

# 锂硫电池电解液研究进展

苏春阳<sup>1</sup> 景航昆<sup>2</sup>

1 宏启胜精密电子(秦皇岛)有限公司 2 北京航天试验技术研究所

DOI:10.12238/btr.v4i3.3737

**[摘要]** 由于锂硫电池本身具有理论能量密度高,比容量高,硫正极材料廉价易得,性能稳定且对环境友好等特点,在电动汽车领域具有广阔的应用前景,因此锂硫电池成为近些年来电池领域研究的热门之一。然而由于多硫化物溶解导致的穿梭效应,以及锂负极在充放电循环过程中产生的锂枝晶问题,极大限制了锂硫电池的商业化应用。本文主要介绍了锂硫电池电解液和固态电解质方向的研究进展。

**[关键词]** 锂硫电池; 电解液; 固态

**中图分类号:** S772 **文献标识码:** A

## Research progress in the electrolyte of lithium-sulfur battery

Chunyang Su<sup>1</sup>, Hangkun Jing<sup>2</sup>

1 Hongqisheng precision electronics (Qinhuangdao) Co. Ltd 2 Beijing Institute of Aerospace Testing Technology

**[Abstract]** Because of its high theoretical energy density, high specific capacity, low cost and easy to obtain sulfur positive material, stable performance and friendly environment, lithium-sulfur battery has a wide application prospect in the field of electric vehicles. Therefore, lithium-sulfur battery has become one of the hot research fields in recent years. However, due to the shuttle effect caused by polysulfide dissolution and the lithium dendrite problem generated in the charge-discharge cycle of lithium cathode, the commercial application of lithium-sulfur battery is greatly limited. This paper mainly introduces the research progress of electrolyte and solid state electrolyte of lithium-sulfur battery.

**[Key words]** Lithium-sulfur battery, electrolyte, solid state

### 引言

由于硫元素本身具有资源丰富,价格低廉的特点,且当硫单质完全转化为硫化锂时,电池的理论比容量可达到 $1675\text{AhKg}^{-1}$ ,理论能量密度可达到 $2600\text{WhKg}^{-1}$ ,因此锂硫电池被认为是近些年最有潜力的锂电池之一。然而,锂硫电池本身具有很多的不足,这些不足极大程度上限制了锂硫电池的商业化应

用。锂硫电池的不足主要表现在以下几个方面。首先,由于硫和充放电过程中产生的硫化锂本身具有绝缘性,且硫向硫化锂的转变过程会发生体积膨胀。电池在充放电的过程中容易产生可溶性的多硫化物,这些多硫化物溶于电解液中后会向电池的负极进行扩散,发生“穿梭效应”。同时多硫化物与金属锂表面发生反应,加上金属锂在充放电过程中,锂离子

无法均匀沉积在金属锂表面,容易生成锂枝晶。以上问题造成锂硫电池的比容量差,循环性能差且电池安全性差。<sup>[1]</sup>为了解决以上问题,通常采用将可溶性多硫化物困在正极导电网络结构中,阻碍其向金属锂负极扩散的方式,或者采用保护金属锂负极等其他方法,减弱穿梭效应,增加电池的比容量与循环性能。其中有一些研究人员通过对电解液改良,如使用添

输出特性差异,由二极管的旁通状态与数量决定,旁通数量越多,功率损耗越高;(4)根据整排阴影遮挡的功率输出情况看(方案5和6),当安装光伏电站时,如果空间有限,无法使前后阵列避免阴影遮挡的情况下,最大输出功率的安装方式应为横向安装,是阴影遮挡只影响1个二极管。

### [参考文献]

- [1]朱俊生.中国新能源和可再生能源发展状况[J].可再生能源,2003,(2):3-8.
- [2]汪波,李朝前.全球可再生能源发展现状及趋势[J].中国物价,2018,(5):44-47.
- [3]刘林华,马玉英,任现坤.多晶硅材料特性对太阳能电池效率的影响[J].当代化工,2019,48(06):1140-1143.

### 作者简介:

仲伟佳(1984—)男,汉族,辽宁丹东人,本科,研究方向:太阳能电池组件技术研发工作。

### 通讯作者:

任现坤(1986—)男,汉族,山东济宁人,本科,高级工程师,研究方向:高效太阳能电池及其组件技术的研发工作。

加剂等方法, 或者使用固态电解质等方法, 缓解了上述锂硫电池存在的不足, 提高了电池的比容量与循环稳定性。

## 2 锂硫电池的电解液

锂硫电池比较常用的电解液为醚类电解液(DME/DOL)。研究表明, 在醚类电解液中添加硝酸盐, 如 $\text{KNO}_3$ 和 $\text{LiNO}_3$ 等, 可有效阻止穿梭效应的发生, 减少锂枝晶的形成。其中, 硝酸锂在锂硫电池中的应用最为广泛, 硝酸锂与锂反应会生成 $\text{Li}_3\text{NO}$ , 与硫反应后生成 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 可有效阻止金属锂与多硫化物的反应。<sup>[2]</sup>

$\text{P}_2\text{S}_5$ 被报可以提升多硫化物的溶解, 并保护金属锂负极, 有助于提高电池的循环稳定性。在锂硫电池中, 在电池的正极 $\text{P}_2\text{S}_5$ 能够提高多硫化物在电解液中的溶解性, 从而提升电池的性能, 在金属锂负极,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 可以与 $\text{Li}_2\text{S}$ 反应生成高离子导电性的 $\text{P}_2\text{S}_5-x\text{Li}_2\text{S}$ 。尽管 $\text{P}_2\text{S}_5-x\text{Li}_2\text{S}$ 可溶于电解液, 仍然在金属锂表面检测到一层 $\text{P}_2\text{S}_5-x\text{Li}_2\text{S}$ 充当SEI膜的角色。通过添加 $\text{P}_2\text{S}_5$ , 电池在40圈循环后仍然可以保持900-1350mAh/g的比容量, 且库伦效率可达到90%。<sup>[3]</sup>

Liang等人<sup>[4]</sup>认为在电解液中添加0.05-0.5M的LiBr作为添加剂可以帮助固体 $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 变回可溶性多硫化物。在电池放电过程中, Br<sup>-</sup>被氧化变回 $\text{Br}_2$ , 可直接将不溶的 $\text{Li}_2\text{S}$ 与 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 变为可

溶的Br-Sn-Br。结果表明LiBr在2.3V以上电压时对电池的比容量有微小贡献, 这是由于Br-Sn-Br被还原所产生的, 然而由于高充电电压3.5V, 正极的导电集流体被严重腐蚀。

离子液体电解液被认为是锂硫电池电解液的另一种选择, 离子液体具有诸多优点, 比如热稳定性, 低挥发性, 阻燃性等等, 被认为是最安全有效的电解液。Kim<sup>[5]</sup>等人使用离子液体(IL)与有机电解液的混合溶液, 即将EMIMBETI和BMIMPF6加入0.5MLiTF或者0.5MLiPF6的DIOX:DME(体积比1:4)中。结果表明加入10%比例的离子液体后, 电池的放电比容量和循环稳定性都有了明显提高。

## 3 固态电解质用于锂硫电池

使用固态电解质来代替易燃的有机液体电解液能够有效提高电池的安全性, 并防止穿梭效应与锂枝晶等的生成。无机固态电解质, 如LISICON, NASICON, LIPON等都具有较高的离子导电性。Liang等人<sup>[6]</sup>使用硫或者硫化锂作为核, 通过 $\text{Li}_2\text{S}$ 和 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的反应形成壳, 25摄氏度时, 该核(纳米 $\text{Li}_2\text{S}$ )壳( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ )结构的离子导电性从 $10^{-13}$ 增加到了 $10^{-7}$ 。电池循环100圈后, 比容量为起始比容量的70%。

## 4 结论

本文介绍了锂硫电池电解液的研究改进, 如加入添加剂等, 以及使用固态电

解质代替液态电解液。通过在电解液中添加 $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ 等, 有效改善了穿梭效应和金属锂枝晶生成的问题, 有助于金属锂在反应过程中变得光滑平整, 提高了电池的比容量和循环稳定性。然而, 未来锂硫电池的商业化应用仍然需要科研人员的不懈努力, 在电解液, 尤其是固态电解质方向做出突破。

## [参考文献]

- [1] Z.W.Se, Y.M. Sun, Q. F.Zhang, Y.Cui, Chem.Soc.Rev.2016,45,5605.
- [2] S.Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, J. Power Sources 2014,246,840.
- [3] Z.Lin, Z.Liu, W. Fu, N.J. Dudney, C. Liang, Adv.Funct. Mater.2013, 23, 1064.
- [4] C.Liang, N.Dudney, J.Howe, Carbon /sulfur nanocomposites and additives for high-energy lithium sulfur batteries, in: Vehicle Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting (May 2011).
- [5] S.Kim, Y.Jung, S.-J. Park, J. Power Sources, 2005, 152, 272.
- [6] Z.Lin, Z.Liu, N.J.Dudney, C. Liang, ACS Nano, 2013, 3, 2829.

## 作者简介:

苏春阳(1989--), 男, 汉族, 河北秦皇岛人, 本科, 从事电池和芯片制造相关工作。