

中国科学家发现锂硫电池中的多硫化锂阳离子

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19589.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科学家发现锂硫电池中的多硫化锂阳离子。2022年8月11日，清华大学化学工程系的张强教授和北京理工大学前沿交叉科学研究院李博权副研究员团队在Chem上发表了题为Cationic lithium polysulfides in lithium – sulfur batteries的研究论文，对锂硫电池中多硫化锂的存在形式与反应行为进行了系统研究。

张强教授、李博权副研究员为论文通讯作者；清华大学宋韞玮、沈亮为论文共同第一作者。

锂硫电池因其 2600 Wh kg^{-1} 的超高理论能量密度以及硫正极低成本、环境友好等特点而被认为是极具前景的下一代电化学储能体系之一。多硫化锂 (Li_2S_n) 是锂硫电池反应的重要中间体，其反应行为直接决定着锂硫电池的实际性能。然而，目前多硫化锂在电解液中的真实存在形式，包括其带电性和解离/缔合行为，仍然缺乏明确的实验证据加以指认。传统观点认为，多硫化锂类似常见的锂盐在电解液中充分解离，主要以多硫阴离子 (S_n^{2-}) 形式存在。在锂硫电池的研究进程中，这一认识指导了正极材料设计、电解液调控和锂负极保护等诸多策略。

近日，清华大学化学工程系的张强教授和北京理工大学前沿交叉科学研究院李博权副研究员团队对锂硫电池中多硫化锂的存在形式与反应行为进行了系统研究。该研究首次指认了锂硫电池中的多硫化锂以阳离子的形式存在。动力学测试进一步表明，多硫阳离子的形成不利于电池性能。因此，降低锂盐浓度以抑制多硫阳离子的形成可以有效降低正极极化并抑制负极副反应，指导构筑了高能量密度的锂硫软包电池。该工作揭示了多硫化锂在锂硫电池中的真实存在形式和反应行为，更新了对锂硫化学的基本认识，对高性能锂硫电池的电解液和电极材料的理性设计具有重要的指导意义。

1. 多硫化锂阳离子的指认

电喷雾离子质谱 (ESI-MS) 显示，在 Li_2S_6 溶液中加入额外的锂盐 (LiTFSI) 后，质谱给出了显著而明确的多硫化锂阳离子 Li_3S_6^+ 的特征峰。此外，变温 ^7Li NMR $t_1\rho$ 弛豫时间测试表明，加入的额外 Li^+ 倾向于与 Li_2S_6 结合，从而展现出特征的配位环境。相应地，紫外 – 可见光谱表明，这种相互作用显著改变了多硫链的电子结构。这些实验结果有效地证明了在添加锂盐的电解液中， Li_2S_6 具有缔合游离 Li^+ 生成 Li_3S_6^+ 阳离子的倾向。

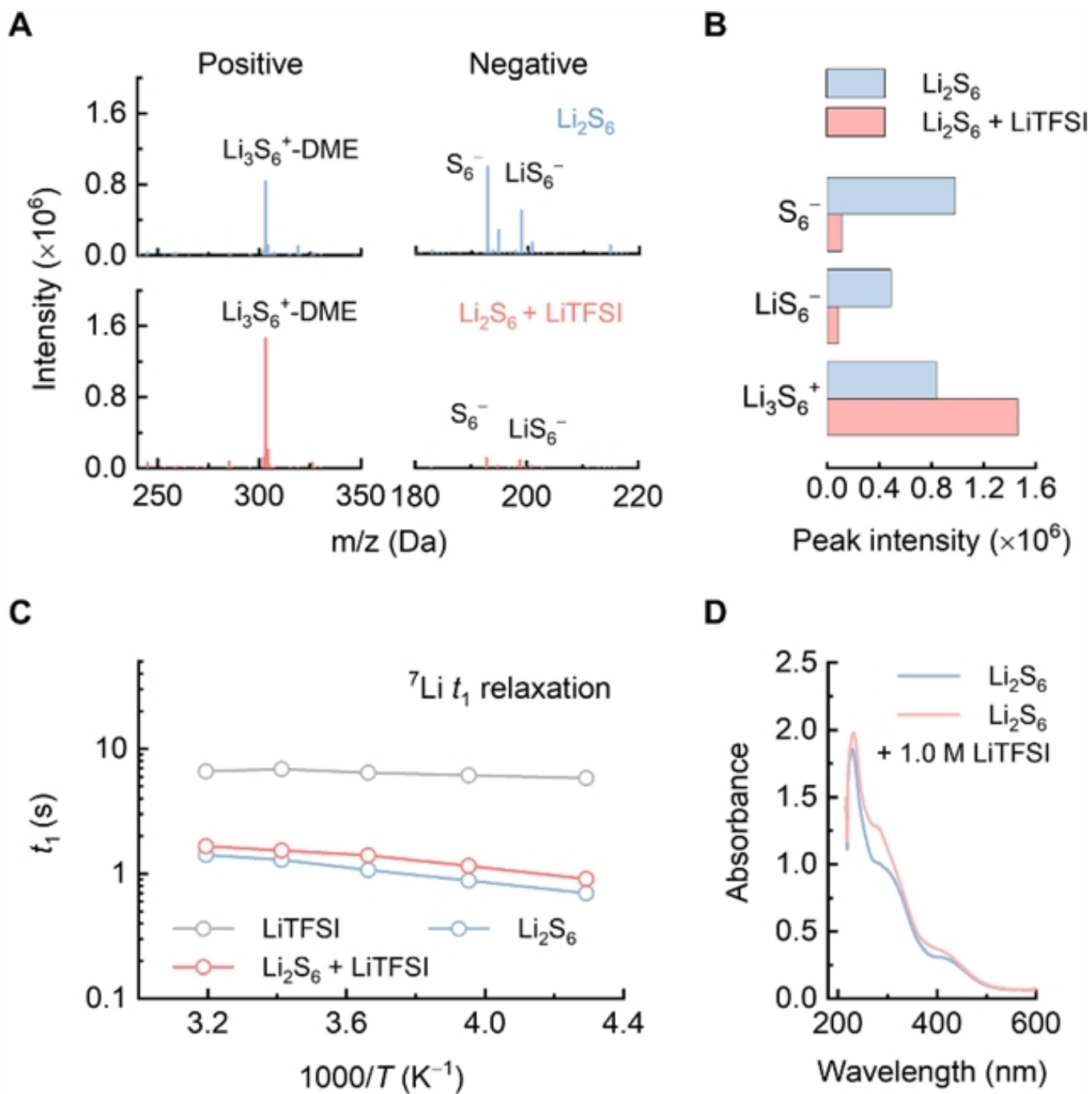


图1：电解液中多硫化锂阳离子的指认。

进一步地，生成 Li_3S_6^+ 阳离子的反应平衡常数可以从电导率数据中定量拟合得到，为 $K_2 = 4.70 \times 10^2$ 。这表明多硫化锂有很强的结合额外锂离子的趋势。通过平衡常数计算含锂盐的电解液中不同含硫物种的分布，发现多硫化锂阳离子的含量占主导地位。

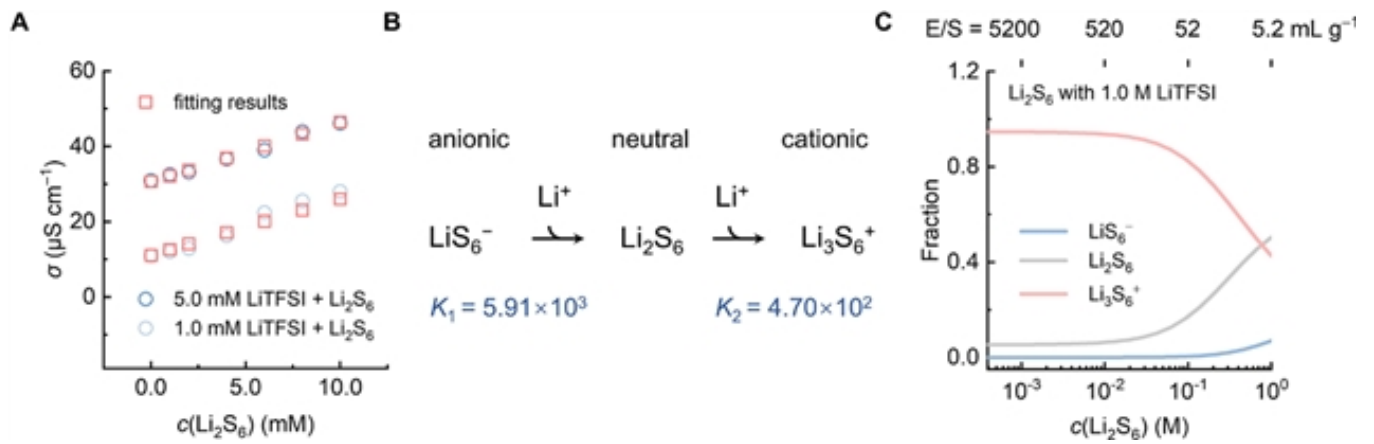


图2：多硫化锂阳离子的定量分析。

2. 多硫化锂阳离子的动力学影响

动力学测试表明，多硫化锂阳离子在正极表现出缓慢的吸附和氧化还原动力学，而对于金属锂负极的稳定性降低，与金属锂之间的副反应更加严重。这种现象被归因于多硫化锂阳离子带正电荷所引起的静电排斥或吸附效应，从而抑制或促进其在正极/负极上的吸附。

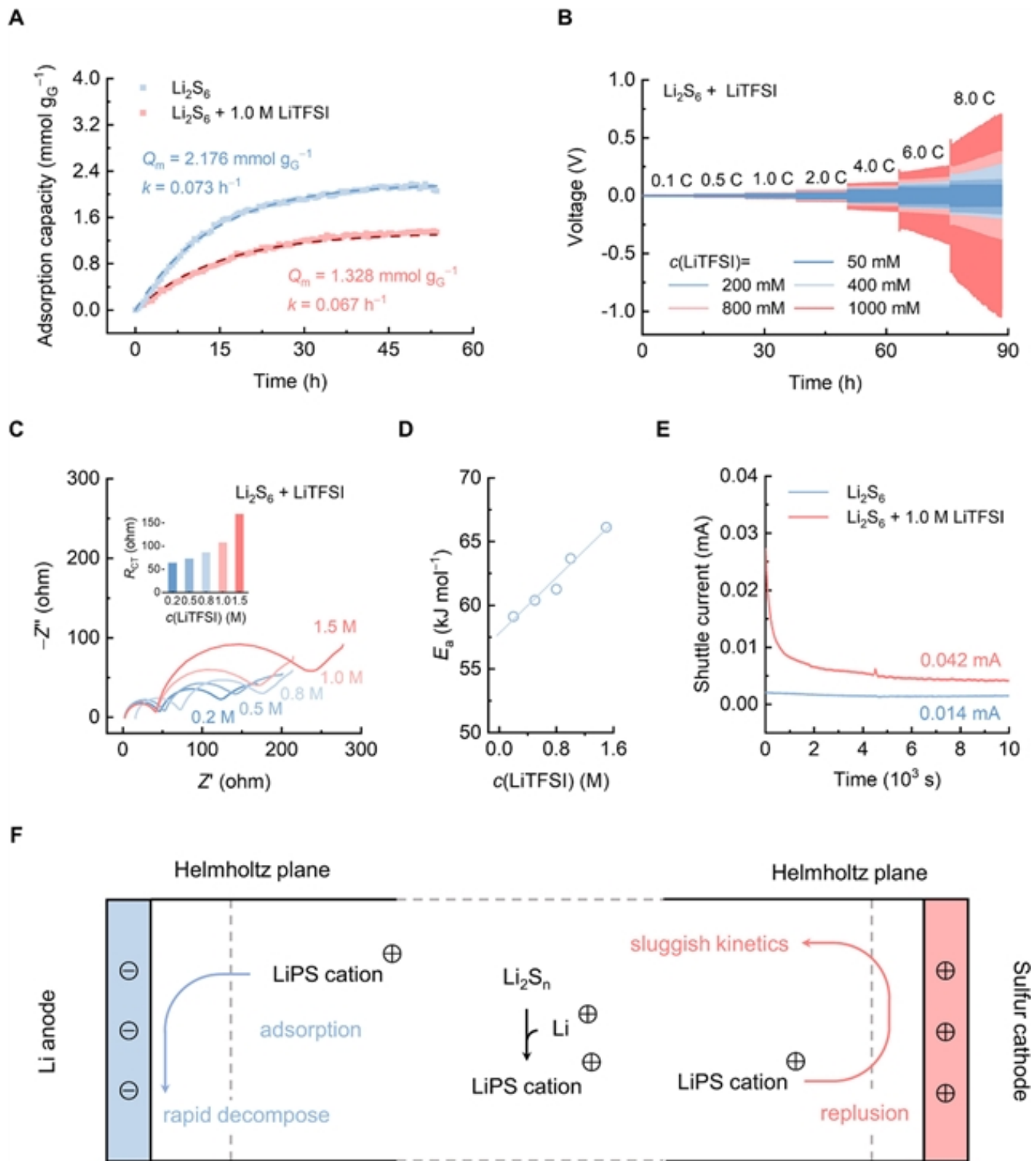


图3：多硫化锂阳离子的动力学影响。

3. 抑制多硫化锂阳离子以提升锂硫电池性能

基于上述结果，本工作提出了降低锂盐浓度以抑制多硫化锂阳离子形成的策略以提高电池性能。结果显示，降低锂盐浓度可以使得电池的倍率性能得到提升，并有效提升实用化软包电池的放电容量和能量密度。

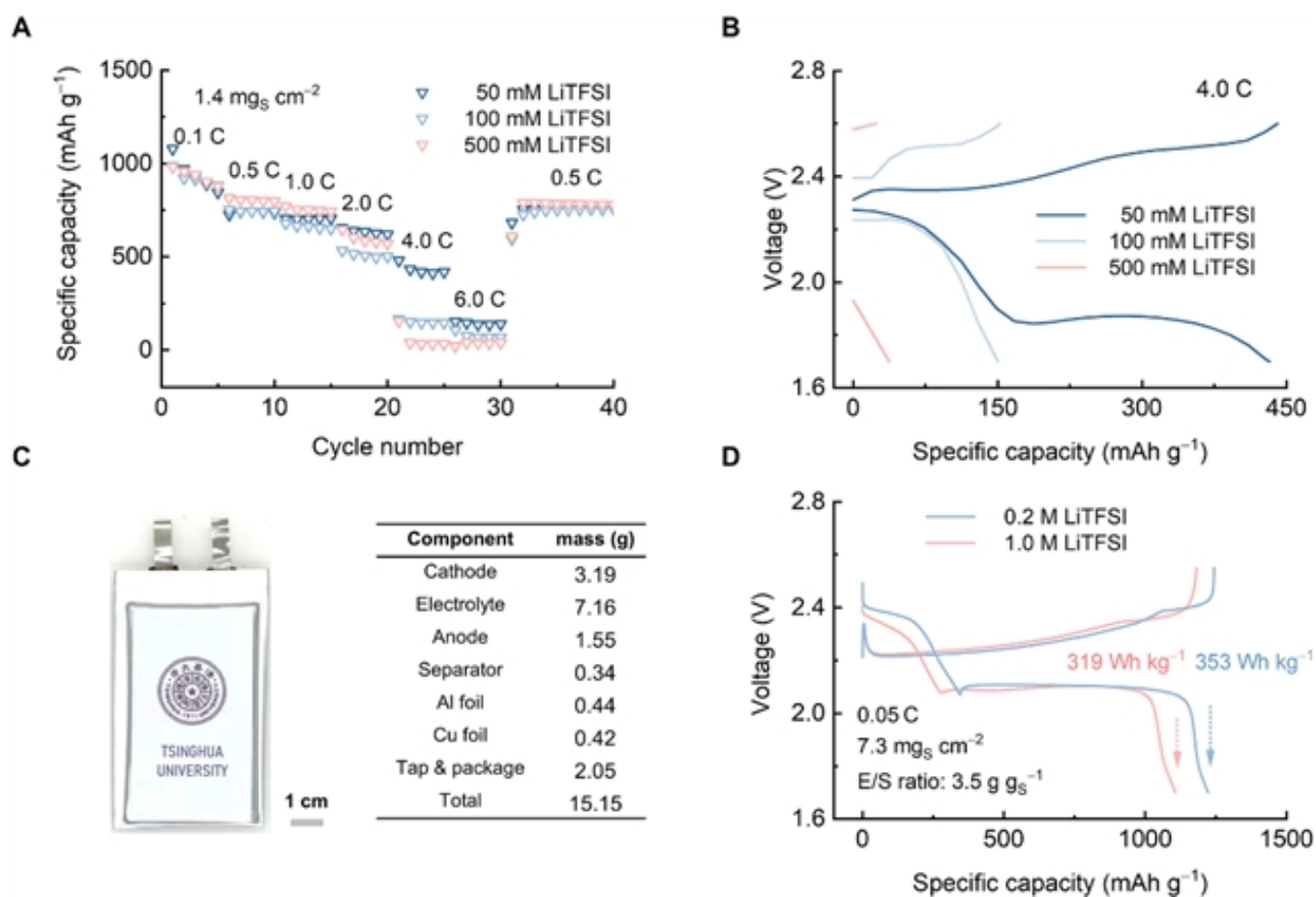


图4：多硫化锂阳离子的形成与锂硫电池性能的关系。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.07.004>

作者：张强等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发