ 电池; 电解液; LiTFSI

中图分类号: TM 912.9 **文献标识码:** A

二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(简称 LiTFSI), 即 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, 具有良好的电化学稳定性, 其阴离子半径大, 离子电导率高, 而且它具有较好的热稳定性以及不易水解的特性, 其热分解温度超过 360 °C, 成为近年来受到广泛关注的一种锂盐电解质^[1]。此外, 乙酸甲酯(MA)作为一种线性羧酸酯, 具有较低的凝固点, 较低的粘度。在电解液体系中加入线性羧酸酯能够显著提高电解液的低温性能^[2]。为改善 LiMnO₂ 电池的低温放电性能, 采用 LiTFSI为电解质, 溶剂中加入适量 MA, 配制系列新型电解液。应用于 LiMnO₂ 扣式电池中进行了各项性能研究。结果表明, 电解液 LiTFSI(1 mol/L)/PC:DME:EC:MA 是一种较好的体系。

1 实验

制备锂盐浓度为 1 mol/L, 有机混合溶剂体系分别为 PC:DME:DOL:MA(1:1:1:3); PC:DME:EC:MA(1:1:1:3); PC:DME:EC:MA(1:1:1:6)的 LiTFSI系电解液(以上比例均为体积比, 下同)。测定了以上各体系于 -40~25 °C 的离子电导率。电解液离子电导率的测量采用自制的 Pt 电极电解池, 运用测量电化学交流阻抗谱的方法求得。使用不同的电解液组装成 2025 型扣式电池, 进行常温和低温(-20 °C, -30 °C)放电性能的测试, 并与商用电解液 1 mol/L LiCD₄/PC:DME:DOL(1:1:1)进行了比较。放电实验在武汉兰电公司生产的 CT2001A 充放电系统进行, 使用上海浦江高低温实验箱保持电池放电环境恒温。

2 结果与讨论

2.1 电解液电导率

由测定各电解液体系的电导率结果可知(见图 1), LiTFSI系电解液无论常温和低温电导率明显高于商用的电解液(LiCD₄/PC:DME:DOL)。

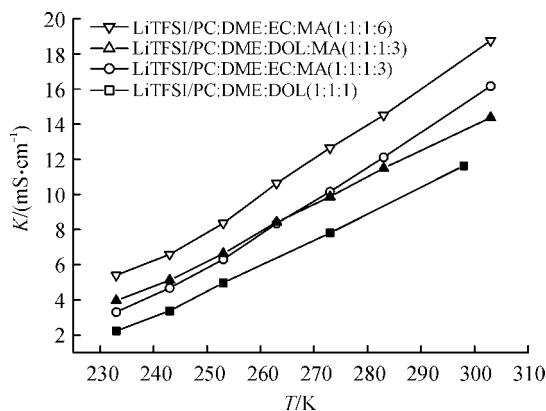


图 1 不同电解液的电导率测试结果

Fig 1 Conductivity of the different electrolytes

2.2 室温和低温放电性能

分别使用上述电解液组装成扣式 LiMnO₂ 电池, 在 25 mAh/g 的电流密度下放电, 截至电压 1.5 V。放电曲线如图 2~图 4 所示。从结果可知, 在常温状态下(298 K), 除电解液 LiTFSI(1 mol/L)/PC:DME:DOL:MA(1:1:1:3)容量较低外, 其它 3 种电解液均表现出较高的容量, 并且放电容量与放电平台很接近。这 3 种电解液电池的放电比容量都达到了 270 mAh/g 以上。

收稿日期: 2009-10-19

作者简介: 高军(1969-), 男, 黑龙江人, 博士, 厦门大学高级工程师, 主要研究方向: 化学电源, Email: gaojun@xmu.edu.cn; 杨勇(1963-), 男, 湖南人, 博士, 教授, 主要研究方向: 化学电源及其相关材料, Email: yyang@xmu.edu.cn

* 通讯作者

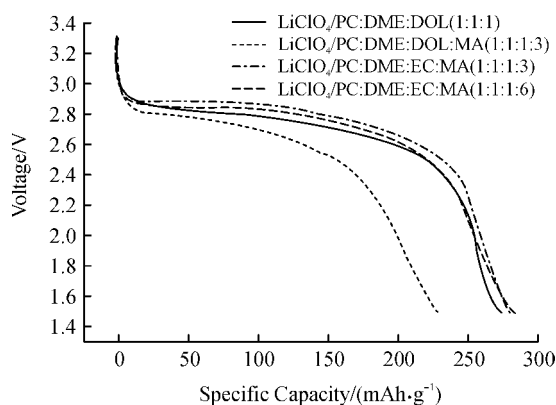


图 2 使用不同电解液的 Li/MnO₂ 电池在 298 K 下的放电曲线

Fig 2 Discharge curves for Li/MnO₂ batteries in the different electrolytes at 298 K

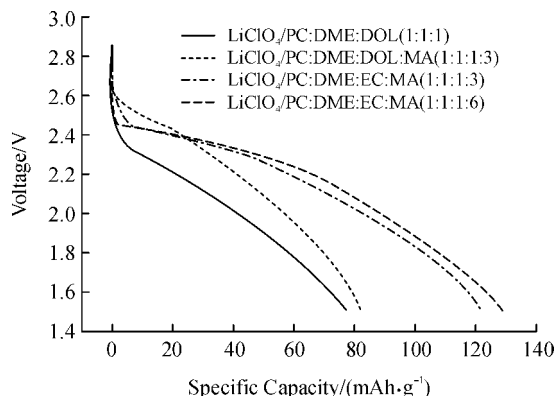


图 3 使用不同电解液的 Li/MnO₂ 电池在 253 K 下的放电曲线

Fig 3 Discharge curves for Li/MnO₂ batteries in the different electrolytes at 253 K

在低温状态下,不同电解液体系的 Li/MnO₂ 电池的放电性能表现出较大的差异.其中商用电解液——LiClD₄(1 mol/L)/PC:DME:DOL(1:1:1)放电容量较低.而使用 LiTFSI系的 PC:DME:EC:MA(1:1:1:3)与 PC:DME:EC:MA(1:1:1:6)两种电解液的 Li/MnO₂

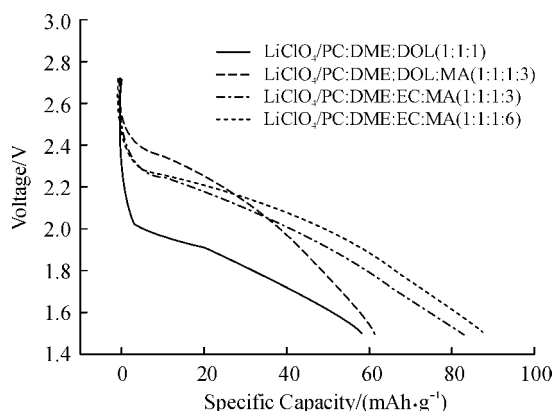


图 4 使用不同电解液的 Li/MnO₂ 电池在 243 K 下的放电曲线

Fig 4 Discharge curves for Li/MnO₂ batteries in the different electrolytes at 243 K

电池释放出较高的放电比容量.在 253 K 时,这 2 种电解液体系的放电比容量在 120 mAh/g 以上.与常温相比二者的放电容量保持率分别为 43.7% 和 45.7%.在低温 243 K 时,放电比容量依然能够保持在 80 mAh/g 以上.放电容量保持率分别是 29.6% 和 31.2%.LiTFSI 系的 PC:DME:EC:MA(1:1:1:3) 与 PC:DME:EC:MA(1:1:1:6) 两种电解液均表现出了较好的低温性能.

因此,无论是常温或者低温,电解液 LiTFSI(1 mol/L)/PC:DME:EC:MA 对于 Li/MnO₂ 一次电池都是一种较好的体系.

参考文献:

[1] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews 2004, 104(10): 4303-4417.
 [2] 苏晓卉,高军,杨勇. Li-MnO₂ 电池低温电解液研究[J]. 电源技术, 2009, 33(3): 221-223

STUDY ON THE LiTFSI- BASED ELECTROLYTES FOR Li/MnO₂ BATTERIES

GAO Jun, WANG Hongping, SU Xiaohui, YANG Yong*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract To improve the discharge performance of Li/MnO₂ batteries at low temperatures, a series of new LiTFSI-based electrolytes were prepared. The methyl acetate was added into the mixed solvent. The experiments indicate that the LiTFSI(1 mol/L)/PC:DME:EC:MA(1:1:1:3) is a good electrolyte.

Key words Li/MnO₂ battery, electrolyte, LiTFSI

【责任编辑 成文】