

2015-06-28

Current Status and Prospect of Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries

Lan ZHOU

Ai-shui YU

Department of Chemistry, Institute of New Energy, Fudan University, Shanghai 200438, China,;
asyu@fudan.edu.cn

Recommended Citation

Lan ZHOU, Ai-shui YU. Current Status and Prospect of Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(3): 211-220.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141050

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss3/3>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141050

Artical ID:1006-3471(2015)03-0211-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(3): 211-220

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂硫电池硫碳复合正极材料研究现状及展望

周 兰,余爱水*

(复旦大学化学系先进材料实验室, 上海 200438)

摘要: 二次锂硫电池被视为最具有发展潜力的下一代高能量密度二次电池之一. 但由于正极硫的电导率低 ($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 且在放电过程中产生的中间体多硫化物易溶于有机电解液, 致使锂硫电池活性物质利用率降低, 溶解后的多硫化物还会迁移到负极, 被还原成不溶物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 而沉积于负极锂, 使电极结构遭受破坏, 造成电池容量大幅衰减, 循环性能差, 从而限制了进一步的开发应用. 研究表明, 以碳作为导电骨架的硫碳复合正极材料能在不同程度上解决上述问题, 从而有效提高了锂硫电池的放电容量和循环性能. 本文综述了近年来国内外报道的各种锂硫电池正极材料的研究进展, 结合作者课题组的研究, 重点探讨了硫碳复合正极材料, 并对其今后的发展趋势进行了展望.

关键词: 锂硫电池; 单质硫; 碳材料; 硫碳复合物; 正极

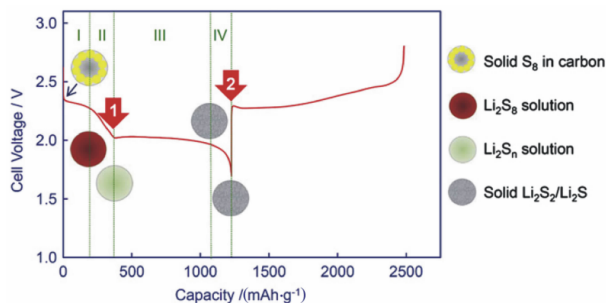
中图分类号: O646

文献标识码: A

以单质硫为正极、金属锂为负极的锂硫二次电池, 表现出较高的理论比容量 ($1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和理论比能量 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$). 此外, 单质硫储量丰富, 价格低廉, 环境友好, 是目前高能量密度二次电池领域中最具发展潜力的电池体系之一^[1-3]. 经过 30 多年的发展, 国内外对锂硫电池体系的研究逐渐深入, 特别是最近几年获得了很多新的研究成果, 并涌现出很多新的研究方法和思路, 以碳作为硫的载体以及导电骨架的硫/碳复合材料的研究成果尤为显著^[4-8]. 碳材料不仅具有良好的导电性, 还具有大孔容和高比表面积, 一方面提高了复合材料的导电性, 另一方面, 大孔容提供了硫变成 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 所需要的体积空间, 而高比表面积有助于吸附住部分多硫化物, 减少多硫化物在电解液中的溶解, 从而改善了锂硫电池的活性物质利用率和循环性能. 本文总结了近年来国内外在锂硫电池研究方面的重要进展, 并结合作者课题组的研究工作, 着重探讨了碳/硫复合物的发展情况, 特别是最近两年围绕碳/硫体系提出的新思路和新材料, 并对今后的研究和发展趋势进行了展望.

1 锂硫二次电池反应机制以及存在的主要问题

与以锂离子在电极材料中的嵌入和脱出为反应机理的普通“摇椅”锂(离子)电池相比, 锂硫电池在充放电过程中发生了涉及 S—S 键断裂和生成的多步电化学反应, 这是一个包含了一系列均相化学反应和电荷转移反应的复杂过程^[9]. 总的电化学反应过程可表述为 $\text{S} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$, 放电过程具体可以分为 4 个区域(如图 1). 区域 I: 环状硫分子 S_8 被还原成高价态多硫化锂 Li_2S_8 , 即 $\text{S}_8 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$, 这个过程对应了锂硫电池在 2.2 ~ 2.3 V 之间的第一个放电平台; 区域 II: 可溶性高价态多硫化锂转化为可溶性低价态多硫化锂, 即 $\text{Li}_2\text{S}_8 + 2\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_{8-n} + \text{Li}_2\text{S}_n$, 在这个过程中, 电池的电压稳步下降, 随着反应的进行, 长的 S—S 键逐渐断裂, 生成更多的低价态多硫化物溶解在电解液中, 使得溶液的黏度逐渐增加, 反应结束时, 溶液的黏度达到最大值; 区域 III: 可溶性低价态多硫化锂转化为难溶性的 Li_2S_2 和 Li_2S , $2\text{Li}_2\text{S}_n + (2n-4)\text{Li} \rightarrow n\text{Li}_2\text{S}_2, \text{Li}_2\text{S}_n + (2n-2)\text{Li} \rightarrow n\text{Li}_2\text{S}$ 这个过程对应了锂硫电池在 1.9 ~ 2.1 V 之间的第二个放电平台, 该平台是锂硫电池的主要容量贡献区域; 区域 IV: 难溶性 Li_2S_2 转化为难溶性 Li_2S 的固相反应过程 $\text{Li}_2\text{S}_2 + 2\text{Li} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}$, 固态反应物和产物不仅难溶且

图1 锂硫电池充放电反应过程图^[9]Fig. 1 A typical discharge and charge voltage profile for the first cycle of Li/S cells^[9]

导电性差,故这是一个动力学上极其缓慢的过程。

锂硫二次电池存在的主要问题:1)单质硫($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和放电产物硫化锂($3.6 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)导电性差,很难传递电荷,且放电产物硫化锂的可逆性差,易失去电化学活性,从而造成活性物质的损失。2)放电过程中,单质硫首先被还原为长链多硫离子而溶解进入到有机电解液中,溶解的长链多硫离子 $\text{S}_x^{2-}(x \geq 4)$ 穿过隔膜迁移到负极被还原成短链多硫离子。其中,一部分短链多硫离子重新迁回正极,造成“穿梭效应”,该效应越强烈,电池过充现象就越明显。另一部分短链多硫离子在负极锂上进一步被还原成不溶物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$,造成对锂负极的腐蚀。在反复的穿梭过程中,活性物质硫不断损失,导致电池的容量不断衰减,循环性能变差。3)单质硫($2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和 Li_2S ($1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)的密度存在较大差异,在循环过程中还会出现明显的体积膨胀,造成硫正极结构的破坏。为解决上述这些问题,近年来,研究最多的是以导电碳材料作为硫的载体以及导电骨架的硫碳复合正极材料,通过调控碳材料的结构来制备具有不同结构的复合材料以改善锂硫电池的活性物质利用率和循环性能,目前这方面工作已取得了较大进展。

2 硫碳复合正极材料

2.1 硫/碳正极材料的种类

1) 硫/多孔碳复合材料

应用到硫电极中的多孔碳材料按照碳的孔道大小可以分为大孔碳、介孔碳和微孔碳三大类。2010年,Wang等^[10]提出采用真空浸渍法将单质硫(S)灌装到大介孔碳(LMC)的孔道结构中,制备出含硫量为60%的LMC/S复合材料。作为导电骨架,这种大介孔碳一方面改善了硫基正极的导电

性,另一方面,丰富的大介孔孔道结构在保证硫的高填充量的同时,亦有利于电解液的储存,且其高比表面积提供的强吸附作用也在一定程度上抑制了中间产物在电解液中的溶解。这种硫/大孔碳材料在一定程度上提高了硫的利用率和循环性能,真空浸渍法以及大孔容概念对后来硫碳复合材料的发展也有一定的指导意义,但由于孔径较大,对中间产物多硫离子的束缚能力相对较弱,循环性能和倍率性能有一定的局限性。2010年,Gao等^[11]合成了孔道大小仅有0.7 nm的微孔碳,这种复合材料作为正极,其碳孔径小,活性物质硫被完全限制在孔里面发生氧化还原反应,因而可以使用酯类电解液,得到较佳的电化学性能。但微孔碳孔容小,可负载硫的量相对较少,只有42%。与微孔和大孔碳材料相比,介孔碳材料结合了两者的优点,既具有较大的孔容,可以容纳更多的活性硫,同时对活性物质及中间产物的吸附作用也相对较强,与硫复合后更易获得优异的电化学性能。2009年,Nazar课题组^[12]提出一种有序介孔碳CMK-3,如图2所示。这种介孔碳比表面积为 $1976 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容高达 $2.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,通过热处理法将单质硫(S)填充到CMK-3的有序孔道结构中,制得含硫量为70%的复合材料,首周期放电比容量高达 $1005 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库仑效率接近100%,该工作为后来的介孔碳材料在锂硫电池中的应用奠定了一定的基础。2009年,Liang等^[13]首次提出双级多孔碳与硫复合的概念,如图3所示。首先通过软模板法合成了孔径大小为7.3 nm的介孔碳(MPC),再用KOH活化法在高温下刻蚀出小于2 nm的微孔,将这种双极结构的多孔碳分散在硫的二硫化碳溶液中,通过液相法将硫渗入到碳的孔道结构中。当硫含量为11.7%时,在 $2.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下首周期放电比容量为 $1584 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环30周期后放电比容量仍有 $805 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管硫负载量不高,但对以后多级孔道结构碳材料在锂硫电池中的发展和应用具有重要的指导意义。2011年,Nazar小组^[14]制得孔径大小分别为2 nm和5.6 nm的双极孔道介孔碳材料,比表面积为 $2300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当含硫量50%时,在1C的放电倍率下,首周期放电比容量高达 $995 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环100周期后,比容量仍能保持在 $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表现出良好的循环性能。为进一步提高孔体积和孔道结构对中间产物的束缚力,2012年,Nazar小组^[15]又利用硬模板法制备出

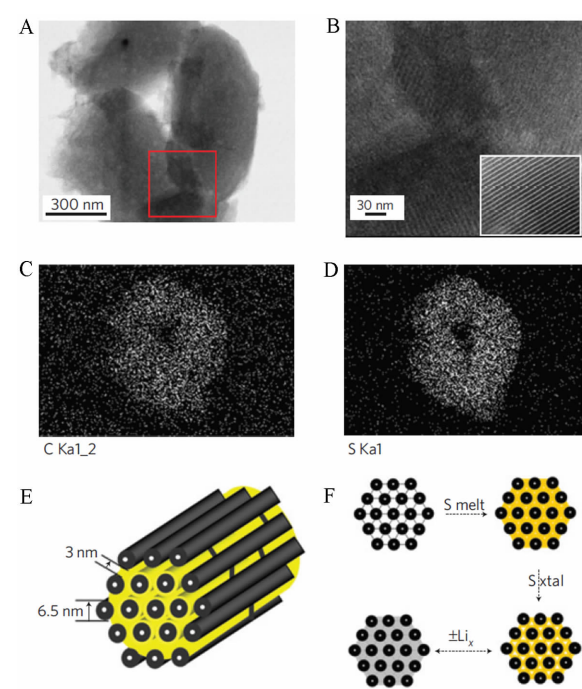


图 2 CMK-3/S 复合物的透射电镜照片(a,b)、元素分布图(c,d)、结构示意图(e)以及氧化还原过程示意图(f)^[12]

Fig. 2 TEM images (a, b) and elemental maps (c, d) of a CMK-3/S-155 composite particle, as well as schematic diagrams of the structure (e) and redox processes (f)^[12]

了孔径大小分别为 3.1 nm 和 6 nm 的双级介孔碳微球, 该材料具有超高比表面积($2445\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和超大孔体积 ($2.32\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). 与硫复合后, 70% 硫含量的复合材料电极在 1C 放电倍率下循环 100 周期后, 放电比容量仍能保持在 $700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

最近, 作者课题组^[16]以三维 ZnO 为模板、石油沥青为碳源、KOH 为活化剂, 通过简单的热处理法制备了三维花状活化介孔碳/硫复合材料, 如图 4 所示. 这种三维花状活化介孔碳是由片状结构垂直交错形成的碳微球结构, 片厚度 15 nm 左右, 具有较大的比表面积和较高的孔容 ($2539\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $1.48\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). 当容纳 60% 的硫时, 在较高浓度的电解液中, 复合材料电极在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 初始放电比容量高达 $1388\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 50 周期后放电比容量仍然保持在 $800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 当电流密度增加到 $1600\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 循环 50 周期后放电比容量仍保持在 $600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这说明三维花状碳结构能有效提高锂硫电池的电化学性能.

2) 硫 / 碳纳米管或纤维复合材料

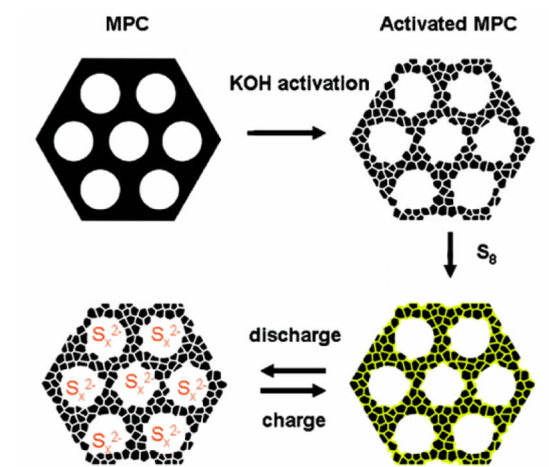


图 3 双级介孔碳/硫复合材料的制备及氧化还原示意图^[13]
Fig. 3 Illustration of the S/C composite cathode material by using a bimodal porous carbon as the support and the redox reaction occurred^[13]

碳纳米管或纳米纤维的一维导电结构有利于缩短电子和离子传输路径, 作为活性物质硫的载体, 在锂硫电池正极材料中有着广泛的应用^[17-22].

作者课题组^[23]提出, 以软模板法合成的聚吡咯

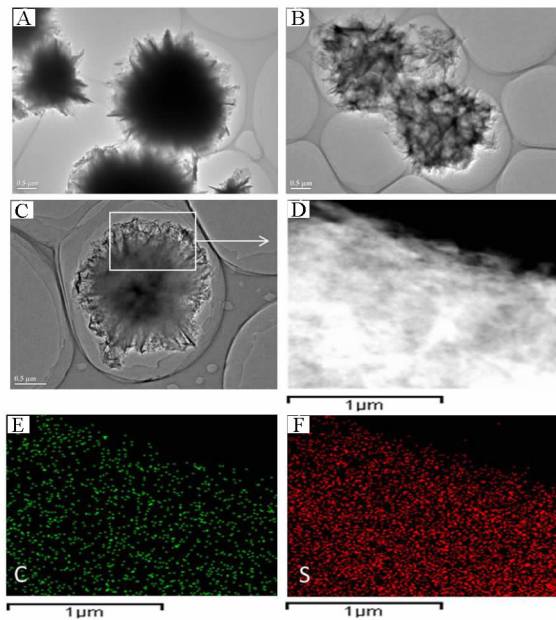


图 4 氢氧化钾活化前(A)和活化后(B)的三维花状介孔碳微球的透射电镜图; 活化后的三维花状介孔碳微球/硫复合物的透射电镜图(C)以及元素分布图(D~F)^[16]
Fig. 4 TEM images of PC (A), FA-PC (B) and FA-PC/S (C) and the corresponding element mapping of C/S (D ~ F)^[16]

网状结构为前驱体,氢氧化钾为活化剂,在氮气气氛下经过高温碳化后合成具有多孔结构的氮掺杂碳纳米纤维网状结构,比表面积和孔容分别是 $2808 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.137 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 这种独特的三维网状结构可以缩短锂离子的传输路径,同时其多孔结构还能容纳更多的活性硫,提供足够的空间来缓解放电过程中硫的体积膨胀,并能把电化学反应产物限制在多孔道结构中,避免其向电解液中扩散,从而减少穿梭效应的发生. 除此之外,杂原子氮的掺入,也在一定程度上提高了材料的活性和导电性. 作者把这种氮掺杂碳纳米纤维网状结构与硫在 155°C 下热复合,得到 60% 的硫碳复合材料并应用于锂硫电池正极中,如图 5 所示. 在 $175 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,硫的首次放电容量达到 $1564 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 45 周期后,放电容量仍然保持高于 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,循环 10 周期后,放电容量保持在 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;当电流密度增至 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,放电容量仍高于 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;当电流密度又调回至 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,放电容量仍能高于 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明该纤维网状结构的引入能有效提高锂硫电池的循环性能和倍率性能.

硫/碳纳米管或纤维复合材料面临的主要问题仍是硫的载量不太高,复合材料的比容量整体较低. Miao 等^[24]利用废旧棉纤维布料通过简单的方法制备了整齐编织的空心碳纤维布,采用热处理的方法制备了高负载硫的碳纤维布/硫复合材料(CFC/S),如图 6 所示. 以硫负载量为 $6.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 CFC/S 复合材料为正极,金属锂为负极,电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiTFSI/DOL + DME (1:1, V/V, 含 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiNO₃),在 $200 \mu\text{L}$ 电解液用量、 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下,循环 10 周期后 CFC/S 复合材料的比容量达到了 $1150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流密度逐渐增加到 $0.6, 0.8, 1.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,其平均比容量分别高达 $1000, 920, 850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当电流密度逐渐增加到 $2.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,其比容量迅速衰竭至 $370 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但当电流密度又重新调回到 $0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,比容量仍能恢复至 $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上. 其循环性及可逆性等各方面性能均较佳.

3) 硫/空心碳复合材料

空心碳材料主要包括空心碳管和空心碳球等材料. 相比于上述的多孔碳材料,空心碳材料具有更大的内腔,可以容纳更多的硫,有利于电解液的储存. 在电极的充放电过程中,可有效缓解由于密

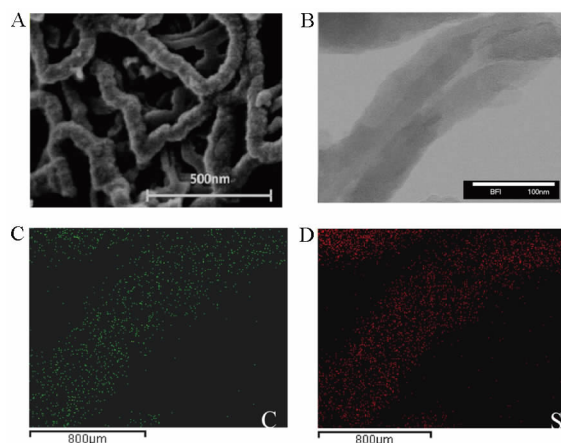


图 5 氮掺杂的碳纳米纤维/硫复合物的场发射扫描电镜图(A)和透射电镜图(B)以及相对应的元素分布图(C~D)^[23]

Fig. 5 FESEM image of N-CNFWS/S at high magnification (A); TEM image of N-CNFWS/S at high magnification (B) and the corresponding element mapping of C/S (C ~ D)^[23]

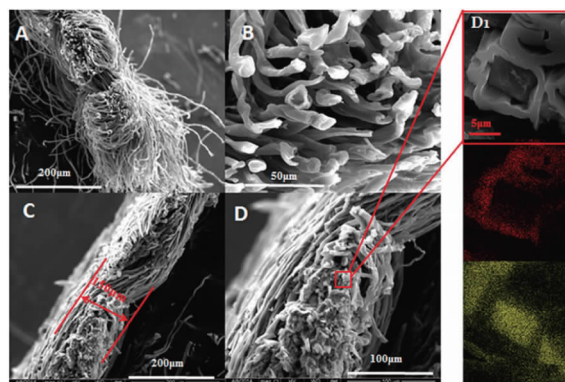


图 6 空心碳纤维布/硫复合材料的扫描电镜图(A~D)以及碳和硫的元素分布图(D₁)^[24]

Fig. 6 SEM images (A ~ D) and EDX mapping (D₁) for the cross-section of CFC-S (sulfur is in yellow, carbon is in red)^[24]

度差异引起的体积膨胀对电极结构的破坏. 再者, 活性物质被限制在碳的内腔中, 产生的中间产物很难穿过壳层溶解到电解液中, 在一定程度上减少了穿梭效应的发生, 从而提高了电池的电化学性能. 最具有代表性的工作是 2011 年 Archer 等^[25]通过硬模板法制备的介孔空心碳微球 (如图 7 所示), 其直径在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 之间, 碳壳上分布着孔径大小约为 3 nm 的介孔, 比表面积为 $648 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

具有较大的内腔,可以容纳 70% 的硫,在 0.5C 放电倍率下,起始放电比容量为 $1071\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 周期后,放电比容量保持在 $974\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率高达 91%. 即使在 3C 高放电倍率下,放电比容量仍在 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上. 2011 年,Cui 等^[26]利用阳极氧化铝 AAO 作为模板,在集流体上直接合成出空心碳纳米纤维,这种材料与硫复合后,不需要额外添加导电剂和粘结剂,从而提高了极片上的载流量. 当极片上的含硫量高达 75% 时,0.2C 放电倍率下首周期放电比容量高达 $1560\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 150 周期后比容量仍保持在 $730\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 2012 年,Guo 等^[27]合成了双壳中空碳球/硫的复合物,含硫量为 64%,在 0.1C 放电倍率下,循环 100 周期后容量保持在 $700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右. 2014 年,Wang 等^[28-29]成功合成了具有更高硫含量的多壳中空碳球/硫复合物(如图 8 所示)和 3D 超支化中空碳棒/硫复合物,含硫量分别为 86% 和 71%,在 0.1C 放电倍率下,首周期放电比容量均高于 $1300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且具有优异的循环性能和倍率性能.

4) 硫/石墨烯类复合材料

作为二维原子晶体结构的石墨烯,由于其优异的导电性及超高的理论比表面积,近年来已通过不同途径被广泛应用于锂硫电池正极材料中. 2011 年,Zhang 等^[30]通过化学沉积法首先将硫负载

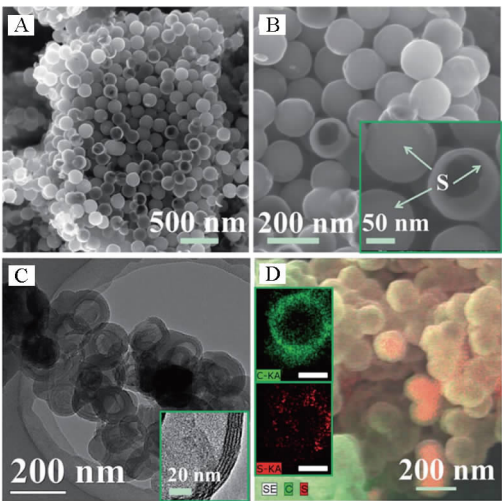


图 8 多壳层中空碳纳米球/硫复合物的扫描(A, B)和透射(C)电镜图以及碳硫元素分布图(D)^[28]
Fig. 8 FESEM images (A, B), TEM image (C) of MHCS composites, elemental mapping SEM image (D) of sulfur (red) and carbon (green) in MHCS composites^[28]

到氧化石墨烯的表面,再经热处理得到含硫量 66% 的氧化石墨烯/硫复合材料. 同年,Cui 等^[31]在化学沉积的过程中添加了一定量的表面活性剂,使硫颗粒首先包覆上一层类似于弹簧的 PEG 链,然后包裹在石墨烯中,制得含硫量为 70% 的石墨烯/硫复合物. 在 $750\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,循环 100 周期后,比容量仍大于 $600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 2012 年,Nazar 等^[32]通过原位反应法生成了石墨烯包裹在硫颗粒表面的石墨烯/硫复合物,极片上硫负载量高达 78%,在 0.2C 放电倍率下,首周期放电比容量为 $900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 50 周期后可逆比容量保持在 $700\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上. 2014 年,Yuan 等^[33]通过一步化学沉积法合成了含硫量高达 80% 的石墨烯/硫复合物,在 $210\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电,库仑效率接近 100%. 2014 年,作者课题组^[34]通过化学氧化还原反应在水溶性碘化石墨烯上原位生成单质硫,合成了具有良好导电性的碘化石墨烯/硫复合物,如图 9 所示. 将氧化石墨烯通过硼氢化钠预还原、苯磺酸重氮盐的磺酸化、水合肼的彻底还原后制得了水溶性和导电性良好的碘化石墨烯. 将其均匀分散在水溶液中,加入一定浓度的硫代硫酸钠水溶液,搅拌一段时间后,滴入一定量的盐酸,则在碘化石墨烯上原位生成了单质硫. 通过扫描电镜和透射电镜等观察可以发现,硫均匀分散并包裹在

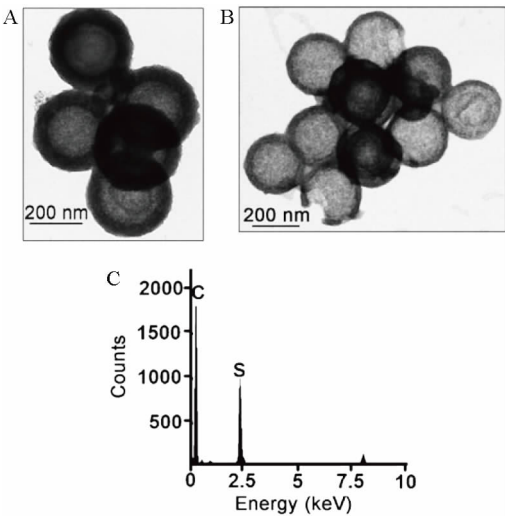


图 7 介孔中空碳球(A)和中空碳球/硫复合物(B)的透射电镜图以及 EDX 元素分析图(C)^[25]
Fig. 7 TEM images of mesoporous carbon hollow spheres (A), C@S nanocomposite (B), and EDX analysis (C) of C@S nanocomposite showing the presence of sulfur^[25]

磺化石墨烯中. 由于硫和磺化石墨烯具有较大的结合力, 且磺化石墨烯具有超高的导电性, 故不需要额外添加导电剂和粘结剂. 将所得复合物直接作为电极材料, 并以无水乙醇作为分散剂制成浆料后涂覆于碳包覆的铝箔上, 该电极材料在电化学测试中表现出良好的电化学性能. 在 $0.2C$ 电流密度下, 其首周期放电比容量达到 $1023 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 循环 50 周期后, 其比容量能保持在 $717 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 循环 400 周期后, 其比容量仍能保持在 $500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 同时, 这种电极材料还具有良好的倍率性能. 在 $0.035C$ 电流密度下, 循环 10 周期后, 放电容量保持在 $900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 当电流密度增至 $0.4C$, 放电容量接近 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度又调回至 $0.035C$ 时, 放电容量恢复到 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上.

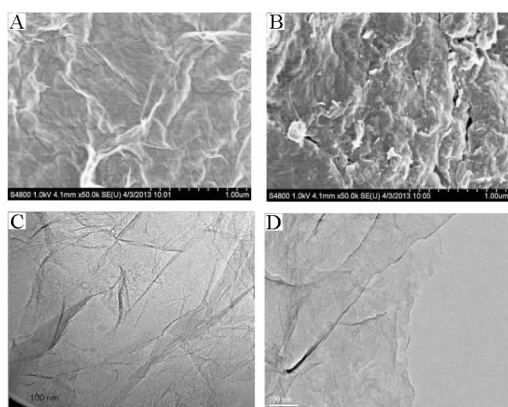


图 9 磺化石墨烯的扫描电镜图(A)和透射电镜图(C); 磺化石墨烯/硫复合物的扫描电镜图(B)和透射电镜图(D)^[34]

Fig. 9 FESEM image (A) and TEM image (C) of $\text{PhSO}_3\text{-RG}$; FESEM image (B) and TEM image (D) of $\text{PhSO}_3\text{-RG/S}$ ^[34]

2.2 硫碳复合正极材料的包覆研究

近年来, 在硫碳复合材料表面再包覆一层导电物的工作已陆续开展. 这些导电物作为物理阻碍, 可以减小活性材料与电解液的直接接触, 从而减少中间产物多硫化物在电解液中的溶解, 进而起到抑制穿梭效应、提高电极库仑效率的作用. 例如, Nazar 课题组^[12]通过溶液法在 CMK-3/S 表面包覆一层 PEG 后, 该材料的库仑效率接近 100%. Cao 课题组^[35]在石墨烯纳米片/硫复合物上包覆了一层还原的氧化石墨烯, 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度

下循环 100 周期后, 容量的保持值从 $421 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $928 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率从 92.7% 增至 100%, 由此可见, 这层还原的氧化石墨烯包覆层, 不仅为包覆前的材料提供了 4% 的导电碳, 更重要的是它对碳骨架中的多硫离子有一定的限制作用, 可有效抑制多硫离子在电解液中的溶解和扩散, 从而提高材料的电化学性能. Chen 课题组^[36]在多壁碳纳米管/硫复合物上包覆一层聚苯胺, $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下起始放电比容量由包覆前的 $958.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1334.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 80 周期后, 容量保持值由包覆前的 $540.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $932.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率由包覆前的 71.9% 增加到 92.4%. 为进一步证实聚合物包覆层可以起到阻止活性物质溶解的作用, 他们还研究了电池测试完成后电解液中的硫含量. 结果表明, 没有包覆聚苯胺的正极材料组装成的电池中硫含量高达 87.5%, 而包覆聚苯胺后, 硫在电解液中的损失量仅仅只有 20%, 说明聚合物的包覆确实能够阻止活性物质硫及中间产物在电解液中的溶解, 从而有效地抑制穿梭效应的发生, 使包覆后的材料具有更好的电化学性能.

3 硫碳复合材料作为正极的电池性能影响因素

3.1 硫碳正极材料的制备方法

目前制备碳硫正极材料的方法主要有两种: 1) 热处理法. 最常见的是先通过 155°C 融硫, 然后为洗掉表面残余的少量硫, 可将硫碳复合物在更高的温度下保持一段时间或在有机溶剂中浸泡一段时间, 最终得到硫碳正极材料; 2) 溶液法, 包括浸渍法和化学反应法. 浸渍法主要是指将单质硫先溶解在有机溶剂如 CS_2 中, 再将介孔碳材料分散在上述溶液中, 利用这种方法将硫灌装到碳的孔道结构中是比较困难的, 硫进入到孔道结构中的量也会比较少, 最终有可能就形成了硫包碳材料, 当然这种方法也可以结合热处理法以进一步提高硫的进入量. 化学反应法通常是指先将碳材料均匀分散在水或其他溶剂中形成碳源液相, 再将 NaS_x ^[37]、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[38] 等含硫化物与其混合, 然后在酸性条件下利用氧化还原反应在碳孔或碳表面生成硫, 该法通常适用于水溶性和比表面较大的氧化石墨烯类材料或酸性处理过的碳纳米管材料. 最近, Chen 等^[39]通过化学法将单质硫储存在乙二胺中形成 S-EDA 前驱体溶液, 然后通过向其中滴加酸性

溶液将硫释放出来,从而在碳纳米管表面均匀包覆了一层硫,进一步包覆聚合物后得到循环性能和倍率性能均很优异的复合材料.在碳硫正极材料的整个制备过程中,上述这些方法都是相辅相成的,可以根据碳材料的特点选择其中一种,也可以几种方法同时使用.

3.2 电解液

1) 添加剂

近年,在锂硫电池使用的醚类溶剂电解液(LiTFSI/DOL/DME)中, LiNO_3 作为有效的添加剂被普遍采用^[40-42]. LiNO_3 可以形成难溶的硝酸盐-亚硝酸盐或高价的硫化合物(Li-S-O)薄膜覆盖在锂负极表面,起到钝化金属锂负极的作用,最终可以有效抑制穿梭效应,大大提高库仑效率.除上述作用外,Zhang等^[43]指出,首周期放电到1.6 V时, LiNO_3 也会发生1个大的不可逆还原反应,生成的不溶性还原产物会影响硫基正极材料的可逆性,而在随后的循环过程中这种不可逆还原反应会消失.因此,在使用添加 LiNO_3 的电解液时,为得到较好的电化学性能,电压的下限一般设置在高于1.6 V.但硝酸锂的作用实际上也是有限的,随着反应的进行,硝酸锂在不断消耗,这对于长循环来说是不利的,因此寻找新的添加剂或其他途径来改善库仑效率仍为今后努力的方向.

2) 浓度

2013年,Chen等^[44]报道了一类新型双功能电解液体系“Solvent-in-Salt”在锂硫电池中的应用,研究了热处理法得到的硫碳正极材料CMK-3/S在不同盐浓度(1~7 mol LiTFSI/1 L DOL-DME)电解液体系中的电化学性能.研究表明,随着锂盐浓度的增加,越来越多的自由溶剂分子与锂盐络合,不仅可以有效抑制中间产物多硫离子在电解液中的溶解,而且在一定程度上阻止了锂枝晶的生长,提高了电池的安全性能.当电解液浓度高达7 mol·L⁻¹时,电池具有良好的循环性能,且库仑效率高达100%.2014年,Gao等^[45]以硫/聚丙烯腈/炭黑复合材料为例,研究了电解液对这种电极材料电化学性能的影响,表明高浓度锂盐对抑制中间产物多硫离子在电解液中的溶解有效,因而对电极材料的循环稳定性可以起到一定的促进作用.

3) 添加量

当极片上硫的负载量一定时,电解液的使用量也是影响锂硫电池电化学性能的一个重要参数.

前述的Miao课题组^[46]利用废旧棉纤维布料通过简单的方法制备出了高负载硫的碳纤维布/硫复合材料(CFC/S).当极片载硫量高达7.0 mg·cm⁻²时,电解液使用量从200 μL 增大到400 μL 时,得到两种完全不同的充放电循环性能.电解液的量多时,初始极片内部材料与电解液的浸润性好,电池内阻较小,首周期放电容量高,但随着反应的进行,多电解液体系将会溶解更多的中间产物多硫离子,导致活性物质硫的损失更大,其放电比容量趋于衰减,直至稳定下来.相反,电解液的量少时,首周期放电比容量低,但随着多次充放电的进行,电解液的浸润性会得到改善,这相当于电池经过了一个活化过程,且少电解液体系溶解损失的硫少,最终在经历了较低的首周期放电比容量之后其放电比容量逐渐增加,随后稳定在循环保持率较好的状态.2014年,Liu课题组^[47]也研究了影响锂硫电池性能的几个重要参数,其中一项是电解液的使用量,实验结果与Miao课题组基本保持一致.在硫负载量为2.4 mg·cm⁻²,电解液的使用量分别为20 μL 、40 μL 、80 μL 时,首周期放电比容量有一个明显的递增过程,其中80 μL 时最高,但随后放电比容量呈现出一个更大的衰减趋势.20 μL 和40 μL 时首周期放电比容量更低,但随后放电比容量有一个活化增加的过程,值得注意的是,20 μL 时首周期容量和最终的容量稳定值均最小,说明电解液的使用量过多或过少都会影响锂硫电池电化学性能,而电解液的使用量又与极片上硫的负载量、碳的种类以及碳硫比等因素有关.因此,根据这些参数寻找合适的电解液使用量仍是今后需要努力的方向.

4 总结与展望

近年来,尽管锂硫电池正极材料的研究已经取得了迅猛发展,但仍有许多细致的工作有待完善,如充放电反应机理、电解液的匹配、锂负极的保护、电极的制备、合适的碳孔尺寸和碳硫比、活性物质硫的负载量以及碳硫复合材料的体积膨胀效应等.只有综合解决了上述问题,才有可能改善锂硫电池的循环寿命,真正提高锂硫电池的能量密度和安全性能,将高比能锂硫电池真正地推向二次电池市场.

参考文献(References):

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and

- Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11: 19-29.
- [2] Manthiram A, Fu Y, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [3] Ji X L, Nazar L F. Advances in Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(44): 9821-9826.
- [4] Li D, Han F, Wang S, et al. High sulfur loading cathodes fabricated using peapod like, large pore volume mesoporous carbon for lithium-sulfur battery[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(6): 2208-2213.
- [5] Elazari R, Salitra G, Garsuch A, et al. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(47): 5641-5644.
- [6] Zhang B, Lai C, Zhou Z, et al. Preparation and electrochemical properties of sulfur-acetylene black composites as cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(14): 3708-3713.
- [7] Cao Y L, Li X L, Aksay I A, et al. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(17): 7660-7665.
- [8] Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. Sulfur-carbon nanocomposite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(6): 499-502.
- [9] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 153-162.
- [10] Zhao C R(赵春荣), Wang W K(王维坤), Liu R J(刘荣江), et al. LMC/S composite synthesized by vacuum impregnation at normal temperature[J]. *Battery (电池)*, 2010, 40(1): 6-9.
- [11] Zhang B, Qin X, Li G R, et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3: 1531-1537.
- [12] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature materials*, 2009, 8: 500-506.
- [13] Liang C D, Dudney N J, Howe J Y. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4724-4730.
- [14] He G, Ji X L, Nazar L. High "C" rate Li-S cathodes: Sulfur imbedded bimodal porous carbons[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2878-2883.
- [15] Schuster J, He G, Mandlmeier B, et al. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high porosity for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(15): 3591-3595.
- [16] Zhou L, Huang T, Yu A S. Three-dimensional flower-shaped activated porous carbon/sulfur composites as cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2442-2447.
- [17] Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18510-18513.
- [18] Zhou G, Wang D W, Li F, et al. A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8901-8906.
- [19] Zhang S M, Zhang Q, Huang J Q, et al. Composite cathodes containing SWCNT@S coaxial nanocables: Facile synthesis, surface modification, and enhanced performance for Li-ion storage[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2013, 30(2): 158-165.
- [20] Zheng G, Yang Y, Cha J J, et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4462-4467.
- [21] Zheng G, Zhang Q, Cha J J, et al. Amphiphilic surface modification of hollow carbon nanofibers for improved cycle life of lithium sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1265-1270.
- [22] Zhao M Q, Liu X F, Zhang Q, et al. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: One-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 10759-10769.
- [23] Zhou L, Lin X J, Huang T, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs/sulfur composites as cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 210-216.
- [24] Miao L X, Wang W K, Yuan K G, et al. A lithium-sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: A binder-free carbon fiber cloth-sulfur material[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 13231-13234.
- [25] Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(26): 5904-5908.
- [26] Zheng G Y, Yang Y, Cha J J, et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4462-4467.

- [27] Zhang C F, Wu H B, Yuan C Z, et al. Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(38): 9592-9595.
- [28] Chen S Q, Huang X D, Sun B, et al. Multi-shelled hollow carbon nanospheres for lithium-sulfur batteries with superior performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 16199-16207.
- [29] Chen S Q, Huang X D, Liu H, et al. 3D hyperbranched hollow carbon nanorod architectures for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(8): 1301761.
- [30] Ji L W, Rao M M, Zheng H M, et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2011, 133(46): 18522-18525.
- [31] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2644-2647.
- [32] Evers S, Nazar L F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: A cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 1233-1235.
- [33] Gao X F, Li J Y, Guan D S, et al. A scalable graphene sulfur composite synthesis for rechargeable lithium batteries with good capacity and excellent columbic efficiency[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(6): 4154-4159.
- [34] Zhou L, Lin X J, Huang T, et al. Binder-free phenyl sulfonated graphene/sulfur electrodes with excellent cyclability for lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 5117-5123.
- [35] Li N W, Zheng M B, Lu H L, et al. High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 4106-4108.
- [36] 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]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(49): 2441-24417.
- [37] Ji L, Rao M, Aloni S, et al. Porous carbon nanofiber-sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 5053-5059.
- [38] Su Y S, Manthiram A. A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 272-278.
- [39] Wang C H, Chen H W, Dong W L, et al. Sulfur-amine chemistry-based synthesis of multi-walled carbon nanotube-sulfur composites for high performance Li-S batteries[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 1202-1204.
- [40] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, et al. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(8): A694-A702.
- [41] Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO_3 -modified electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9839-9843.
- [42] Xiong S Z, Xie K, Diao Y, et al. Properties of surface film on lithium anode with LiNO_3 as lithium salt in electrolyte solution for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 78-86.
- [43] Zhang S S. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 344-348.
- [44] Suo L M, Hu Y S, Li H, et al. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1481.
- [45] Zhang Y Z, Liu S, Li G C, et al. Sulfur/polyacrylonitrile/carbon multi-composites as cathode materials for lithium/sulfur battery in the concentrated electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 4652-4659.
- [46] Miao L X(苗力孝). Research of sulfur/carbon composites with net-work structure as cathode materials for lithium sulfur battery[D]. Beijing Institute of Technology, 2014.
- [47] Ding N, Chien S W, Andy Hor T S, et al. Key parameters in design of lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 111-116.

Current Status and Prospect of Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries

ZHOU Lan, YU Ai-shui*

(Department of Chemistry, Institute of New Energy, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Elemental sulfur has been extensively investigated as a promising candidate of cathode material for next generation lithium secondary batteries. However, some troublesome issues, such as the low electric conductivity of sulfur ($5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) and the high solubility of lithium polysulfide intermediates in organic electrolytes, resulting in a low utilization of active material and a redox shuttling of dissolved polysulfide ions between the sulfur cathode and the lithium anode, which eventually leads to a deposition of insoluble and insulating $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ on the electrode surface and a fast reduction in the specific capacity. Notably, recent results indicate that carbon materials have been regarded as the ideal matrix for sulfur to improve the discharge capacity and cycling performance of lithium-sulfur batteries. In this review, recent development of carbon materials for lithium sulfur batteries is summarized and the prospect on sulfur/carbon composites cathode is discussed.

Key words: lithium-sulfur batteries; sulfur; carbon materials; carbon/sulfur composites; cathode