

锂硫电池关键材料研究进展与展望

董全峰* 王 翀 郑明森

(厦门大学化学化工学院化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 锂硫电池是一类极具发展前景的高容量储能体系。通过近 10 年的研究和开发,人们对这一体系的了解不断深入。虽然对其电化学过程中的复杂反应机理尚没有完整系统的理论描述,但是围绕正极材料的研究工作仍取得了许多成果,这为我们深入了解该体系的复杂性提供了诸多素材。本文回顾了过去 10 年间在该领域取得的成果,从锂硫电化学体系、正极材料、电解质、电极结构和基于锂硫电池反应的新体系几个方面展开,结合本实验室的研究工作,介绍了锂硫电池的研究现状,分析了该体系的缺陷和存在的问题,并展望了今后的发展方向和前景。

关键词 锂硫电池 正极材料 复合材料 电化学性能

中图分类号: O646; TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)02/3-0533-07

Research Progress and Prospects of Lithium Sulfur Batteries

Dong Quanfeng Wang Chong Zheng Mingsen*

(State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Lithium sulfur battery is a high capacity energy storage system with very bright future, and it is considered as the next generation portable energy supply device for electronic vehicle (EV) and hybrid vehicle (HEV). Through decades of research and development, people understand this system stepwisely. The electrochemistry of sulfur cathode is very complex and hard to be examined, which is the key point to develop lithium sulfur battery. Although there are many unknown mechanisms in the electrochemical process of charge/discharge of the lithium sulfur battery, some achievements have been made on the development of cathode materials which provide various sources to study. Sulfur is an insulating molecular crystal, carbon is added as the additive reagent to improve the electric conductivity in the cathode, sulfur/carbon composite is common as cathode active material in lithium sulfur battery. Ethers and polymers are employed as the components of the electrolytes to coordinate with sulfur cathode. This paper reviews the achievements on lithium sulfur battery in the past decade from the respects of lithium sulfur battery system, cathode materials, electrolytes, cathode structure and new systems based on lithium sulfur battery. The weaknesses are revealed and the future is prospected.

Key words lithium sulfur battery; cathode materials; composite materials; electrochemical property

Contents

- | | |
|--|--|
| 1 Introduction | 3.1 Organic sulfides |
| 2 Lithium sulfur battery system | 3.2 Sulfur/carbon composite |
| 3 Cathode material of lithium sulfur battery | 4 Electrolytes for lithium sulfur battery |
| | 5 Cathode structure for lithium sulfur battery |
| | 6 New system based on lithium sulfur battery |

收稿: 2010 年 11 月, 收修改稿: 2010 年 12 月

* Corresponding author e-mail: qfdong@xmu.edu.cn

7 Issues and perspectives

1 引言

经过多年的发展,锂离子电池的生产工艺日趋完善,已成功应用于现代社会生活的各个方面。锂离子电池负极材料研发在近几年也取得了重大的突破,新型的硅基和锡基等材料的比容量均较碳基材料有大幅度提高,分别可以达到大于 2 000 和 990 mAh·g⁻¹。但是锂离子电池的正极材料发展却比较缓慢,无论是层状结构的三元材料、聚阴离子型的 LiFePO₄ 还是尖晶石结构的 LiMn₂O₄,理论比容量都小于 200 mAh·g⁻¹[1]。因此,寻找和开发新型高比容量和高比能量的安全、廉价正极材料是目前研究的热点。相对于上述发生嵌入脱出反应的材料而言,基于“转换反应(conversion reaction)”的电活性材料将提供高的比容量和高的比能量,在这些材料中,硫被认为是最有前途的材料之一[2]。硫在电化学反应中具有极高的比容量,按每摩尔 S 原子的 2 电子反应计,比容量高达 1 685 mAh·g⁻¹,几乎是 LiFePO₄ 的 10 倍。高比容量的硫一直吸引着电池研究者的兴趣,早在 20 世纪 60 年代,通用汽车公司就提出了以硫为正极活性材料的热电池[3],并将该电池用于他们早期的电动车计划。随后在 70 年代末 80 年代初,也有研究人员尝试开发有机体系的硫电池[4-5];Licht 等在 1993 年提出了在碱性水溶液体系中实现硫放电的 Al/S 电池体系[6];采用硫电极最成功的案例,当属 2006 年 Sion Power 公司制作的全固态锂硫电池,为无人驾驶环球飞机 Zephyr 提供夜间动力[7]。最近 10 年,新一轮的锂硫电池研究逐渐升温,美国、加拿大、澳大利亚、日本、韩国和国内清华大学、防化研究院、南开大学、厦门大学等对该体系进行了深入的研究。

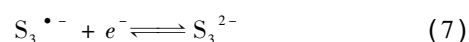
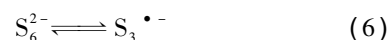
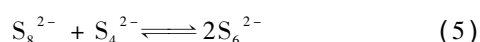
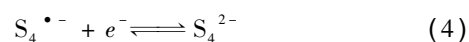
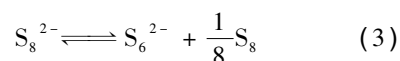
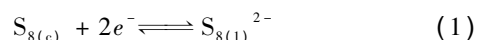
近年国内学者对锂硫电池体系也有很好的总结[8-9],不过随着对锂硫电池体系研究的逐渐深入,最近两年又涌现出很多新的方法和思路。本文在回顾最近 10 年间锂硫电池研究和发展基础上,分析了锂硫电池体系存在的问题,总结了前人的研究成果,特别是最近两年内提出的新思路和新材料。文章分别从锂硫电池的正极材料、有机电解质、电化学基础研究等几个方面展开了讨论,梳理了现阶段设计和开发锂硫电池的思路,介绍了本实验室的研究工作,对今后的研究和开发进行了展望。

2 锂硫电池体系

锂硫电池是指采用硫或含硫化合物作为正极,

以硫-硫键的断裂/生成来实现电能与化学能相互转换的一类电池体系。与其他“摇椅”反应的锂电池一样,在充放电过程中,锂离子作为导离子在正负极之间“穿梭”。放电时,锂离子从负极往正极迁移,正极活性物质的硫-硫键断裂,与锂离子生成 Li₂S;充电时 Li₂S 电解,释出的锂离子重新迁回负极,沉积为金属锂或者嵌入负极材料中。虽然研究锂硫电池已经历了几十年,并且在近 10 年间取得了许多成果,但离实际应用还有不小距离。开发锂硫电池仍有相当的难度:(1)无论是“荷电态”的单质硫还是“放电态”的硫化锂,都是绝缘体,对传递电荷造成很大的困扰;(2)硫化锂可逆性差,很容易失去电化学活性;(3)反应过程中,正负极材料的体积变化巨大,He 等通过研究指出反应中负极锂被消耗而使体积缩减,同时正极将膨胀,巨大的体积变化会破坏电极结构[10];(4)中间产物多硫化物易溶解在电解质中,并向负极迁移,造成活性物质损失和较大的能量损耗[11];(5)锂硫电池在充放电过程中生成多种中间产物,且多种化学反应伴随电化学反应同时发生,过程极其复杂,反应机理仍不明确[12]。可见,开发锂硫电池的关键问题在于:首先要明确正极的反应过程,制备合适的正极材料;其次是选用合适的电解质体系;第三是保护负极,将负极的活性锂和反应生成的多硫化物有效隔离。

截至目前,对锂硫电池的电化学反应过程尚无完整的解释。硫正极在充放电过程中可能生成多达 20 种以上的中间产物 S_x^{y-} (x=1-10, y=0-2)。这些多硫化物均为直链构型,相互之间有复杂的转换关系。Levillain 领导的一个法国研究小组应用各种现场谱学方法研究了硫与多硫化物在多种有机溶剂中的电化学反应[13]。他们发现,在不同的有机溶剂中,硫与多硫化物的电化学反应过程基本一致,并将整个反应过程用如下化学方程式来表达:



其中,式(1)、(4)、(7)是电化学反应步骤,(2)、

(3)、(5)和(6)是主要的化学反应步骤。Levillain 还证明在电化学过程中,仅存在 $S_8^{•-}/S_8^{2-}$ 、 $S_4^{•-}/S_4^{2-}$ 和 $S_3^{•-}/S_3^{2-}$ 这三对氧化还原偶,其他的多硫化物通过链之间的相互作用,生成这些物质后再发生电化学反应。以上反应过程可以定性解释图 1 中所展示的典型硫正极循环伏安(CV)曲线。在 CV 曲线中,硫正极展现出 3 对氧化还原峰,但每对氧化还原峰的峰面积并不一一对应,说明了发生电化学反应的同时伴随有化学反应,与上述理论符合。不过,该理论中最低价的还原产物是 S_3^{2-} ,依此计算的理论比容量仅为 $562 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

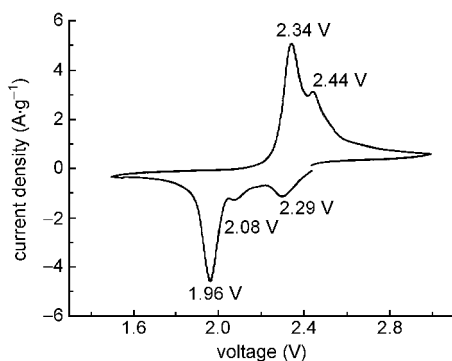


图 1 典型的硫正极 CV 曲线,扫描速率 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 $1.5\text{—}3.0 \text{ V}$

Fig. 1 The typical CV curve of sulfur cathode, scan rate: $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, scan range: $1.5\text{—}3.0 \text{ V}$

White 等^[14]利用数学模型和电化学理论计算,认为反应的最终产物为 Li_2S_2 和 Li_2S ,且因为 Li_2S_2 沉积速度非常快,放电反应并不能完全达到 100%,这与众多的实验结果相吻合。而 Kolosnitsyn 认为低价的多硫化物反应依照式(8)和式(9)的过程进行,

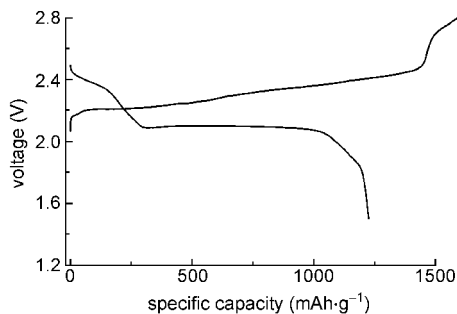
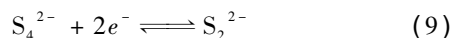
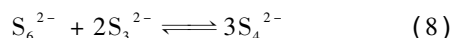


图 2 典型的锂硫电池充放电曲线图,充放电电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压范围 $1.5\text{—}3.0 \text{ V}$

Fig. 2 The typical discharge profile of a lithium sulfur battery, current density: $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, voltage range: $1.5\text{—}3.0 \text{ V}$

最终生成 Li_2S ^[15]。典型的锂硫电池在室温下的充放电曲线如图 2 所示,在充放电曲线上均只有两个明显的平台。而 Mikhaylik 等提供的低温下的锂硫电池放电曲线上则能够观察到 5 个清晰的放电台阶,说明硫正极的电化学过程很复杂,对其反应机理的解释有待进一步完善^[16]。



3 锂硫电池正极材料

含硫正极复杂的电化学反应过程及其不导电等物理性质决定了锂硫电池的研发难点主要在正极材料。为实现锂硫电池的应用,一方面要提高正极材料的导电率,来提高正极活性物质的利用率,提高电池的倍率性能;另一方面还要抑制容量的不可逆损失,以提高电池的循环性能。最近 10 年的工作,主要集中在有机硫化物材料和硫/碳复合材料两种正极材料。

3.1 有机硫化物材料

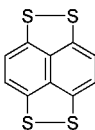
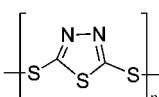
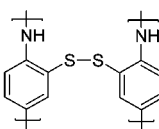
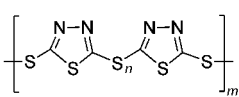
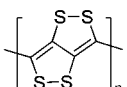
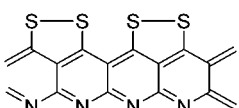
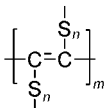
这类材料是指在电化学反应中通过形成或断裂 S—S 键来进行能量存储和释放的有机物或聚合物。这类材料包括有机二硫化物、有机多硫化物和硫化物聚合物等,其特点为不含金属元素,质轻环保。缺点是 S—C 键并不稳定,S 容易从有机链上脱落而失去反应活性造成这类材料的循环性能欠佳;另外,活性分子中无电化学活性的有机官能团所占质量比较大,使这类材料的比容量相对现有锂离子电池正极材料无明显优势。2005 年以后,这方面的研究逐渐减少。文献[17]对各种有机硫化物正极材料做了很好的总结,本文仅将几种重要的有机硫化物汇于表 1 中。

3.2 硫/碳复合材料

因 S—C 键并不稳定,导电聚合物的导电能力也有限。研究者们逐渐放弃以化学方法固定硫,转向采用具有高导电性和大比表面的碳材料来与硫物理复合。碳的表面对于硫极有亲合性,与硫之间有较强的物理吸附作用,非常适合作为硫的载体。Choi 等认为,复合材料中硫的颗粒越小,碳的吸附能力越强,活性材料的利用率也就越高,只有利用率在 50% 以上的复合材料,才有实际应用价值^[18]。除此以外,碳材料的导电能力、复合材料与电极的形貌以及硫在复合物中的含量等因素都会对电化学的性能造成影响^[19]。

表 1 各种有机硫化物的结构与性能

Table 1 The structure and performance of various organo-sulfides

category	structure	specific capacity (mAh·g ⁻¹)
disulfide		425
poly-disulfide		362
dithiopolymer		270
organo-multisulfide		200—350
sulfurized polymers		345—720
sulfurized polymers		850
sulfurized polymers		600

一般说来,碳材料不仅能够作为复合材料传输电子的导电骨架,还提供电化学反应界面^[20]。结构稳定的碳骨架还能够有效抑制反应中“死”硫化锂的形成和体积变化对电极的破坏^[21]。碳材料种类繁多,筛选合适碳材料是一个复杂的工作。研究人员尝试了各种类型的碳材料与硫复合,有高比表面活性碳^[22]、导电炭黑^[23]、碳纳米管^[24]、纳米碳纤维^[25]、石墨、膨胀石墨^[26]、石墨烯^[27]和多孔碳材料^[28]等。综合以上研究成果,碳纳米管、石墨烯和高比表面导电炭黑都是理想的复合载体,它们共同的特点是比表面较大、电导率高。

另外,复合物的制备方法对材料性能的影响也不容忽视。目前常用的复合方法有三种:高能球磨、热复合和湿法复合,三种方法制备的材料形貌示意图如图 3 所示。高能球磨法可将单质硫破碎至亚微米尺度,并均匀分散在导电碳中^[29]。但硫与碳之间接触的紧密程度不够,硫或其生成物容易从碳

的导电网络上脱落,因而复合材料的循环性能较差。热复合法是利用硫的熔、沸点低的特点,将硫、碳混合物加热到硫的熔点甚至升华温度以上,让大比表面的碳饱和吸附液态/气态的硫分子。这种复合材料的优点是硫碳结合紧密,美中不足是硫会互相粘连在一起,结成较大的块,造成电化学反应中锂离子传输障碍。澳大利亚的 Wang 等将多孔炭和升华硫混匀后在密闭容器中阶梯加热至 300℃,得到含硫为 86% 的复合材料,该材料在 50 mA·g⁻¹ 电流密度下,初始放电容量为 1 300 mAh·g⁻¹^[30]。湿法复合是我们课题组提出的新颖的硫碳复合物制备方法^[31,32]。该方法先将碳材料均匀分散于水溶液中,再利用沉淀反应在碳材料表面均匀沉积硫。从图 3 示意图可以看到,该方法制备的复合材料,硫紧密包覆在碳表面形成核壳结构的复合材料,硫层均匀、厚度可调,颗粒与颗粒之间不粘连。

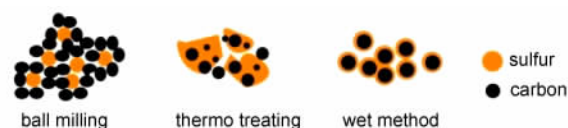


图 3 用球磨、热复合和湿法复合三种不同方法制备的硫/碳复合材料示意图

Fig. 3 The scheme of the sulfur/carbon composites prepared by three different methods: ball milling, thermo treating and wet method

以多壁碳纳米管作为碳核的复合材料中硫的负载量可以达到 85% 以上。图 4 展示了该复合材料优异的倍率性能和循环性能,在 1 000 mA·g⁻¹ 电流密度下进行循环测试,其首圈比容量 981 mAh·g⁻¹,30 周后容量几乎不衰减,稳定在 400 mAh·g⁻¹ 以上^[33]。

以上复合材料可以都归为一类“硫包碳”型的复合材料,另外一类“碳包硫”材料在最近 2 年得到更广泛的关注。“碳包硫”材料采用具有丰富孔结构的碳材料作为载体,硫填充在碳材料的孔道中。作为载体的碳材料包括有序介孔碳^[21]、大孔碳^[28]、炭凝胶^[34]、碳纳米管^[35]等。硫分散填充在碳载体内部的孔和通道中,硫粒子的尺度被限制在纳米级,表现出极好的反应活性和高的利用率。文献[21, 28, 34, 35]中所报道这类材料,在首次放电中比容量(以 S 计)均超过 1 300 mAh·g⁻¹。其次,碳材料提供的刚性骨架,不仅是电子传输的通道,还抑制了反应中活性物质体积变化对电极结构的破坏,大大提高了电池的循环性能。

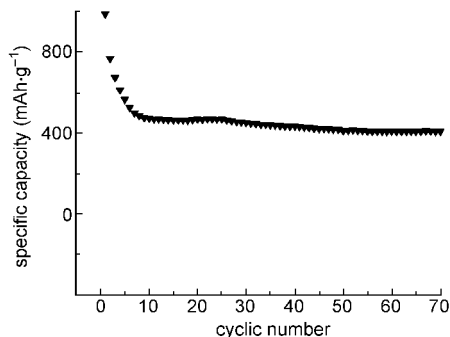


图 4 含硫 85% 的 S/MWCNTs 复合材料在 $1\ 000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环图,电压范围为 1.5—3.0V

Fig. 4 The cyclic profile of 85% sulfur content S/MWCNTs composite at $1\ 000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, voltage range: 1.5—3.0V

我们课题组提出采用具有微孔/介孔二阶结构的炭凝胶作为载体,只将硫填充在微孔,而介孔作为吸吮电解液,提供离子通路的通道。具有此结构的复合材料展示出极好的倍率放电性能。如图 5 所示,在 0.2C 倍率下,硫的放电容量达到 $1\ 107.1\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,30 周后,放电容量仍然保持在 $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。“碳包硫”材料面临的主要问题是硫的载量普遍不高,复合材料的比容量还较低。开发具有更大孔容的载体碳,提高硫的负载量将是今后的努力方向。

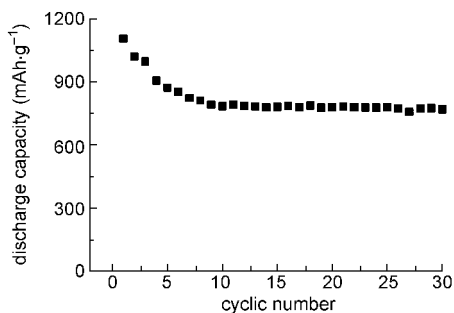


图 5 炭凝胶/硫复合材料在 0.2C 倍率 ($300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 下的循环图,电压范围为 1.5—3.0V

Fig. 5 The cyclic profile of carbon xerogel/sulfur composite at 0.2C rate ($300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), voltage range: 1.5—3.0V

4 锂硫电池电解质

理想的锂硫电池电解质要具备如下的条件:

- (1) 化学和电化学性质稳定,在工作电压范围内不与电极发生反应;
- (2) 有较好的锂离子传输能力;
- (3) 对正极和负极都有较好的亲合力;
- (4) 电子绝缘体;
- (5) 多硫化物溶解度低;
- (6) 价廉、无毒、环保等。

可见,锂硫电池的电解质除了要很好地传导离子外,还需要和正、负极都有较好的亲合性并能够阻断多硫化物的“穿梭效应”^[11]。

早期的锂硫电池采用固态或凝胶态电解质来抑制多硫离子的溶解和扩散,以达到提高循环性能的目的。聚环氧乙烷(PEO)基的电解质是在这段时期应用最广泛的材料,但 PEO 基的电解质中锂离子电导较低,因而,一般电池需要在 60°C 进行测试^[20,36]。Hayashi 等将固态电解质引入锂硫电池体系,用 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 玻璃态锂离子导体制成全固态锂硫电池,该电池的比容量接近 $700\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,但放电平台仅为 1.5V。

采用液态电解质的锂硫电池能够提供较好的倍率性能和活性物质利用率,其循环性能的不足可由前述的“碳包硫”等复合材料来弥补。不过,锂离子电池中常用的一些碳酸酯类溶剂并不适用于锂硫电池体系。采用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯电解液的锂硫电池放电曲线略有差别,一般只能表现出一个放电平台,且活性物质利用率较低,其原因可能是因为电解液与活性材料之间的浸润性较差所致^[37]。

醚和聚醚类溶剂对硫与碳都有较好的亲合性,更适合作为锂硫电池电解质溶液。环状的 1,3-二氧环戊烷(DOL)和具有 $[\text{CH}_2\text{OCH}_2]$ 连续结构的链状二乙二醇二甲醚(DGM)及其同系物等是最常用的溶剂。DOL 分子量小,具有很好的锂盐溶解度和较低的黏度,但是 DOL 对硫和多硫化物也有很好的溶解度,易造成电极上活性物质损失。因此,DOL 一般和 DGM 等直链聚醚配合使用。DGM 和其更长链的同系物二甲醚四甘醇(TEGDME)等均有较好的锂离子传导性。和所有有机物一样,链越长的同系物黏度越大,在电解液中抑制多硫化物向负极迁移的能力越强。但同时亦会减小锂离子的迁移速率,降低电池中活性物质的利用率^[38-40]。Kim 等仔细研究了各组分对容量、电压平台和循环性能的影响,提出了乙二醇二甲醚(DME):DGM:DOL = 4:4:2 的最优化组合^[41]。

Choi 等还考察了电解质中不同的阴离子导电盐与电池性能的关系,不同的锂盐主要影响电解液中锂离子的传输性能和溶液黏度等,对电极没有明显的作用^[42]。以甲苯作为电解液添加剂,也主要是对负极起到保护作用,抑制在负极区生成不可逆 Li_2S ^[43]。杨汉西等利用离子液体提高电解质溶液的黏度,抑制硫扩散的同时还提高了电解液的导电

能力^[44]。

5 锂硫电池正极结构

Kim 等的研究表明,电极结构对电化学性能也有非常大的影响^[19],一个疏松多孔的电极更有利于提高活性材料的利用率。传统制备锂离子电池采用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂的调浆方法并不适合制备含硫的正极。硫在 NMP 等有机溶剂中有相当的溶解度,造成在制备极片过程中出现先溶解后析出导致的硫团聚现象。选取合适的黏合剂能够将活性物质和导电剂牢固地黏结在集流体上,形成良好的导电网络,并防止活性物质脱落。

余仲宝等考察了水性黏合剂聚环氧乙烷(PEO)和“双亲”黏合剂 LA(成都茵地乐公司)在硫正极中的作用,“双亲”的 LA 黏合剂能够使电极与电解液更好地浸润,表现出更好的电化学性能^[45]。

防化研究院深入研究了明胶作为黏合剂在硫电极中的应用价值。明胶黏着力强,能够很好包裹活性物质和导电剂黏接在集流体上,在电化学循环中也不会脱落;另外,活性物质被明胶包裹隔离,不容易发生团聚;水溶性的明胶也不容易被有机电解液溶胀变形。他们同时还开发出一种配合明胶使用的冷冻干燥方法来制备有丰富孔结构的电极,防止循环中生成的副产物堵塞锂离子迁移通道^[46-49]。

6 基于锂硫电池的新体系

限制锂硫电池进一步发展的不仅正极材料,负极采用金属锂也带来诸多问题。首先,金属锂作为负极与电解液之间存在相互作用,表面会生成惰性膜,在充电过程中容易造成枝晶生长或者内部短路等问题;其次,充放电过程中负极会沉积或消耗大量的锂,造成负极体积发生巨大改变,破坏负极结构。商用的锂离子电池都舍弃了金属锂作为负极材料,而采用能够嵌脱锂的石墨等碳材料。对锂硫电池负极的现场谱学研究结果发现,采用金属锂的负极和醚类电解质,负极表面会生成多种有机和无机锂化合物,不但会造成锂的不可逆消耗,还会造成硫化物在负极不可逆沉积,导致电池性能的衰退^[50]。

常规的锂硫电池,以“贫锂”的硫作为正极材料,金属锂作为负极,在放电时锂从负极迁往正极,因此硫正极不能与同样“贫锂”的石墨等负极材料搭配。Ren 等提出了一种新颖的制备锂硫电池的方法,他们将石墨和锂的复合物作为负极,首次放电后金属锂全部被消耗,并在后续的充电过程中锂嵌入

到石墨当中,这样在电池的后续循环中就没有金属锂存在,防止了负极发生副反应。

Scrosati 教授和 Hassoun 博士则以 Li_2S 作为正极材料制作了初始状态为富锂的“放电态”的锂硫电池。这种电池采用锡/碳复合物为负极, Li_2S 为正极活性材料,PEO 凝胶为电解质,以 0.05C 的倍率在 0.2—4V 电压范围内循环, $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ 复合材料的比容量达到 $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,并且循环 35 周以后,容量保持在 $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上^[51]。几乎在同时,斯坦福大学的 Cui 教授领导的小组报道了以 Li_2S 为正极,硅纳米线作为负极的“放电态”锂硫电池,该种电池采用的是液态的二元醚电解液,在 1.1—2.6V 的电压范围内循环,电流密度为 $\text{C}/8$ ($146 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 时,首次放电比容量为 $482 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应的比能量为 $630 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[52]。Zhang 等另辟蹊径,提出了一种具有硫与氧气混合正极的锂电池体系,兼具了锂硫电池和锂空气电池的优势,比容量达到 $857 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[53]。

7 问题与展望

锂硫电池无疑是一高比能锂离子电池新体系,通过近 10 年研究者不断地探索,人们对这一体系的认识逐渐深入。在对电极反应过程条分缕析的基础上,复杂的硫反应机理也日渐清晰,这些基础性的工作,为我们根据需要设计具有优异电化学性能的活性材料和电极结构提供了指导。也需要指出,在基础研究方面仍有许多工作要做,如电极界面传质/传荷机制、反应中间体的性质、速率控制步骤等。硫材料是锂硫电池成功的关键,除需继续深入研究如何提高其能量密度、功率密度、循环稳定性外,探索新的硫材料的电极反应和电极存在状态将是十分有意义的工作。电解液组成对锂硫电池性能也有显著的影响,继续寻找合适的电解液成分和配比,开发特殊环境下使用的功能电解液将极大推动锂硫电池实用化进程。还有就是重视整个电池体系的系统研究,尤其是正负极间的相互作用,对锂硫电池而言,这是比较突出的一个问题。

参 考 文 献

- [1] Scrosati B, Garche J. *J. Power Sources*, 2010, 195 (9): 2419—2430
- [2] Armand M, Tarascon J M, *Nature*, 2008, 451 (7179): 652—657
- [3] Selis S M, Wondowski J P, Justus R F. *Journal of the Electrochemical Society*, 1964, 111(1): 6—13

- [4] Rauh R D, Abraham K M, Pearson G F, Surprenant J K, Brummer S B. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, 126(4): 523—527
- [5] Yamin H, Peled E. *J. Power Sources*, 1983, 9(3/4): 281—287
- [6] Peramunage D, Licht S. *Science*, 1993, 261(5124): 1029—1032
- [7] Noth A, Engel M W, Siegwald R. *IEEE Robot. Autom. Mag.*, 2006, 13(3): 44—52
- [8] 皮华滨(Pi H B), 王传新(Wang C X), 汪建华(Wang J H), 吴雪梅(Wu X M). *电池(Battery Bimonthly)*, 2009, 39(2): 113—115
- [9] 张勇(Zhang Y), 武行兵(Wu X B), 张爱勤(Zhang A Q), 王力臻(Wang L Z). *电池(Battery Bimonthly)*, 2008, 38(4): 257—259
- [10] He X M, Ren J G, Wang L, Pu W H, Jiang C Y, Wan C R. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(1): 154—156
- [11] Mikhaylik Y V, Akridge J R. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(11): A1969—A1976
- [12] Ryu H S, Guo Z P, Ahn H J, Cho G B, Liu H K. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1179—1183
- [13] Levillain E, Demortier A, Lelieur J P. *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2006, 7a(253), 255—271
- [14] Kumaresan K, Mikhaylik Y, White R E. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(8): A576—A582
- [15] Kolosnitsyn V S, Karaseva E V, Amineva N A, Batyrshina G A. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, 38(3): 329—331
- [16] Mikhaylik Y V, Akridge J R. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(3): A306—A311
- [17] 孙莞柠(Sun W N), 应皆荣(Ying J R), 黄震雷(Huang Z L), 姜长印(Jiang C Y), 万春荣(Wan C R). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2009, 21(9): 1963—1968
- [18] Choi Y S, Kim S, Choi S S, Han J S, Kim J D, Jeon S E, Jung B H. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 833—835
- [19] Kim N I, Lee C B, Seo J M, Lee W J, Roh Y B. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1/2): 209—212
- [20] Shim J, Striebel K A, Cairns E J. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(10): A1321—A1325
- [21] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500—506
- [22] 张波(Zhang B), 陈思婷(Chen S T), 高学平(Gao X P). *电化学(Electrochemistry)*, 16(1): 35—38
- [23] Zhang B, Lai C, Zhou Z, Gao X P. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(14): 3708—3713
- [24] Han S C, Song M S, Lee H, Kim H S, Ahn H J, Lee J Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(7): A889—A893
- [25] Choi Y J, Kim K W, Ahn H J, Ahn J H. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1/2): 313—316
- [26] 苑克国(Yuan K G), 王维坤(Wang W K), 余仲宝(Yu Z B), 王安邦(Wang A B). *电化学(Electrochemistry)*, 2009, 15(2): 202—205
- [27] 王翀(Wang C). *厦门大学博士论文(Doctoral Dissertation of Xiamen University)*, 2010
- [28] 赵春荣(Zhao C R), 王维坤(Wang W K), 刘荣江(Liu R J), 杨裕生(Yang Y S). *电池(Battery Bimonthly)*, 2010, 40(1): 6—9
- [29] Cheon S E, Cho J H, Ko K S, Kwon C W, Chang D R, Kim H T, Kim S W. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(11): A1437—A1441
- [30] Wang J, Chew S Y, Zhao Z W, Ashraf S, Wexler D, Chen J, Ng S H, Chou S L, Liu H K. *Carbon*, 2008, 46(2): 229—235
- [31] Chen J J, Jia X, She Q J, Wang C, Zhang Q, Zheng M S, Dong Q F. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 8062—8066
- [32] Wang C, Chen J J, Shi Y N, Zheng M S, Dong Q F. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 7010—7015
- [33] 张倩(Zhang Q). *厦门大学学士论文(Bachelor Dissertation of Xiamen University)*, 2010
- [34] 王翀(Wang C), 陈嘉嘉(Chen J J), 余秋洁(She Q J), 张倩(Zhang Q), 施一宁(Shi Y N), 郑明森(Zheng M S), 董全峰(Dong Q F). *电化学(Electrochemistry)*, 2010: 16(2): 168—170
- [35] Yuan L, Yuan H, Qiu X, Chen L, Zhu W. *J. Power Sources*, 2009, 189(2): 1141—1146
- [36] Marmorstein D, Yu T H, Striebel K A, McLarnon F R, Hou J, Cairns E J. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(2): 219—226
- [37] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, Zhang C F. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(7): 1330—1335
- [38] Ryu H S, Ahn H J, Kim K W, Ahn J H, Cho K K, Nam T H. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(4): 1563—1566
- [39] Wang W, Wang Y, Huang Y, Huang C, Yu Z, Zhang H, Wang A, Yuan K. *J. Appl. Electrochem.*, 40(2): 321—325
- [40] Ryu H S, Ahn H J, Kim K W, Ahn J H, Cho K K, Nam T H, Kim J U, Cho G B. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 201—206
- [41] Kim S, Jung Y J, Lim H S. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 889—892
- [42] Choi J W, Kim J K, Cheruvally G, Ahn J H, Ahn H J, Kim K W. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(5): 2075—2082
- [43] Choi J W, Cheruvally G, Kim D S, Ahn J H, Kim K W, Ahn H J. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(1): 441—445
- [44] Yuan L X, Feng J K, Ai X P, Cao Y L, Chen S L, Yang H X. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8(4): 610—614
- [45] 余仲宝(Yu Z B), 王安邦(Wang A B), 王维坤(Wang W K), 苑克国(Yuan K G), 杨裕生(Yang Y S). *电池(Battery Bimonthly)*, 2005, 35(5): 329—331
- [46] Sun J, Huang Y Q, Wang W K, Yu Z B, Wang A B, Yuan K G. *Electrochem. Commun.*, 2008, 10(6): 930—933
- [47] Sun J, Huang Y Q, Wang W K, Yu Z B, Wang A B, Yuan K G. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7084—7088
- [48] Wang Y, Huang Y Q, Wang W K, Huang C J, Yu Z B, Zhang H, Sun J, Wang A B, Yuan K G. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(16): 4062—4066
- [49] Zhang W Y, Huang Y Q, Wang W K, Huang C J, Wang Y, Yu Z B, Zhang H. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): A443—A446
- [50] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, Salitra G, Kelley C S, Affinito J. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(8): A694—A702
- [51] Hassoun J, Scrosati B. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49(13): 2371—2374
- [52] Yang Y, McDowell M T, Jackson A, Cha J J, Hong S S, Cui Y. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1486—1491
- [53] Zhang S S, Foster D, Read J. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3684—3688