

# 锂硫电池隔膜研究进展

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/etd.v2i3.3869

**[摘要]** 本文主要介绍了锂硫电池隔膜的研究进展。分别介绍了碳材料修饰隔膜,高分子材料修饰隔膜以及无机官能团修饰隔膜等方法,并分析了其作用。通过对隔膜的修饰,锂硫电池的“穿梭效应”得到了改善,隔膜的修饰同时有助于对金属锂负极的保护,从而使锂硫电池的比容量和循环性能得到提升,同时有助于减少锂枝晶的生成。

**[关键词]** 锂硫电池; 隔膜; 修饰

**中图分类号:** TU-0 **文献标识码:** A

## Progress of Separator for 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]** This paper mainly introduces the research progress of lithium sulfur battery separator. The methods of carbon modified membrane, polymer modified membrane and inorganic functional group modified membrane were introduced, and their functions were analyzed. Through the modification of the separator, the "shuttle effect" of lithium sulfur battery is suppressed. The modification of the separator also helps to protect the metal lithium anode, and improves the specific capacity and cycle performance of lithium sulfur battery, and reduces the generation of lithium dendrites.

**[Key Words]** Lithium sulfur battery; Separator; Modification

### 引言

锂硫电池是由单质硫作为正极,金属锂作为负极所组成的电池。由于单质硫本身的绝缘性,通常采用导电框架,将金属硫负载在导电碳框架或者金属氧化物框架上。锂硫电池具有比容量高的优点,其理论比容量可达1675 mAh/g。然而,由于放点产物多硫化物在有机电解液中的溶解性,使得锂硫电池具有穿梭效应,同时多硫化物可与金属锂发生反应,造成锂枝晶的生成,降低锂硫电池反应过程中的比容量和循环稳定性。<sup>[1]</sup>因此,科研人员使用很多办法去解决上述问题,如正极,负极的改进等。其中对锂硫电池的隔膜进行修饰也是一种有效解决上述问题的方法。

### 1 锂硫电池的隔膜修饰

锂硫电池的隔膜修饰可通过碳材料修饰来实现。碳材料具有良好的导电性和热稳定性,因此可以被用在隔膜修饰

中。可以被应用的碳材料的种类有:碳纳米管,碳纳米线,石墨烯,炭黑等。Zhou等人<sup>[2]</sup>使用剥离的石墨烯负载隔膜用于锂硫电池。由于石墨烯被剥离,因此电池的阻抗被大大减少,并且该石墨烯涂层可以将正极放电过程产生的多硫化物限定住,阻止其向金属锂负极的扩散,大大提高了活性物质的利用率,因此该电池展现出了良好的电化学性能。Balach等人<sup>[3]</sup>使用一种直接的涂覆方式,即使用质量较轻的导电介孔碳层来对隔膜进行修饰。该导电介孔碳涂层首先可作为正极的集流体,增加了正极的导电性,其次可以作为物理隔离层,阻止了多硫化物向金属锂负极的扩散,并且该涂层还可以缓解由于硫向硫化锂转变所导致的正极的体积膨胀。电池表现出良好的电化学性能,在0.2C下初次放点比容量为1378mAh/g,0.5C循环500圈后,平均每周

的衰减仅为0.081%。Yang等人<sup>[4]</sup>使用碳纳米纤维修饰隔膜(图1),碳纳米纤维质量轻,且不仅充当了集流体的作用,并且阻碍了多硫化物的扩散,由于快速的电子导电性能,较大的比表面积和N掺杂提升了多硫化物的物理和化学吸附,纯硫正极加上碳纳米纤维修饰的隔膜,使电池在0.2C下初始比容量达到1430mAh/g,0.5C下每周容量衰减仅为0.08%。

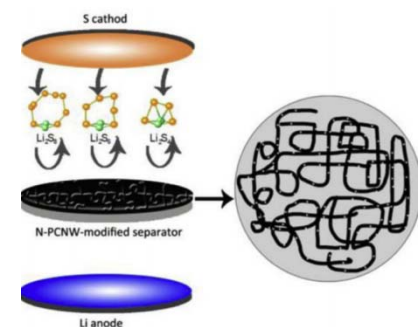


图1 碳纳米纤维修饰隔膜示意图

高分子聚合物也可以用于锂硫电池的隔膜修饰。导电聚合物通常为大孔,介孔或者微孔结构,具有质量轻等优点,同时经常会掺杂一些O,N,S等元素。Zhang等人<sup>[5]</sup>在锂硫电池的隔膜上涂覆了Nafion,用于对锂硫电池的性能进行改进。Nafion作为一种离子选择性膜,可以允许正极带电离子的通过,即Li<sup>+</sup>的通过,同时阻碍了带负电的离子的通过,即多硫离子的通过。因此Nafion膜的涂覆使多硫化物的扩散受到限制,这可以提高电池的充电效率,提高电池的循环稳定性。

PAN由于C-N官能团与电解液中Li<sup>+</sup>的双极性作用,因此具有良好的电化学性能。而由于高分子材料自身的粘弹性,PAN可以减弱锂枝晶的生成。Zhu等人<sup>[6]</sup>制备了多孔结构的PAN/GO纳米棒用做锂硫电池的隔膜。隔膜具有较发达的孔结构,且结构中的C-N和多硫化物之间具有相互作用力,这些特征使得隔膜具有优异的电化学湿度,高离子导电性,较快的离子传输性能。隔膜同时提升了电池中的活性物质利用率,提升了电池的循环稳定性。

PEG材料具有超亲水性,无毒性以及易溶于水。Wang等人<sup>[7]</sup>使用PEG材料涂覆于常规的隔膜上。被PEG修饰后的隔膜可以通过将隔膜表面从超疏水变成超亲水,

从而增加隔膜中电解液的吸收。与此同时,隔膜的超亲水表面可以帮助减少锂硫电池的电化学阻抗。PEG涂层具有良好的电子导电性,并且通过碳和多硫化物之间的相互作用减弱了多硫化物的扩散,因此PEG涂层能够提高锂硫电池的比容量和循环稳定性。

PAA同样是一种超亲水材料,并具有合适的离子官能团。Zhang等人制备了PAA凝胶膜,用于阻碍多硫化物的扩散。当加入电解液时,多孔PAA膜变成了凝胶状,通过COOH基团与PAA之间形成的氢键,能够有效阻止多硫化物的扩散。通过溶剂的组分和蒸发,能够有效地控制PAA膜的破碎和孔径。PAA膜的使用有效提升了电池的循环稳定性和比容量。Li等人在PVDF基凝胶电解液薄膜中添加六元环三偏磷酸钠,六元环三偏磷酸钠具有很强的电负性和抗静电性能。这种新的凝胶高分子电解液具有优异的离子导电性,有效抑制了“穿梭效应”的发生。

## 2 结论

锂硫电池由于比容量高,硫正极原料廉价易得等优点被人们广泛研究,同时又由于多硫化物的“穿梭效应”,金属锂负极的枝晶问题等等,使其实际应用受到了阻碍。本文介绍了隔膜修饰的办法,通过使用碳材料,高分子材料等对隔

膜表面进行修饰,减少穿梭效应的发生,从而有效地改善了锂硫电池的比容量和循环稳定性。

## [参考文献]

- [1] Z. W. Seh, Y. M. Sun, Q. F. Zhang, Y. Cui, Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 5605–5634.
- [2] G. M. Zhou, S. F. Pei, L. Li, D. W. Wang, S. G. Wang, K. Huang, L. C. Yin, F. Li, H. M. Cheng, Adv. Mater. 2014, 26, 625–631.
- [3] Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, L. Giebeler, Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 5285–5291.
- [4] Y. Zhou, Q. C. Liao, J. J. Tang, T. Bai, F. Chen, J. Yang, J. Electroanal. Chem. 2016, 768, 55–61.
- [5] J. Q. Huang, Q. Zhang, H. J. Peng, X. Y. Liu, W. Z. Qian, F. Wei, Energy Environ. Sci. 2014, 7, 347.
- [6] J. D. Zhu, C. Chen, Y. Lu, J. Zang, M. J. Jiang, D. Kim, X. W. Zhang, Carbon, 2016, 101, 272–280.
- [7] G. C. Wang, Y. Q. Lai, Z. A. Zhang, J. Li, Z. Y. Zhang, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 7139.

## 作者简介:

苏春阳(1989--),男,汉族,河北秦皇岛人,本科,工程师,从事电池与芯片开发。