

高比能锂硫二次电池的电解质材料

陈人杰^{①②*}, 刘真^①, 李丽^{①②}, 吴锋^{①②*}

① 北京理工大学化工与环境学院, 环境科学与工程北京重点实验室, 北京 100081;

② 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081

* 联系人, E-mail: chenrj@bit.edu.cn; wufeng863@vip.sina.com

2013-05-30 收稿, 2013-08-12 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB220100)、科技部国际合作项目(2010DFB63370)、国家高技术研究发展计划(2011AA11A256)、国家自然科学基金(21373028)和北京市科技新星计划(2010B018)资助

摘要 近年来, 锂硫二次电池由于其理论容量高、原材料来源广泛、价格低廉及对环境友好等优点受到了广泛的关注, 有望成为下一代储能体系最具潜力的候选者. 但研究表明, 锂硫二次电池在放电过程中产生的中间多硫化物在电解液中极易溶解, 由此引起飞梭效应的发生, 一方面导致了活性物质的损失; 另一方面使库仑效应变低并引起电池循环性能的急剧衰减. 因此, 缓解多硫化物在电解质中的溶解, 抑制飞梭效应的发生可有效地改善锂硫电池的整体性能. 本文主要针对目前可面向锂硫二次电池有效应用的新型电解质做了较为全面的阐述, 涵盖了包括有机液体电解质、离子液体电解质、全固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、微孔聚合物电解质、复合聚合物电解质以及玻璃陶瓷电解质等体系, 并对其未来发展前景做了展望.

关键词

锂硫二次电池
电解质
多硫化物
飞梭效应

电解质作为电池的重要组成部分, 在正、负极之间起着输送离子、传导电流的作用, 选择合适的电解质是保证化学电源具有高能量及高功率密度、低自放电率、长循环寿命和良好安全性能的关键. 锂硫电池的电解质与锂离子电池的电解质组成大致相同, 主要由锂盐、溶剂和功能添加剂组成, 按照其组成可以分为有机液体电解质、离子液体电解质、全固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、微孔聚合物电解质、复合聚合物电解质以及玻璃陶瓷电解质^[1,2].

1 锂硫电池用电解质的评价指标

1.1 黏度和电导率

黏度和电导率是评价电解质物理性质很重要的一个指标. 锂硫电池的正极活性物质单质硫在有机电解液中的电化学氧化还原过程为多电子传递步骤, 其放电曲线具有两个放电平台, 其中由扩散步骤控

制的高放电平台对总放电容量的贡献率远远大于由化学步骤控制的第一个低放电平台^[3], 因而要求电解质的黏度要低, 从而有利于锂离子的迁移扩散, 有利于低电压放电平台容量的增加. 锂硫电池要求电解质的电导率应当在 $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 之间, 具体应当具有较高的离子电导率, 并降低多余的电子电导率, 以防止隔膜被击穿.

1.2 稳定性

电解质应具备较高的稳定性, 包括热稳定性、化学稳定性和电化学稳定性 3 个方面. 热稳定性高, 是指在较宽的温度范围内不发生分解、燃烧, 与电池的安全性能紧密相关; 化学稳定性高, 是指与电极材料、隔膜、集流体等具有良好的相容性; 电化学稳定性高, 是指在较宽的电位范围内既不发生分解也不与电极材料发生反应, 即具有较宽的电化学窗口. 对于锂硫电池而言, 由于工作平台电压在 3 V 以下, 多

引用格式: 陈人杰, 刘真, 李丽, 等. 高比能锂硫二次电池的电解质材料. 科学通报, 2013, 58: 3301-3311

Chen R J, Liu Z, Li L, et al. Electrolyte materials for high energy density lithium-sulfur secondary battery (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3301-3311, doi: 10.1360/972013-661

数有机溶剂在此窗口范围内都没有电化学活性. 因此在考察匹配电解质时, 采用常用醚类、碳酸酯类溶剂, 匹配商业化的锂盐, 基本上都可以满足电池对工作电压的要求.

1.3 对于多硫化锂、单质硫和最终产物 Li_2S 的溶解度

这是锂硫电池电解质区别于锂离子电池电解质最重要的性能评价指标. 不同于传统锂离子电池 Li^+ 嵌入脱出的“摇椅”型的反应模式, 锂硫电池在充放电过程中存在着“飞梭效应”, 因此要求有机溶剂应当对多硫化锂、单质硫和最终产物 Li_2S 有一定的溶解度, 从而提供一个较好的氧化还原反应环境, 提高活性物质硫的利用率; 但过量的溶解, 一方面会使电解质黏度过大从而增大电池的内阻; 另一方面, 活性物质扩散到电解质本体并与负极锂发生反应, 导致活性物质利用率降低, 极化电流加大, 从而最终会导致硫正极容量的迅速衰减. 长期以来, 研究人员多认为可以采用提高溶剂给体数(D.N.)的方法使 Li_2S 溶解在电解质中, 从而能够消去钝化膜提高电池的循环效率^[4-7]. 但随着溶剂给体数的增加, 其对锂负极的腐蚀性也加强, 同时无法形成稳定的固体电解质相界面膜(简称 SEI 膜), 同样会导致电池容量的快速衰减. 因而, 在适合溶剂体系的选择上要兼顾正负极材料的兼容性.

2 有机液态电解质

有机液态电解质是把锂盐溶解于极性非质子有机溶剂得到的电解质, 这类电解质电化学稳定性好, 室温离子电导率高($10^{-1}\sim 10^{-3}$ S/cm), 可以在较宽的温度范围内使用, 是目前在锂硫电池中使用最普遍的电解质体系. 但有机液体电解质的使用也存在着局限性: 易泄露, 电池产品必须使用坚固的金属外壳, 型号尺寸固定, 缺乏灵活性; 易燃, 使电池的安全性

变差; 在空间上便于枝晶的产生和生长, 易导致电池短路失效.

2.1 锂硫电池有机液态电解质溶剂改性

溶剂是影响电解质性能的关键因素. 为配制电导率高、黏度低且使用温度范围宽的电解质, 理论上应倾向于选择介电常数高、黏度小的溶剂, 但实际上介电常数与黏度之间往往存在着正比的关系.

因此, 在锂硫电池的实际应用中, 单一的电解液溶剂很难满足以上要求, 一般采用多元电解液溶剂体系, 将介电常数高的溶剂与黏度小的溶剂混合使用制得介电常数相对较高, 黏度相对较小的电解液.

经研究证明, 常规用于锂离子电池中的碳酸酯类溶剂可与单质硫发生反应(图 1), 降低活性物质的利用率, 增大反应阻抗^[8]; 此外, 反应中间产物在碳酸酯类溶剂中的溶解性能差, 可阻碍氧化还原反应的顺利进行^[9], 因此并不适用于以单质硫为活性物质的锂硫电池体系^[10]. 而线形或环形醚类物质如四氢呋喃(THF)^[11,12]、乙二醇二甲醚(DME)^[13]、四甘醇二甲醚(TEGDME)^[14]和 1, 3-二氧戊环(DOL)^[3]等都具有较高的多硫化物溶解能力^[15], 且并不与单质硫发生反应, 因而非常适用于单质硫为活性物质的锂硫电池体系. Wang 等人^[16]将硫/微孔-介孔炭复合后作为正极材料、1 mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸甲乙酯(EMC)(1:1:1, 体积比)作为电解液, 组成的电池体系表现出良好的电化学性能, 尤其在倍率性能和循环性能方面更为突出. Wang 等人^[17]以硫-聚丙烯腈为正极材料, 分别与碳酸酯类电解液 1 mol/L LiPF_6 /EC+DEC(1:1, 体积比)和醚类电解液 1 mol/L $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (简称 LiTFSI)/DOL+DME(1:1, 体积比)进行匹配研究, 结果表明, 醚类电解液更适合于单质硫活性物质, 而碳酸酯类电解液更适合于硫-聚丙烯腈材料.

LiCF_3SO_3 (简称 LiTf)基 DOL/DME 混合溶剂电解

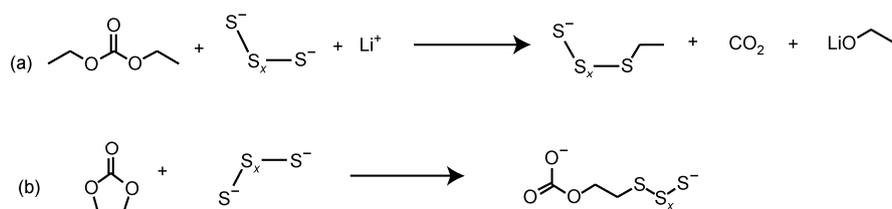


图 1 聚硫化物与碳酸盐可能发生的化学反应^[8]

Reprinted with permission from [8]. Copyright 2011 American Chemical Society

液体体系具有黏度低、电导率高等优点,是目前锂硫电池应用较多的电解液体系^[18~20]。苑克国等人^[21,22]比较了 1,3-二氧戊环(DOL)分别与二甘醇二甲醚(DGM)、邻二甲苯(XYL)和四甘醇二甲醚(DME)搭配的混合溶剂的性能,研究表明,由较强的给电子能力溶剂组成的低黏度电解液较容易提高单质硫的氧化还原反应活性和可逆性,有利于提高单质硫在 2.1 V 附近的低放电平台电位和放电比容量。硫电极在电解液 LiTf/DOL+DME 中具有较好的表面钝化作用,可促进电活性物质离子扩散,降低界面电荷传递阻抗,表现出了良好的倍率特性和循环性能。本课题组^[23~26]采用 1 mol/L LiTFSI/DOL+DME(1:1, 体积比)为电解液,其中以 71.9% S-PTh 核壳结构复合材料为正极,组装成锂硫电池,在电流密度 100 mA/g 下首次放电容量为 1119.56 mAh/g,循环 80 周后仍可达到 830.2 mAh/g,表现出了良好的循环性能。

为了明确上述电解质的作用机制,研究工作者对电解质中 DOL 和 DME 的配比与优化进行了进一步的深入研究。Kim 等人^[27]统计发现三元混合溶剂中 DME、DGM 和 DOL 的最佳体积比为 4:4:2,且硫电极的比容量与 DOL 用量有关,而平均放电电压受 DME 用量的影响。Wang 等人^[15]对 DOL/DME 基 LiClO₄ 电解液的溶剂组成进行了研究,结果表明适量 DOL 的加入可以改善电池界面性能,对金属锂起到保护作用;DME 对多硫化锂具有较高的溶解度,适量的加入可以降低反应阻抗,利于氧化还原反应的进行,但加入量过高也会由于多硫化锂的过度溶解而导致电解液黏度过大,使电池内阻增加,导致整个电池的循环性能变差,由此研究确认最优的电解液溶剂比例为 DME:DOL=2:1(体积比)。

2.2 电解质锂盐改性

作为锂二次电池电解质的锂盐一般有如下要求:(1)易溶于有机溶剂,易于解离,以保证电解液有良好的电导率;(2)具有较好的氧化还原稳定性,还原产物有利于电极表面 SEI 膜性能的改善;(3)具有较好的环境友好性,分解产物对环境影响较小;(4)易于制备和纯化,价格低廉。目前锂硫电池有机电解液中用的锂盐主要有:LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiAlCl₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃ 和 LiN(CF₃SO₂)₂。在电解液中,锂盐电解质离子间的缔合作用按 LiCF₃SO₃>LiBF₄>LiClO₄>LiPF₆>LiN(CF₃SO₂)₂>LiAsF₆ 的顺序递减。离

子间缔合作用越强,相同溶剂和相同电解质浓度的电解液中的载流子数越少,电导率就越低^[28]。锂盐电解质阴离子体积的大小也会影响电解液的电导率,阴离子体积越大,电荷分布越分散,阴阳离子间缔合程度越小,电导率越高。从离子间缔合作用方面看, LiAsF₆ 是最佳的电解质盐的选择。但是由于 As 具有较大的毒性和昂贵的价格,因此无法被广泛应用于电解液中。有研究报道证明, LiClO₄ 在作为锂盐角色的同时,在循环过程中还可迅速反应形成钝化膜,抑制飞梭反应的进行,降低电荷传递电阻,有效地提高库仑效率及循环性能^[29,30]。但 LiClO₄ 中由于 ClO₄⁻ 的存在,其氧化性较强,会导致电池的安全性能下降。相对而言, LiPF₆ 由于其安全、无污染等特点,已经被广泛用于锂二次电池电解液中。而 LiTFSI, LiTf 等含氟锂盐因具有稳定性好、阴离子半径大和离子电导率高等优点,近些年来在锂硫电池中的应用最为普遍。余仲宝等人^[31]测试 LiClO₄/DOL+DME (1:1, 体积比)、LiTFSI/DOL+DME (1:1, 体积比)、LiTf/DOL+DME(1:1, 体积比) 3 种电解液的黏度分别为 4.98, 6.41, 4.10 (mPa/s), 电导率分别为 9.52, 12.80, 2.65 (mS/cm), 表明电解质锂盐对电解液的黏度和电导率有较大的影响。其中电导率和黏度比值最高的 LiTFSI 配制的 DOL+DME 电解液表现出了最优的电化学性能,首次及第 50 次循环(0.4 mA/cm²)的放电比容量分别为 1050 和 600 mAh/g。

2.3 电解质功能添加剂改性

基于不同的作用机理在有机液态电解液中添加溶剂或锂盐,可在一定程度上改善电池的循环、低温适应性或倍率等性能。Ryu 等人^[32]在 LiTFSI/DME+DOL(50:47.5, 体积比)电解液中添加 5% 乙酸甲酯(MA),由于该线性羧酸酯有机溶剂的凝固点较低,且黏度较小,可有效改善电解液的低温性能,研究表明添加 MA 后电解液在 -10℃ 下的电导率可达 1.2×10^{-4} S/cm,在 20℃ 和 -10℃ 下的首次放电比容量分别由 1307, 357 mAh/g 提高至 1342, 994 mAh/g。

为了研究添加剂甲苯对于电解质性能的影响,Choi 等人^[33]在 1 mol/L LiTf/TEGDME 电解液体系中加入体积分数从 2.5%~10% 不等的甲苯。结果表明,添加 5% 甲苯后可使电池首次放电比容量从添加前的 418 mAh/g 提高至 750 mAh/g,约为添加前的 1.8 倍。分析可知,添加甲苯一方面增大了电解液的离子迁

移率和电导率,从而使氧化还原电流变大;另一方面,该添加剂可在电极/电解液界面间形成一层稳定多孔的传导膜,有效抑制多硫化物的溶解,从而提高了活性物质的利用率.

硝酸锂作为锂硫电池电解质中的一种重要添加剂,近年来得到较多的关注^[34-37]. 针对添加硝酸锂对锂硫电池性能的研究表明,电解液中硝酸锂、溶剂、聚硫化锂与锂负极通过化学反应形成的是以 RCOOLi 和 Li_xNO_y 为主要成分并含Li, O, C, N, S等元素的无机钝化膜,此无机膜在一定程度上阻隔了电解液和金属锂的接触,在循环过程中可有效抑制聚硫离子与金属锂的副反应,防止金属锂转化为锂枝晶,提高了锂负极的稳定性,从而有效提高了锂硫电池的活性物质利用率和循环性能.

由添加硝酸锂前后的循环性能比较可知(如图2),采用添加剂的锂硫电池初始放电比容量可达1138.2 mAh/g, 50次循环后比容量仍保持为527 mAh/g,与未采用添加剂的锂硫电池相比,库仑效率高而稳定,初始容量和循环性能也得到了明显的提高. 与此同时,硝酸锂的浓度对锂硫电池性能也存在一定的影响. Liang等人^[36]向含0.5 mol/L的DOL/DME电解液中添加0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mol/L的 LiNO_3 , 测试锂在铜箔上的沉积和溶解的效率(EEF), 结果表明随着 LiNO_3 添加量的增大, EEF也不断提高. 当添加0.4 mol/L的 LiNO_3 后, EEF可达到90%以上. 应用添加0.4 mol/L的 LiNO_3 后的电解液, 锂硫电池的循环效率提升到95%以上.

但硝酸根的强氧化性会增加电池的不安全因素,

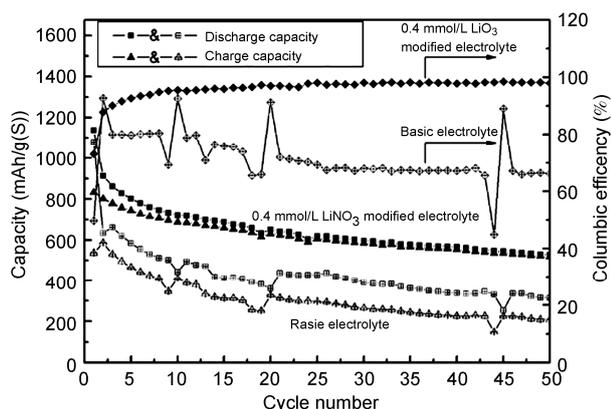


图2 采用硝酸锂作添加剂前后的锂硫电池比容量的循环性能和库仑效率曲线^[36]

Reprinted with permission from [36]. Copyright 2011 Elsevier

且含Li, O, C, N等元素的无机膜韧度不高,当锂负极表面的粗糙度达到一定程度时,该层无机膜会由于受力不均而产生碎裂. 因此, Xiong等人^[38]又采用了4% LiBOB作为锂硫电池电解液的添加剂,该盐在一定电位下发生还原分解可形成具有保护性的钝化界面膜,该界面膜完整致密、机械性能强且离子迁移阻抗较低,可进一步增加电解液与负极材料的相容性.

Lin等人^[39]报道了 P_2S_5 作为电解液添加剂的良好效果. 实验表明添加 P_2S_5 后的电池在0.1 C的倍率下充放电40周后,容量仍保持在900 mAh/g,库仑效率 $\geq 90\%$. 研究发现 P_2S_5 可以与硫化锂反应生成可溶的复合物,从而促进 Li_2S 的溶解,缓解由于 Li_2S 的沉积导致的容量损失;同时 P_2S_5 能在锂金属上形成钝化膜,阻止多硫化物与金属锂的直接接触,从而抑制飞梭效应.

3 离子液体电解质

离子液体由于其热稳定性好、电化学窗口宽和安全性高等优点被广泛关注^[40,41],在锂硫电池中一般被用作溶剂添加于传统的有机液态电解质或凝胶聚合物电解质中.

Kim等人^[42]在0.5 mol/L LiTFSI DME/DOL (8:2, 体积比)电解液中添加咪唑盐(如图3),发现咪唑大阳离子能提高多硫化物的反应活性并对锂金属表面有保护作用,100次循环后的比容量仍可达到600 mAh/g,同时电池的高倍率放电性能和低温下的循环性能也得到了相应的提高.

Yuan等人^[43]合成了N-甲基-N-丁基哌啶三氟甲基磺酰亚胺($\text{PP}_{14}\text{-TFSI}$)离子液体,该离子液体的电位窗口宽为5.2~-0.15 V,室温电导率为 2.2×10^{-3} S/cm,应用于锂硫电池体系研究发现,多硫化物在此离子液体中溶解度很小甚至不溶,因此能抑制多硫化物的溶解从而保持电极结构的完整性,其初始

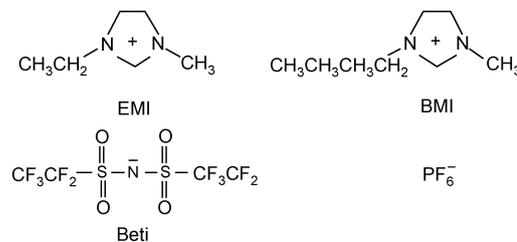


图3 3种咪唑盐的化学结构式^[42]

Reprinted with permission from [42]. Copyright 2005 Elsevier

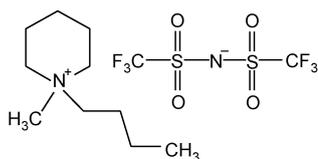


图4 PP14-TFSI 离子液体的结构示意图^[43]

Reprinted with permission from [43]. Copyright 2006 Elsevier

放电容量可达 1055 mAh/g, 活性物质硫的利用率为 63%, 经过 10 次循环后的利用率仍保持在 45%.

Shin 等人^[44]以 LiTFSI 为锂盐, 以离子液体 $\text{PYR}_{14}\text{LiSI}+\text{TEGDME}$ 为溶剂组成三元体系的电解质, 此电解质表现出了良好的低温和循环性能, 不仅电导率有了很大的提高, 而且还进一步改善了电池的安全性能.

4 聚合物电解质

对于锂硫二次电池而言, 由于负极是金属锂, 因此在充放电过程中, 锂离子在负极表面的不均匀性沉积产生的锂枝晶使锂硫电池存在较大的安全隐患. 聚合物电解质是由聚合物和盐类构成的一类新型的离子导体, 材料通常情况下为固态或凝胶态, 由于具有较好的化学惰性和锂离子传输性能, 可有效解决锂硫电池存在的安全隐患问题. 然而聚合物电解质只有在较高温度下才具有良好的离子电导率, 这一局限性也阻碍了其在锂硫电池中的实际应用.

聚合物电解质的研究起源于 1973 年, Fenton 等人^[45]发现聚醚碱金属聚合物有很高的离子导电性. 1997 年 Chu^[46]首次将 PEO-LiClO₄ 聚合物应用于锂硫电池, 但此电池的工作温度只能在 90℃ 以上才可表现出较好的电化学性能. 2000 年以来, Cairns 研究小组分别对锂硫电池用聚合物电解质 PEO^[47], PEGDME^[48] 的性能进行了系统研究, 之后大量的相关工作先后开展. 根据组成和特性的不同, 聚合物电解质可分为全固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、微孔聚合物电解质和复合聚合物电解质四类.

4.1 全固态聚合物电解质(ASPE)

全固态聚合物电解质由于不含溶剂, 突破了传统电解液的限制, 可有效地防止多硫化锂在电解质中的溶解; 此外, 全固态电解质不存在泄漏燃烧隐患, 安全性能较好. 基于以上优点, 全固态聚合物电解质在锂硫电池中的应用得到了越来越多的青睐.

但此类聚合物的室温电导率仍然偏低, 通常不足 10^{-5} S/cm, 需要的操作温度高, 因此还不足以满足实用化的要求.

Ryu 等人^[49]以硫炭复合材料作为正极, 90% PEO-10% LiTf(质量分数)作为固态电解质, 对 Li/PEO/S 电池的充放电性能进行了研究. 发现 Li/PEO/S 电池具有锂硫电池典型的 2 个放电平台, 并且拥有较高的放电容量(1068 mAh/g). 但容量衰减较快, 主要原因归咎于其正极材料的组成, 经过研究得出最优的正极材料比例为 70%S-20%C-10%PEO.

Hassoun 等人^[50]以 NCPE(PEOLiCF₃SO₃+10% ZrO₂+饱和 Li₂S)为固态电解质, 分别组成了 Li/NCPE/S-C (1:1, 质量分数)和 Li/NCPE/Li₂S-C 全固态电池, 在 70 和 90℃ 下, 库仑效率均接近于 100%, 活性物质的损失率几乎为零, 有效地避免了飞梭反应的发生. 此外, 添加剂 ZrO₂ 一方面可提高离子电导率; 另一方面可稳定电极/电解液界面, 有利于金属锂的缓慢沉积, 避免锂枝晶的形成. 而饱和 Li₂S 的添加可进一步防止中间产物多硫化锂的溶解. Liang 等人^[51]以硫-中孔炭球为正极, 以全固态 PEO₁₈Li (CF₃SO₂)₂N-10wt%SiO₂ 为电解液, 该电池体系可有效地抑制飞梭效应的发生, 电化学性能良好, 循环 25 周后比容量保持在 800 mAh/g 左右.

Zhou 等人^[52]将 Li₂S 和 Co 混合后采用脉冲激光沉淀法(PLD)制得 Li₂S 和 Co 的混合正极材料, 以金属锂作负极. 在 N₂ 气氛下, 采用磁控溅射的方法将掺氮的 Li₃PO₄(LiPON)溅射在 Co-Li₂S 正极上, 制成了 LiPON 固态电解质薄膜, 从而抑制了 Co-Li₂S 的溶解. 此全固态的锂硫二次电池, 首次放电比容量高达 1257 mAh/g, 第二次为 819 mAh/g, 循环 22 周后比容量仍保持在 550 mAh/g, 表现出较好的电化学性能.

虽然上述以线形 PEO 基锂盐固态聚合物电解质在一定程度上可以降低多硫化锂的溶解问题, 但其还面临两个关键问题: (1) 在高温下锂负极容易发生反应; (2) 低温下电解质电导率过低. 有研究表明, 在 PEO 中添加 Al₂O₃, SiO₂ 和 TiO₂ 陶瓷颗粒可以在一定程度上提高电解质的离子电导率, 降低电极与电解质的界面阻抗, 加速 PEO 无定形结构的形成, 从而可有效地解决上述存在问题.

Jeong 等人^[53]通过球磨将 10wt% 的陶瓷颗粒 Al₂O₃ 添加到固体电解质 (PEO)₆LiBF₄ 中, 组装得到 Li/(PEO)₆LiBF₄/S-C 固态电池, 其首次放电容量高达

1670 mAh/g, 活性物质的利用率接近 100%. Shin 等人^[54]通过球磨将($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n=1, 2$)作为陶瓷添加剂加入到固体电解质(PEO)₁₀LiTf 中, 研究发现氧化钛纳米颗粒的加入使(PEO)₁₀LiTf 固体电解质的离子电导率增加了一个数量级, 同时提高了低温下离子的导电性能, 改善了固体电解质的表面稳定性. 90℃下, Li/CPEs/50%S 在 100 mAh/g 的电流密度下首次放电容量达 1400~1600 mAh/g.

4.2 凝胶聚合物电解质(GSPE)

凝胶型聚合物电解质是向以电解质锂盐、溶剂和聚合物母体(或单体)形成的溶液中加入极性有机增塑剂(如 EC, DMC 等), 再以某种方式成膜制成的一类电解质. 聚合物基体主要起到支撑骨架的作用, 由于其高分子网络吸附有大量的电解液, 离子传输主要发生在液体相中, 该电解质的离子电导率比全固态聚合物电解质高两个数量级以上, 并有类似于液态电解质的导电机理, 使其同时具有液态电解质中隔膜和离子导体的双重功能. GSPE 主要分为物理交联型和化学交联型两种, 物理交联型一般是线型聚合物分子与锂盐、溶剂通过聚合物物理交联点作用形成的网络凝胶膜; 化学交联型, 是先有机液体中添加聚合物单体和引发剂, 然后通过加热和光辐射引发单体聚合, 从而形成一种以化学键相互作用的网络结构薄膜, 这是真正意义上的 GSPE, 而在锂硫电池中研究最为详尽, 应用最为普遍的是 PVDF 基和 PEO 基 GSPE.

Hassoun 等人^[55]将 Li_2S 和 Super P 球磨混合后, 与黏结剂经过热压处理作为正极材料, 采用 Sn/C (1:1)作为负极, 将含 1 mol/L LiPF_6 和饱和多硫化锂的 EC/DMC(1:1, 体积比)电解质浸入 PEO/LiTf 聚合物骨架基质中, 并添加 ZrO_2 陶瓷颗粒形成 GSPE, 并组装成 Sn-C/GSPE/ Li_2S -C 电池. 其中, ZrO_2 陶瓷颗粒的添加有助于提高电池的电化学性能, 并增加持液率.

一方面, GSPE 膜可作为物理屏障阻碍电解液和电极材料的直接接触, 从而可有效抑制中间产物在电解液中的溶解; 另一方面, GSPE 内含有饱和多硫化锂, 可以从化学的角度有效地降低多硫化锂在电解液中的溶解; 电池的高平台放电电压可达 3.5 V, 室温时在电流密度 C/20 下首次放电比容量可达 1200 mAh/g, 循环 35 周后容量仍保持在 800 mAh/g 左右.

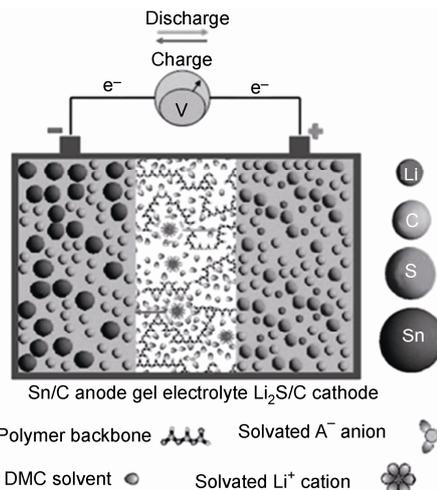


图5 Sn/C/GSPE/ Li_2S /C 固态电池示意图^[55]
Reprinted with permission from [55]. Copyright 2010 Wiley

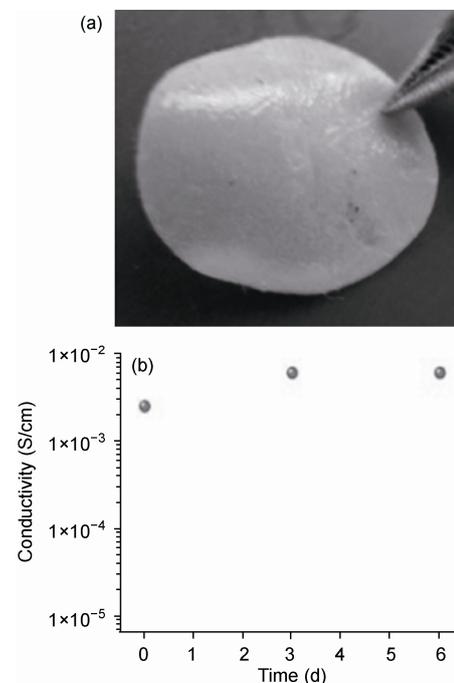


图6 凝胶聚合物电解质(GSPE)的形貌(a)和室温电导率随时间变化示意图(b)^[55]

Reprinted with permission from [55]. Copyright 2010 Wiley

因此, GSPE 的应用, 在一定程度上提高了活性物质的利用率, 缓解了电池容量的衰减.

4.3 微孔聚合物电解质(MPE)

微孔聚合物电介质实质上是凝胶电解质的一种特例, 是将液态电解质引入到聚合物本体微孔结构

膜中形成的一类电解质, 锂盐和增塑剂可以存在于聚合物本体的微孔结构中, 从而拥有较好的电化学和机械性能。

以 Bellcore 技术制备的 PVDF-HFP 电解质是 MPE 的典型代表, 已经在锂硫电池中得到了实际的应用. Shin 等人^[56]以 PVDF-HFP 为聚合物基底, 分别以 TEGDME-LiX(LiTf, LiBF₄, LiPF₆)为增塑剂, 组成了 PVDF-HFP MPE, 并组装得到 Li/PVDF-HFP/S 电池, 研究表明所有以 PVDF-HFP MPE 组成的电池均表现出较好的电化学性能, 室温电导率在 10⁻⁴ S/cm 以上, 首次放电容量均可达到 1100 mAh/g 以上; 特别是以 LiPF₆ 为锂盐, 球磨 12 h 得到的样品性能最优, 室温下电导率为 4.99×10⁻⁴ S/cm, 首次放电容量可达 1500 mAh/g. Choi 等人^[57]详述了 MPE 的优点, 并以 PVDF-HFP 为基底用倒相法将 LiPF₆/TEGDME/EC(1:1)加入到 PVDF-HFP 微孔膜中制备了高电导率的聚合物电解质, 室温下电导率可达 1.5×10⁻³ S/cm, 首次放电容量为 900 mAh/g.

但 MPE 也存在一些固有缺陷, MPE 是电解质液相与聚合物骨架支撑相的两相分离结构, 相互作用小, 当外界发生温度等变化时, 电解质容易从聚合物微孔中渗析出来, 一方面造成了电池的不稳定性, 另一方面也极大地威胁到了电池的安全性能。

4.4 复合聚合物电解质(CGPE)

复合聚合物电解质主要是由两种或两种以上聚合物为基底, 通过共混、增塑以及与无机物复合形成的一类电解质. 复合聚合物电解质融合了众多聚合物的优点, 不仅具有较高的室温离子电导率, 其机械强度和成膜性能也均表现良好。

Ryu 等人^[58]以 PVDF/PEO 为聚合物基底、LiTf 为锂盐, TEGDME 为增塑剂组成 PVDF-PEO 基 CGPE, 并组装成了 60%S-25%C-15%PEO/PVDF/Li 电池, 首次放电容量可高达 1268 mAh/g, 接近于理论容量的 78%。

马萍等人^[59]通过溶液浇注和电解液吸收的方法, 制备了 $n(\text{PEO}):n(\text{PVDF})=0.5$ 的 PVDF-PEO 共混型凝胶聚合物电解质膜. 此电解质同时兼顾了高电导率和较好的机械性能, 弥补了 PEO 易于结晶而导致电解质室温电导率偏低的不足, 同时依靠 PVDF 的加入形成坚固的聚合物膜骨架, 确保了该膜具有良好的机械加工性. 此外, PEO 有助于与锂盐形成稳定的络

合物, 也有助于提高电导率. 该膜在室温下的电导率最高可达 7.03×10⁻³ S/cm, 吸液率达 76.1%, 电化学稳定窗口达 4.1 V. Rao 等人^[60]制备了 PAN/PMMA 聚合物基体的 1 mol/L LiTFSI/PPR₁₄TFSI-PEGDME (1:1)复合凝胶聚合物电解质, 该电解质可有效地抑制多硫化锂的溶解, 从而显著提高了电池的循环和稳定性, 循环 50 周后, 容量仍可达 760 mAh/g.

此外, 将惰性陶瓷纳米颗粒添加到聚合物本体中, 在提高聚合物电解质机械强度的同时, 可显著提高其低温离子电导率. 这主要与聚合物的导电机理有关, 聚合物电解质主要通过聚合物链段的运动导致 Li⁺的“络合-解离-再络合”过程的反复进行实现导电. PEO 的氧化乙烯链段能够与 Li⁺络合, 实现对锂盐的溶解, 在玻璃化转化温(60℃)以上时, PEO 呈无定形态, 分子链柔性好, 链段运动快, 具有较高的离子电导率(10⁻⁴ S/cm), 是作为无机复合聚合物的聚合物基底的最理想之选. 将 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的纳米颗粒分散到 PEO-LiClO₄ 中可使 PEO 在低温下就能呈现出无定型态, 可显著提高其室温离子电导率(10⁻⁴ S/cm 50℃, 10⁻⁵ S/cm 30℃)^[61,62].

5 玻璃陶瓷电解质

早在 1980 年就发现了锂离子导电硫化物玻璃, 如 Li₂S-GeS₂, Li₂S-P₂S₅, Li₂S-B₂S₃, Li₂S-SiS₂ 等体系在室温下的电导率高达 10⁻⁴ S/cm^[63-66]. 上述体系中, Li₂S-SiS₂ 表现出最优的电化学性能和热稳定性, 具有最高的电导率和玻璃转化温度, 且制备简单, 无需真空封装. 因此 Li₂S-SiS₂ 基硫化玻璃成为面向锂硫电池应用的最具潜力的固态电解质^[67-70]. 此外, Kamaya 等人^[71]报道了一种具有三维框架结构的锂离子导体 Li₁₀GeP₂S₂, 其室温锂离子电导率高达 12 mS/cm, 这是目前固体电解质中所取得的最高电导率, 甚至超过了一些有机电解液, 表现出良好的应用前景。

Machida 等人^[72]将质量比为 54:42.8:3.2 的硫、铜、乙炔黑高能球磨混合后的材料为正极, 60Li₂S-40SiS₂(摩尔分数)为电解质组装全固态薄膜锂硫电池. 首次放电容量达 980 mAh/g, 并表现出优良的循环稳定性. Hayashi 等人^[73]也通过高能球磨 S-Cu 制备了正极复合材料, 以 80Li₂S-20P₂S₅(摩尔分数)玻璃陶瓷为电解质, 组装了 Li-In/ Li₂S-P₂S₅/S-Cu 全固态锂硫电池. 该电池循环 20 周后容量仍保持为 650 mAh/g. 与之相似的, Nagao 等人^[74]以硫-炭复合材料作为正

极,以 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 玻璃陶瓷为电解质组装成全固态电解质,该电解质可使活性物质硫以无定形的状态存在,在电流密度为 1.3 mA/cm^2 下初始放电容量为 850 mAh/g ,循环 200 周后容量仍保持在 333 mAh/g ,表现出了较好的电化学性能.

6 结论与展望

目前对于锂硫电池正极材料的研究已日趋成熟,但关于电解质的优化匹配还亟待开展深入的研究工作.特别是正极活性物质在电解质中的溶解、电极材料与电解液间电化学兼容性的改善等成为制约锂硫电池发展的关键性问题.只有选择合适的电解质,并满足与电极材料的相容性要求,才能有效提高锂硫电池的综合性能.因此,开发面向高容量、高功率、宽温度适应特性和高安全性锂硫电池需求的新型电解质材料,提高电解质与电极、隔膜等材料的电化学

兼容性已成为未来工作的重点.

纵观锂硫电池电解质的发展,就目前而言,有机液态电解质由于其制备简单、来源广泛且性能优越,在未来仍是锂硫二次电池用电解质材料的首选.但其溶剂也已突破了传统纯醚类的限制,而是通过添加 LiNO_3 、甲苯等不同的功能添加剂来改善其整体性能.全固态电解质和玻璃陶瓷电解质由于其室温电导率较低,需要的操作温度高,目前在锂硫电池中的应用受到了一定的限制,仍需进一步的研究开发.展望未来,复合聚合物电解质尤其以 PEO-PVDF 为基体的 CGPE ,由于其结合了众多电解质的优点,弥补了有机液态电解质的高溶解性和不安全性,同时有效避免了全固态电解质的室温低电导率的问题,不仅具有良好的室温离子电导率,而且具有良好的成膜性能和机械加工性能.所以,复合聚合物电解质是目前最具潜力的锂硫电池用新型电解质材料.

参考文献

- 1 吴锋. 绿色二次电池: 新体系与研究方法. 北京: 科学出版社, 2009. 74-75
- 2 王军, 解晶莹, 王九林. 化学电源测试原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 2006. 64-65
- 3 Diao Y, Xie K, Xiong S Z, et al. Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of Li-S Battery. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A421-A425
- 4 Kumaresan K, Mikhaylik Y, White R E. A mathematical model for a lithium-sulfur cell. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A576-A582
- 5 Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Rechargeable lithium sulfur battery I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A796-A799
- 6 Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Rechargeable lithium sulfur battery II. Rate capability and cycle characteristics. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A800-A805
- 7 Peled E, Gorenshtein A, Segal M, et al. Rechargeable lithium-sulfur battery. *J Power Sources*, 1989, 26: 269-271
- 8 Gao J, Lowe M A, Kiya Y, et al. Effects of liquid electrolytes on the charge discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: Electrochemical and *in-situ* X-ray absorption spectroscopic studies. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 25132-25137
- 9 Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 1330-1335
- 10 Ji X L, Nazar L F. Advances in Li-S batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9821-9826
- 11 Rauh R D, Shuker F S, Marston J M, et al. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39: 1761-1766
- 12 Tobishima S I, Yamamoto H, Matsuda M. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochim Acta*, 1997, 42: 1019-1029
- 13 Peled E, Sternberg Y, Gorenshtein A, et al. Electrolytes based-sulfur battery: Evaluation of dioxolane-lithium. *Electrochem Soc*, 1989, 136: 1621-1625
- 14 Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. A composite of sulfur and polypyrrole-multi walled carbon combinatorial nanotube as cathode for Li/S battery. *J Power Sources*, 2012, 206: 409-413
- 15 Wang W K, Wang Y, Huang Y Q, et al. The electrochemical performance of lithium-sulfur batteries with LiClO_4 DOL/DME electrolyte. *J Appl Electrochem*, 2010, 40: 321-325
- 16 Wang L, He X M, Li J J, et al. Charge/discharge characteristics of sulfurized polyacrylonitrile composite with different sulfur content in carbonate based electrolyte for lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2012, 72: 114-119
- 17 Wang D W, Zhou G M, Li F, et al. A microporous-mesoporous carbon with graphitic structure for a high-rate stable sulfur cathode in carbonate solvent-based Li-S batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8703-8710

- 18 Mikhaylik Y V. Electrolytes for lithium sulfur cells. US Patent, US 7354680, 2008-4-8
- 19 Wu F, Chen J Z, Li L, et al. Improvement of rate and cycle performance by rapid polyaniline coating of a MWCNT/sulfur cathode. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 24411–24417
- 20 Wu F, Wu S X, Chen R J, et al. Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chin Chem Lett*, 2009, 20: 1255–1258
- 21 苑克国, 王安邦, 余仲宝, 等. 1,3-二氧戊环基 LiCF₃SO₃ 电解液对锂硫电池正极材料单质硫的电化学性能影响. *高等化学学报*, 2006, 2: 1738–1741
- 22 苑克国, 王安邦, 王维坤, 等. 正极材料单质硫在 LiCF₃SO₃/DOL+DME 电解液中的放电性能. *电池*, 2007, 37: 168–170
- 23 Wu F, Chen J Z, Chen R J, et al. Sulfur/polythiophene with a core/shell structure: Synthesis and electrochemical properties of the cathode for rechargeable lithium batteries. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 6057–6063
- 24 Wu F, Chen J Z, Li L, et al. Polyethylene-glycol-doped polypyrrole increases the rate performance of the cathode in lithium-sulfur batteries. *Chem Sus Chem*, 2013, 6: 1438–1444
- 25 Wu F, Wu S X, Chen R J, et al. Sulfur-polythiophene composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2010, 13: A29
- 26 Chen R J, Zhao T, Lu J, et al. Graphene-based three-dimensional hierarchical sandwich-type architecture for high-performance Li/S Batteries. *Nano Lett*, 2013, 13: 4642–4649
- 27 Kim S, Jung Y J, Lim H S. The effect of solvent component on the discharge performance of lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 889–892
- 28 廖红英, 程宝英, 郝志强. 锂离子电池电解液. *产业论坛*, 2003, 118: 34–37
- 29 Kim H Y, Jeong C S, Kim Y T. Shuttle inhibitor effect of lithium perchlorate as an electrolyte salt for lithium-sulfur batteries. *J Appl Electrochem*, 2012, 42: 75–79
- 30 Kim H S, Jeong C S. Electrochemical properties of binary electrolytes for lithium-sulfur batteries. *Bull Korean Chem Soc*, 2011, 32: 3682–3686
- 31 余仲宝, 王维坤, 王安邦, 等. 电解液对硫电极电化学性能的影响. *电池*, 2006, 36: 3–4
- 32 Ryu H S, Ahn H J, Kim K W, et al. Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature. *J Power Sources*, 2006, 163: 201–206
- 33 Choi J W, Cheruvally G, Kima D S, et al. Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *J Power Sources*, 2008, 183: 441–445
- 34 Elazari R, Salitra G, Garsuch A, et al. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries. *Adv Mater*, 2011, 23: 5641–5644
- 35 熊仕昭, 谢凯, 洪晓斌. 硝酸锂作添加剂对锂硫电池电化学性能的影响. *高等学校化学学报*, 2011, 32: 2645–2649
- 36 Liang X, Wen Z Y, Liu Y W, et al. Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO₃-modified electrolyte. *J Power Sources*, 2011, 196: 9839–9843
- 37 Zhang S S. Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochim Acta*, 2012, 70: 344–348
- 38 Xiong S Z, Xie K, Hong X B, et al. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium-sulfur batteries. *Ionics*, 2012, 18: 249–254
- 39 Lin Z, Liu Z C, Fu W J, et al. Phosphorous pentasulfide as a novel additive for high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 23: 1064–1069
- 40 Chen R J, Wu F, Xu B, et al. Binary complex electrolytes based on LiX [X=N(SO₂CF₃)₂⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻]-acetamide for electric double layer capacitors. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A703–A708
- 41 Wu F, Tan G Q, Chen R J, et al. Novel solid-state Li/LiFePO₄ battery configuration with a ternary nanocomposite electrolyte for practical applications. *Adv Mater*, 2011, 23: 5081–5085
- 42 Kim S, Jung Y, Park S J. Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium-sulfur cells containing organic solvent electrolytes. *J Power Sources*, 2005, 152: 272–277
- 43 Yuan L X, Feng J K, Ai X P, et al. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 610–614
- 44 Shin H, Cairns E J. Characterization of *N*-methyl-*N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-LiTFSI-Tetra(ethyleneglycol) dimethyl ether mixtures as a Li metal cell electrolyte. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A368–A373
- 45 Fenton D E, Parkel J M, Wright P V. Complexes of alkaline metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 1973, 14: 589
- 46 Chu M Y. Rechargeable positive electrodes. US Patent, US 5686201, 1997-11-11
- 47 Marmorstein D, Yu T H, Striebel K A, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *J Power Sources*, 2000, 89: 219–226

- 48 Shim J, Striebel K A, Cairns E J. The lithium/sulfur rechargeable cell effects of electrode composition and solvent on cell performance. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1321–A1325
- 49 Ryu H S, Park C W, Shin W C, et al. Discharge-charge property of lithium/PEO/sulfur battery with high sulfur content. *J Mater Sci Forum*, 2005, 486-487: 634–637
- 50 Hassoun J, Scrosati B. Moving to a solid-state configuration: A valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 5198–5201
- 51 Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. Highly dispersed sulfur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 3655–3658
- 52 Zhou Y N, Wu C L, Zhang H, et al. Electrochemical reactivity of Co-Li₂S nanocomposite for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3130–3136
- 53 Jeong S S, Lim Y, Choi Y J, et al. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions. *J Power Sources*, 2007, 174: 745–750
- 54 Shin J H, Kim K W, Ahn H J, et al. Electrochemical properties and interfacial stability of (PEO)₁₀LiCF₃SO₃-Ti_nO_{2n-1} composite polymer electrolytes for lithium/sulfur battery. *Mat Sci Engin B*, 2002, 95: 148–156
- 55 Hassoun J, Scrosati B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2371–2374
- 56 Shin J H, Jung S S, Kim K W, et al. Preparation and characterization of plasticized polymer electrolytes based on the PVdF-HFP copolymer for lithium/sulfur battery. *J Mater Soc*, 2002, 13: 727–733
- 57 Choi J W, Kim J H, Cheruvally G, et al. Microporous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer electrolytes for lithium/sulfur cells. *Ind Eng Chem*, 2006, 12: 939
- 58 Ryu H S, Ahn H J, Kim K W, et al. Discharge process of Li/PVdF/S cells at room temperature. *J Power Sources*, 2006, 153: 360–364
- 59 马萍, 徐宇虹, 张宝宏, 等. Li/S 电池凝胶聚合物电解质的研究. *电池*, 2006, 36: 426–428
- 60 Rao M M, Gen X Y, Li X P, et al. Lithium-sulfur cell with combining carbon nanofibers-sulfur cathode and gel polymer electrolyte. *J Power Sources*, 2012, 212: 179–185
- 61 Croce F, Appetecchi G B, Persi L, et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 1998, 394: 456–458
- 62 Croce F, Curini R, Martinelli A, et al. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *J Phys Chem B*, 1999, 48: 10632–10638
- 63 Ribes M, Barrau B, Souquet J L. Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in NaS₂ XS₂ (X Si; Ge), NaS₂ P₂S₅ and Li₂S GeS₂ systems. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 38-39: 271–276
- 64 Mercier R, Malugani J P, Fahys B, et al. Superionic conduction in Li₂S-P₂S₅-LiI-glasses. *Solid State Ionics*, 1981, 5: 663–666
- 65 Wada H, Menetrier M, Levasseur A, et al. Preparation and ionic conductivity of new B₂S₃-Li₂S-LiI glasses. *Mat Res Bull*, 1983, 18: 189–193
- 66 Pradel A, Ribes M. Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching. *Solid State Ionics*, 1986, 18/19: 351–355
- 67 Kondo S, Takada K, Yamamura Y. New lithium ion conductors based on Li₂S-SiS₂ system. *Solid State Ionics*, 1992, 53-56: 1183–1186
- 68 Tatsumisago M, Hirai K, Minami T, et al. Superionic conduction in rapidly quenched Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄ glasses. *J Ceram Soc Jpn*, 1993, 101: 1315–1317
- 69 Tatsumisago M, Hirai K, Hirata T, et al. Structure and properties of lithium ion conducting oxysulfide glasses prepared by rapid quenching. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 487–490
- 70 Hayashi A, Tatsumisago M, Minami T. Electrochemical properties for the lithium ion conductive (100-x)(0.6Li₂S·0.4SiS₂):xLi₄SiO₄ oxysulfide glasses. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 3472–3475
- 71 Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor. *Nat Mater*, 2011, 10: 682–686
- 72 Machida N, Kobayashi K, Nishikawa Y, et al. Electrochemical properties of sulfur as cathode materials in a solid-state lithium battery with inorganic solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 2004, 175: 247–250
- 73 Hayashi A, Ohtomo T, Mizuno F, et al. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochem Commun*, 2003, 5: 701–705
- 74 Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M. Sulfur-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li₂S-P₂S₅ solid electrolyte. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 6055–6059

Electrolyte materials for high energy density lithium-sulfur secondary battery

CHEN RenJie^{1,2}, LIU Zhen¹, LI Li^{1,2} & WU Feng^{1,2}

¹ Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081, China

Rechargeable Li-S secondary batteries have received ever-increasing attention recently due to their high theoretical specific energy density, wide material sources, low cost and being environmental friendly. Thus, the Li-S battery is becoming the most promising candidate for energy storage devices. But the current research shows that the polysulfides formed as intermediates during the discharge process can dissolve easily into the electrolyte, which will result in shuttle phenomenon. On the one hand, the high solubility of polysulfides leads to the loss of active material; on the other hand, the shuttle mechanism results in reduced columbic efficiency and poor cycle ability. So suppressing the polysulfides dissolution along with inhibiting the occurrence of shuttle phenomenon can effectively improve the whole performance of lithium sulfur battery. In this paper, the electrolytes used effectively in Li-S batteries are reviewed in detail including the organic liquid electrolytes, ionic liquids electrolytes, solid-state electrolytes, gel-like electrolytes, microporous polymer electrolytes, composite-solid polymer electrolytes along with the glass-ceramic electrolytes. Furthermore, the possible development prospects are also discussed.

lithium-sulfur secondary battery, electrolyte, polysulfide, shuttle mechanism

doi: 10.1360/972013-661