

2019-02-28

Current Status and Prospect of Battery Configuration in Li-S System

Jia-hang CHEN

Hui-jun YANG

Cheng GUO

Jiu-lin WANG

Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China,;
wangjiulin@sjtu.edu.cn

Recommended Citation

Jia-hang CHEN, Hui-jun YANG, Cheng GUO, Jiu-lin WANG. Current Status and Prospect of Battery Configuration in Li-S System[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(1): 3-16.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180544

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss1/1>

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.180544

Artical ID:1006-3471(2019)01-0003-14

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(1): 03-16

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂硫电池结构设计研究现状及展望

陈加航, 杨慧军, 郭 城, 王久林*

(上海交通大学化工系, 上海 200240)

摘要: 锂硫电池体系由于理论能量密度高和硫材料资源丰富, 成为了极具发展潜力的二次电池之一. 但由于放电过程中间产物多硫化物溶于有机电解液, 产生穿梭效应, 导致活性物质利用率低, 造成电池容量损失和循环性能下降, 而锂金属枝晶和界面问题同样限制了锂硫电池的进一步发展和利用. 研究表明, 电池结构设计和改造, 如隔膜结构设计、正极夹层设计、正极载硫结构设计以及负极结构设计等方面, 有效地缓解了上述问题. 本文整理总结了近年来国内外在锂硫电池结构设计上研究思路和进展, 并对今后的发展趋势做了进一步展望.

关键词: 锂硫电池; 结构设计; 穿梭效应; 锂负极保护

中图分类号: O646

文献标识码: A

传统锂离子电池由于较低的能量密度已无法满足人们对新兴电子设备日益增长的需求. 而锂硫电池体系因为理论能量密度高 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 成为了极具发展潜力的二次电池之一. 其中, 单质硫做正极, 资源丰富, 价格低廉且环境友好^[1-3]. 但锂硫电池发展至今仍面临的众多挑战, 限制了其进一步发展和应用. 如单质硫做正极, 为绝缘体, 导电率低, 且和最终产物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 密度差异大, 存在明显的体积效应, 而中间产物多硫化物可溶于有机电解液, 充电过程会迁移至负极, 和不稳定的锂金属表面发生自放电反应, 生成物回到正极被氧化, 如此反复, 形成穿梭效应, 导致活性物质利用率低, 造成电池容量损失和循环性能下降. 除此之外, 金属锂做负极一直存在的表面不稳定和枝晶问题, 易引发发热失控及短路爆炸等问题, 也制约了锂硫电池的推广和应用^[4-5].

针对这些问题, 作者课题组^[6]在 2002 年提出了将硫填充在活性炭的孔道中; Nazar 等^[7]报道了介孔碳/硫复合材料; 随后各种各样多孔导电基体得以研究, 而电解液的研究和改进以及添加剂的应用对锂表面保护和避免锂金属和多硫化物的副反应均具有优异的改进.

除了正极材料和电解液方面的改进, 近期的研究表明锂硫电池结构设计和改造可以有效地抑

制或消除穿梭效应等. 由于电池结构主要由正极、负极、隔膜组成, 通过运用于正负极的夹层设计以及隔膜改造可以有效地抑制多硫化物的扩散和负极锂枝晶的生长, 还能对沉积的“死”硫化物再活化, 从而提高活性物质利用率及增加电池循环寿命.

1 隔膜结构设计

隔膜作为电池体系中重要的组成部分之一, 可以很好地阻挡电子穿过以避免电池内部短路, 并且不影响离子的传输^[8]. 目前常用的隔膜如聚乙烯 (polyethylene, PP)、聚丙烯 (polypropylene, PE) 等, 均可以很好地实现这一功能. 但其离子通道也可以允许多硫化物离子顺利地通过, 从而和锂金属负极发生副反应, 导致穿梭效应和不可逆沉积, 电池活性物质流失, 容量衰减快^[9]. 因此, 通过表面涂覆材料等手段对隔膜进行改造, 形成多功能的新型隔膜, 可以阻止多硫化物的穿梭, 避免穿梭效应和不可逆沉积, 并且保护锂表面.

1.1 离子选择性隔膜

从原理上讲, 采用无孔隔膜可以有效地抑制多硫离子穿梭. 谢凯等^[10]在 2012 年首次提出采用全氟磺酸树脂 Nafion 膜作为锂硫电池的隔膜, 抑制穿梭效应. 之后张强课题组^[11]将 Nafion 溶液涂覆在常规的 Celgard 2400 隔膜表面, 巧妙地制备了离子选择性隔膜 Nafion-PP/PE/PP 隔膜, 如图 1 所示.

该隔膜具有的含 SO^2 基团通道可以保证阳离子 (锂离子 Li^+) 的正常通过但利用电荷排斥阻止阴离子的穿梭,如多硫离子 Sn^{2-} . 电化学测试表明,使用该离子选择性隔膜的电池,在未使用添加剂的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiTFSI/DOI-DME (1:1)}$ 电解液中,循环 500 周后库仑效率仍为 95.6%. 使用碳纳米管/硫 (Carbon Nanotube/Sulfur, CNT/S) (硫含量 50%) 做正极时,虽然初始放电容量较低,但循环 100 周后,平均每周仅降低 0.14%,仅为使用 Celgard 2400 隔膜时的一半,且 500 周后容量保持率为 60%,远高于普通隔膜的 34.4%. 这表明该离子选择性隔膜可以有效地阻止多硫离子的穿梭,抑制穿梭效应. 但是,该电池体系仍存在可见的容量衰减,推测存在 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的不可逆沉积.

1.2 涂碳隔膜

考虑到离子选择性隔膜牺牲了离子电导率以及 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的不可逆沉积问题,采用导电碳涂覆隔膜可以堵塞隔膜通道,实现多硫化锂的物理阻隔,且涂碳层的高导电性和多孔性可以实现隔膜中“死”硫化物再活化.

崔屹课题组^[12]通过涂膜手段简单地将导电炭黑 (Super P) 涂覆在 PP 隔膜一侧,制备了 Super P 涂覆隔膜. 使用 Super P 涂覆价格低廉,操作简单,有利于规模化生产. 同时,大表面区域充分地利用

了隔膜中所容纳的多硫化物. 且这层涂覆层位于正极和隔膜之间,相当于在正极表面建立一个新的集流层,在抑制穿梭效应的同时,增大了动态和静态的循环稳定性,并减小正极阻抗并提升硫利用率^[13-14]. 相比于使用普通隔膜循环 50 周内便快速降至 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电容量,使用 Super P 涂覆隔膜的锂硫电池循环 200 周后放电容量仍保持 $610 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,每周仅降低约 0.1%. 并且,该修饰隔膜运用于高硫含量 (60% ~ 80%) 正极时,仍表现出了更好的电化学性能. 但受到孔隙率和导电表面的限制,随硫含量的提高,正极容量下降.

除了利用多孔结构起到物理阻碍作用,张强课题组^[15]结合多硫化物和常规多孔隔膜的相互作用,研究提出了“Janus”结构概念^[16]. “Janus”隔膜由 PP 隔膜和多孔石墨烯框架层 (cellular graphene framework, CGF) 组合而成. 其中,PP 隔膜靠近锂金属负极继续作为电子绝缘体. 而 CGF 具有极其优异的电子导电性和丰富的面内介孔,可以有效地吸附多硫化锂,其高电导率可以降低吸附阻力,且其介孔体积大,电化学活性表面广,靠近正极可以有效地活化多硫化锂并保持离子通道. 该 CGF/PP 隔膜运用于锂硫电池时,硫正极初始容量相比使用 PP 隔膜的 $846 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显增大,达 $1109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,硫利用率增加约 30%. 并且,循环

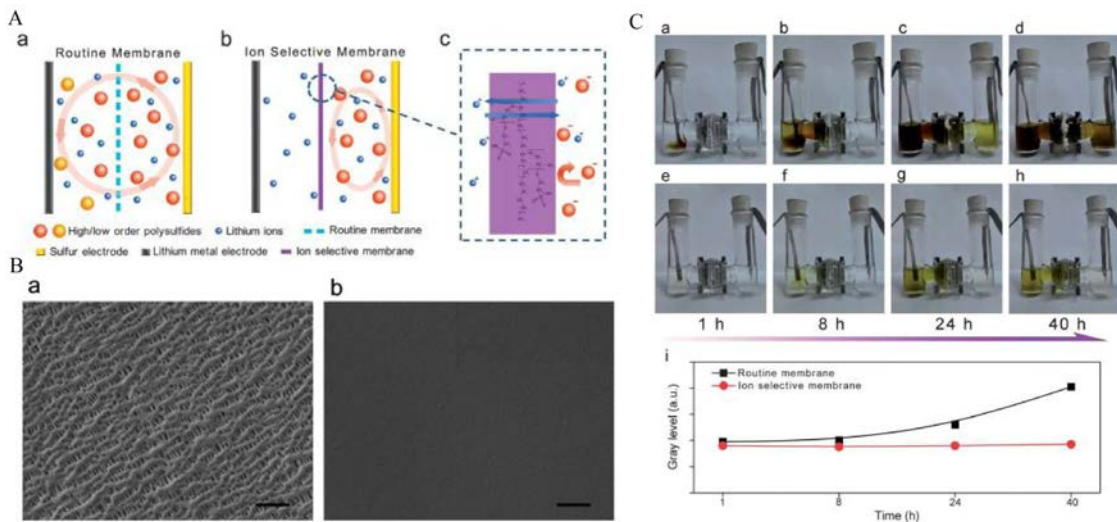


图 1 (A)常规隔膜 a 和离子选择性膜 b、c 穿梭效应示意;(B)SEM 照片(1 μm):常规隔膜 a 和离子选择性膜 b;(C)常规隔膜 a-d 和离子选择性膜 e-f 穿梭实验及结果^[11]

Fig. 1 (A) Schematic illustration of polysulfides shuttle with routine membranes (a) and ion selective membranes (b, c); (B) SEM images of routine membrane (a) and ion selective membrane (b); (C) Photographs for the generation and diffusion of polysulfides with routine membrane (a-d) and ion selective membrane (e-h), and the corresponding results (i)^[11].

120 周后容量保持为 $915 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 250 周后仍为 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出了极其优异的循环稳定性。

研究表明, 杂元素的掺杂有利于充分改进多硫化物的吸附能力^[17]。郑南峰课题组^[18]通过合成的二维掺氮多孔碳纳米片 G@PC 在 PP 隔膜表面抽滤, 得到了一类新型多功能隔膜 G@PC/PP。如图 2 所示, G@PC/PP 中二维纳米片构建的层状结构通过小数量的结构单元创造了一个完整的物理屏障, 质量密度和厚度分别仅为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.9 \mu\text{m}$, 远低于大多数报导的隔膜涂覆层(通常 $> 0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[13-14, 19-22]。同时, 极高的比表面和多孔结构为多硫化物的物理吸附提供了充足的吸附位点^[23], 而氮元素的掺杂通过化学吸附增强了多硫化物的束缚能力^[17]。同样地, 碳材料优异的电子导率使其作为新的集流体, 有利于多硫化物的再利用^[22]。值得注意的是, G@PC/PP 隔膜的设计可以有效地加强高硫载量高硫含率的硫基复合材料的容量和循环性能, 对高能量密度锂硫电池的制备具有极大意义。运用于 64wt% 硫含量、 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 硫载量的 CB/S 正极时, 首周硫利用率高, 在 1 C 倍率下, 循环 500 周容量保持率为 88.6%, 且倍率性能优异; 而选用 70wt% 硫含量、 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 硫载量 CNT/S 正极, 0.5 C 倍率下循环 400 周, 容量仍为 $793 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 载量为 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 0.2 C 循环 100 周, 面容量可以保持在 $12.1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, 展示出了更强的循环性能, 并对高能量密度锂硫电池的应用具有极大意义。

1.3 金属有机框架隔膜

金属有机框架隔膜(metal-organic framework-based separator, MOF)材料是电子绝缘体, 可作为隔膜材料使用。且由于大比表面和有序的孔结构可作为离子筛, 抑制多硫离子的穿梭并不影响锂离子的通过, 但其机械脆性限制了成膜性。为此, 周豪慎课题组^[24]在 MOF 材料基础上引入坚韧层状结构的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)^[25-26], 通过这一结构设计制备了有效可行的离子过滤膜(MOF@GO, 图 3)。使用 MOF@GO 隔膜, 电池 0.5 C 倍率下初始容量为 $1126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 500 周后容量保持在 $799 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且更高倍率(1 C)测试时, 1500 周后容量保持率为 70.8%, 远高于使用 GO 隔膜时, 表现出极低的容量损失和优异的循环性能以及该隔膜结构在电化学环境下的稳定性。

在 MOF@GO 基础上, 利用存在的金属位点以

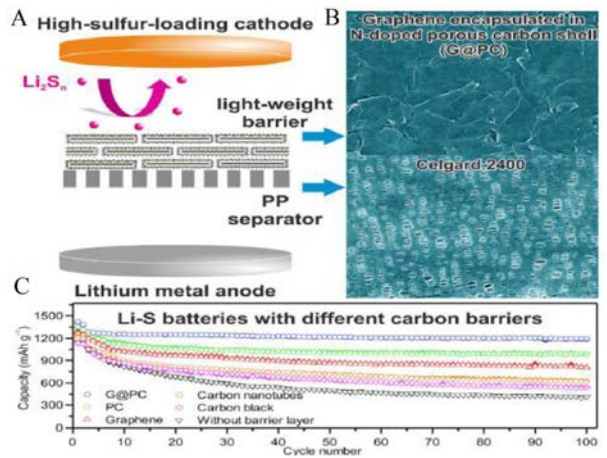


图 2 (A)G@PC/PP 抑制穿梭效应示意图; (B)SEM 照片: G@PC/PP($2 \mu\text{m}$), 常规隔膜($1 \mu\text{m}$); (C)不同碳阻挡层电池循环性能^[18]

Fig. 2 (A) Sketch of G@PC/PP separator for suppressing the polysulfide migration; (B) SEM images of G@PC/PP ($2 \mu\text{m}$) and routine membranes ($1 \mu\text{m}$); (C) Cycle performances of Li-S batteries with different carbon barriers^[18].

及渗透的金属有机物作为高效选择性载体具有的出色分子/离子转移能力^[27-28], 周豪慎课题组^[29]继续引入同构的锌基框架, 设计了锌基 MOF@GO 隔膜(Zn based-MOF@GO)。这一结构设计保留了完全有序的微孔结构, 孔径小于多硫离子直径, 故可作为离子筛有效阻止多硫离子穿梭至负极。同时, 由于 GO 中羧基官能团和框架中 Zn 可靠的相互作用, 该隔膜结构在电化学环境中表现出更强的稳定性。运用于 S/CMK-3 (70%) 正极时, 1 C 倍率下循环 1000 周容量保持率为 58.8%, 具有更强的循环稳定性。并且, 循环过程中 Zn-S 键的形成可有效降低结构骨架的能量势垒, 从而进一步加强该结构的稳定性, 与同课题组之前研究的铜基 MOF@GO 隔膜^[27]发现一致。

1.4 高锂离子导率隔膜

考虑到从锂离子传输角度进一步优化锂硫电池的循环寿命和倍率性能, 唐智勇课题组^[30]通过简单过滤将高锂离子导率的二硫化钼 MoS_2 薄层沉积在传统的 Celgard 隔膜表面, 制备出 $\text{MoS}_2/\text{Celgard}$ 复合隔膜, 如图 4。该复合隔膜具有优秀的锂离子导率, 可以快速便捷地传导锂离子。运用于锂硫电池时, 循环 600 周内, 库仑效率可以保持在 99.5% 以上, 表明 $\text{MoS}_2/\text{Celgard}$ 复合隔膜有效地堵

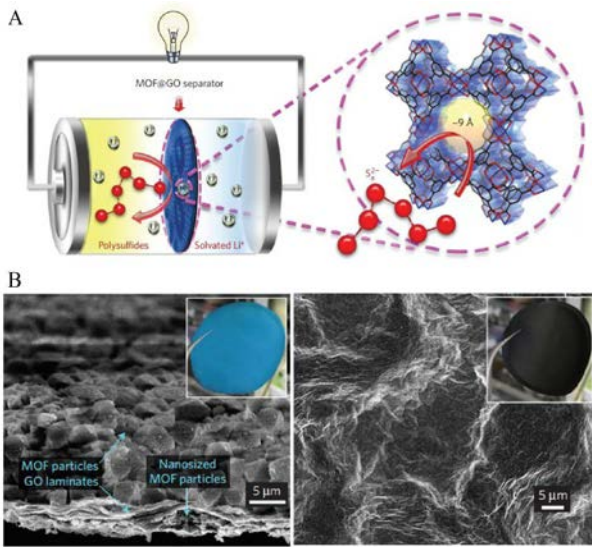


图 3 (A)MOF@GO 隔膜抑制穿梭效应示意;(B)SEM(5 μm); MOF 侧,GO 侧^[24]

Fig. 3 (A) Schematic representation of polysulfides shuttle with MOF@GO membrane; (B) SEM images of the multilayered MOF@GO separator and the GO layer^[24].

塞了多硫离子的穿梭,且 600 周后容量保持率为 49.6%,表现出了较好的循环稳定性和倍率性能。

对于多硫离子的吸收或阻隔可以从物理和化学两方面出发。比表面和孔结构的设计可以有效

地吸附多硫离子或利用微孔结构等离子筛形式将粒径更大的多硫离子阻挡在正极一侧,而利用离子选择性涂层等化学交联手段也可以有效抑制多硫化物的扩散.通过如 GO 等导电材料的修饰还可以在利用孔结构的同时作为新的集流体,有利于多硫化物的再利用.隔膜结构设计还可以赋予高锂离子导率、锂金属保护等功能.因此,多功能的隔膜结构设计可以有效地抑制穿梭效应、再活化多硫化物、抑制锂枝晶的生长,运用于锂硫电池体系可以有效地增加硫利用率和循环稳定性,甚至运用于高硫载量高硫含量正极也具有优化的电化学性能,有利于高能量密度锂硫电池的设计和应用。

2 正极夹层设计

多功能隔膜可以有效地抑制多硫化物穿过隔膜迁移至负极,但隔膜的多孔性可以容纳大量的多硫化物,多硫化物的不可逆沉积会导致活性物质利用率降低和循环性能的持续下降.针对这一问题,Manthiram 课题组^[31]于 2002 年首次提出“夹层”概念,将夹层置于隔膜和正极之间,利用夹层被赋予的特性阻隔多硫化物向隔膜的扩散,以保证高硫利用率.随后,更多的研究赋予了夹层更加丰富的特性,使之有利于锂硫电池中电化学性能的提升.目前,关于多功能夹层的结构设计主要可以分为^[32]微孔/介孔碳^[22,33-34]、交联碳纳米纤维

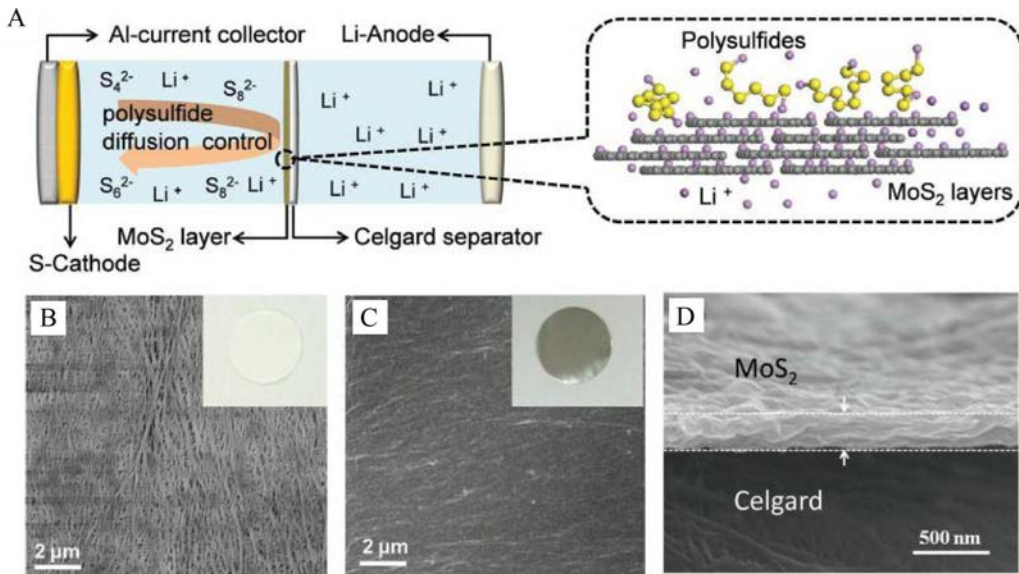


图 4 (A)MoS₂/Celgard 复合隔膜抑制穿梭效应示意;(B, C)SEM(2 μm)照片: Celgard, MoS₂/Celgard 表面;(D)SEM(500 nm)MoS₂/Celgard 截面^[30]

Fig. 4 (A) Schematic illustration of polysulfides shuttle with MoS₂/Celgard separator; (B, C) SEM images of Celgard and MoS₂/Celgard separator; (D) Cross-section SEM image of MoS₂ layer^[30].

(Carbon Nanofibers, CNFs)/碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs)^[35-37]、非多孔泡沫金属^[38]以及多孔生物材料^[13,39]。

2.1 碳基夹层

考虑到多孔碳既有利于电子传导又可以有效困住多硫化物, Manthiram 课题组^[22]直接使用电解液渗透性好的微孔碳纸 (microporous carbon paper, MCP) 作为夹层, 嵌入在正极材料和隔膜之间。该结构设计可以充分吸附电解液中溶解的多硫化物, 便于多硫化物的再利用。同时, MCP 可以作为第二层集流体容纳硫正极迁移出的活性物质。直接使用硫做正极时, MCP 的嵌入使得硫正极阻抗降低了 79%, 有利于硫利用率和可逆容量的提升, 且首周放电容量达 $1367 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 进一步证明了更强的导电率和硫利用率。1 C 倍率下, 循环 100 周后容量可以保持在 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 更高倍率 3 C, 70 周后容量保持率仍为 $846 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这表明 MCP 的嵌入可以简化正极硫基复合材料的工艺过程, 仅使用单质硫做正极, 亦表现出了优秀的放电容量和循环寿命。

在之前的报导中, 碳纳米管 (CNT) 在锂硫电池中的应用不仅可以提供优异的电子传导网络, 还可以通过其强拉伸力维持硫正极结构, 缓解体积效应^[40-41]。Manthiram 课题组^[31]继续提出的双功能导电多孔多壁碳纳米管 (multiwalled carbon nanotube, MWCNT) 纸做夹层, 同样只使用单质硫做正极, 初始放电容量高达 $1446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 两倍于未使用 MWCNT ($671 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。0.2 C 循环 50 周后容量为 $962 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出了更强的比容量和循环稳定性。

相比多孔结构的物理吸附, 在碳层表面附加极性的官能团或杂原子可以实现和极性多硫化物的化学键作用, 从而增强夹层对多硫化物的吸附能力。研究表明, 通过金属氧化物 (如 TiO_2 、 ZnO 、 RuO_2 等)^[42-44]修饰、金属有机框架结合^[24]、杂元素掺杂^[45-46]的碳基夹层可以有效地实现极性吸附, 改进硫利用率和锂硫电池循环性能。胡毅课题组^[47]通过激发紫外光 (excimer ultraviolet, EUV) 照射碳纳米纤维 (CNF) 制得了 EUV-CNF 夹层。EUV 照射可在夹层表面生成大量的极性的氧化官能团。利用 Li-O 相互作用^[48-50]和碳材料本身具有的孔吸附, 可以对多硫化物同时实现物理和化学吸附, 且表面大量的含氧成分改善了电解液在夹层的浸润性

(图 5A)。而 EUV-CNF 夹层导电率高, 可以有效再活化和再利用被束缚的活性物质。如图 5B, 0.2 C 倍率下, 初始放电容量达 $1356 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 200 周后, 仍保持为 $917 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 98.8%, 电化学性能优异。

考虑到还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 基面和边缘的含氧官能团以及结构缺陷提供了强固定点, 且其二维片状结构有效促进了自主装膜的形成^[51-52], 王兆翔课题组^[53]制备了 rGO 膜作为夹层运用于锂硫电池体系。rGO 表面富含的环氧基和羧基可以有效地吸附硫和多硫化物, 促进活性物质的利用。并且他们进一步在 rGO 制备过程中加入导电炭黑 Ketjen Black (CB), 制得了 rGO-CB 复合夹层以缩短活化时间、改善循环性能^[53]。rGO-CB 复合夹层更加疏松多孔, 为电解液和多硫化物的渗透提供了通道。使用 2rGO-CB 夹层 (rGO: CB=2:1) 时, 电池首周放电容量达 $1260 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 周后保持为 $895 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

天然材料处理后运用于电池结构也可以表现出意想不到的效果。Manthiram 课题组^[13]开发了独立碳化蔗糖涂层蛋壳膜 (carbonized sucrose-coated eggshell membranes, CSEMs)。碳化蔗糖的涂覆大大增加了蛋壳膜的导电性, 且独立的 CSEMs 本身具有分级宏观/微观孔结构, 分别用作锂离子的传输和多硫化物的拦截, 可以实现优异的循环性能和高硫载量。同样地, Manthiram 课题组^[39]通过树叶碳化制得的独立的碳化树叶 (carbonized leaf, CL) 隔膜所具有的分层微观结构, 如图 6 所示, 也可以有效拦截多硫化物, 且 CL 具有完整的碳框架、丰富的微/中孔空间以及用于传输电子、容纳活性材料和吸收电解质的内在大孔网络。CL 作为多硫化物扩散抑制剂运用于锂硫电池, 具有很高的初始放电容量 ($1320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、高库仑效率 (98%) 和优异的循环稳定性 (超过 150 次循环)。

2.2 非碳基夹层

泡沫镍本身导电多孔的特性已经作为集流体基底被应用于锂硫电池^[54-55]。而赖延青等^[38]设计了压实平整的泡沫镍箔 (nickel foam foil, NFF) 做为正极夹层。NFF 具有的 3D 结构框架提供了导电网络以增加活性物质的利用率, 并堵塞了多硫化物的穿梭, 从而保证了优异的比容量和长循环寿命。并且 NFF 保留了作为集流体基底的优点, 可以有效容纳和缓冲循环过程中硫正极的体积效应。

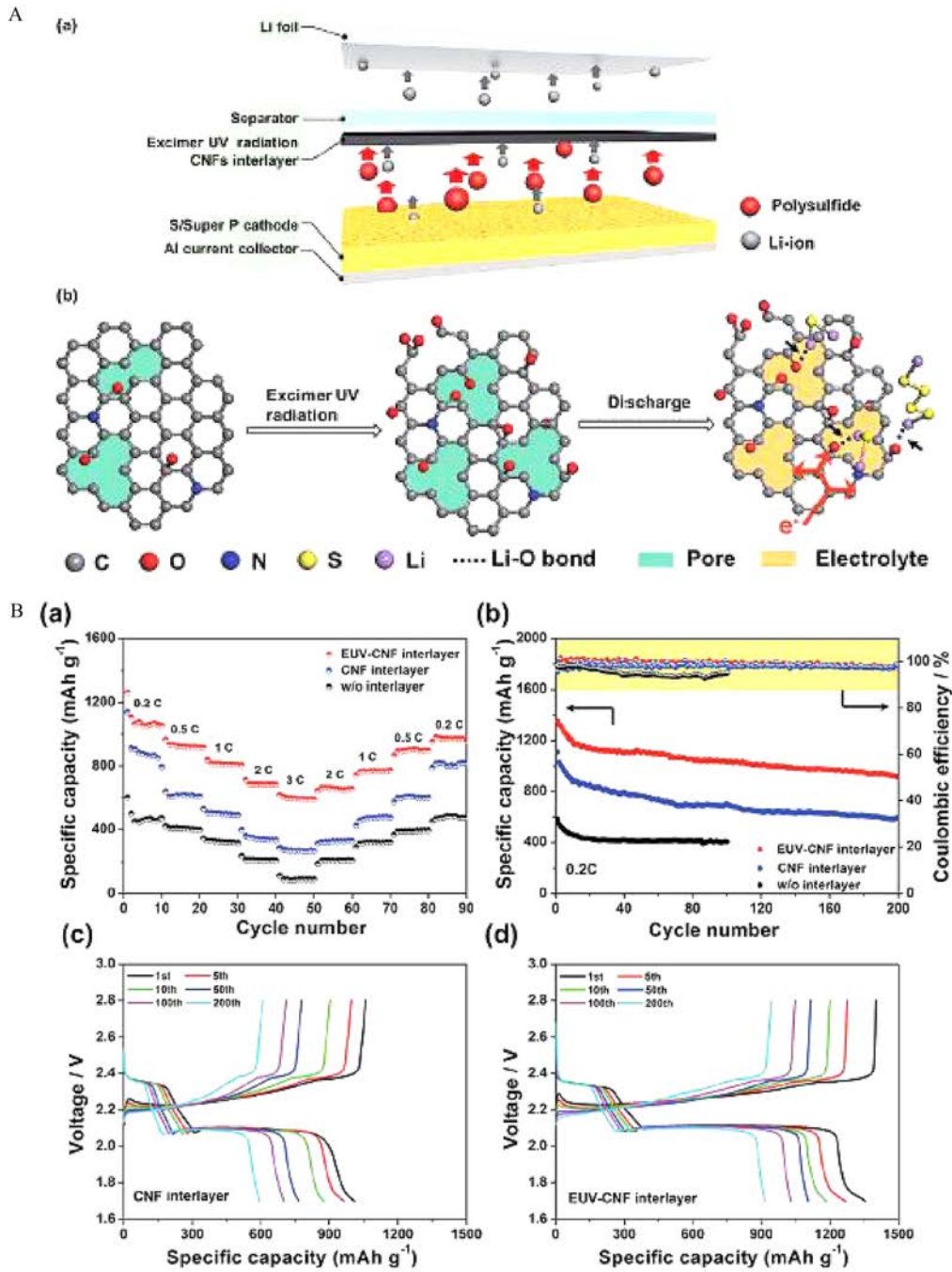


图 5 (A)EUV-CNF 抑制穿梭效应示意图(a)及 EUV-CNF 成键及化学吸附 Li₂S_x 示意图(b);(B)不同夹层电池的倍率、循环性能、充放电曲线^[47]

Fig. 5 (A) Schematic illustration of polysulfides shuttle with EUV-CNF interlayer (a), and element variation and the mechanism of polysulfide adsorption (b); (B) Electrochemical performances of Li-S batteries (a-d)^[47].

多功能正极夹层的结构设计可以从分层多孔结构设计、孔径选择、导电性、电解液吸收能力、结构稳定性等方面考虑,以有效提升锂硫电池电化学性能.其中,多孔性的设计和孔径选择需考虑到微孔(阻止多硫化物扩散)和介孔(电解液通道)的

数量比例,从而有效吸附或拦截溶解于电解液中的多硫化物,抑制穿梭效应,且正极夹层多孔性可以容纳硫正极的体积效应,实现物理结构稳定;导电性的增强,如构建连续碳骨架或交织的纤维网络等,可以明显降低正极的阻抗,并且导电夹层可

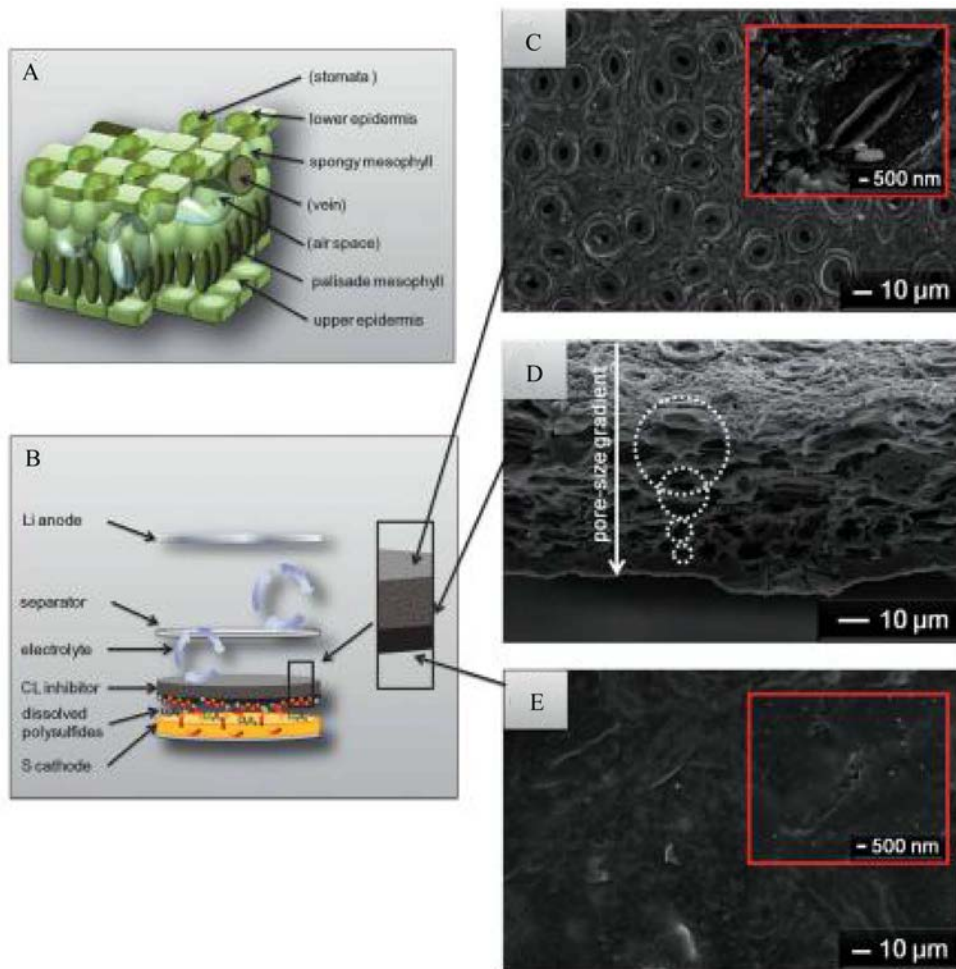


图 6 叶子(A), 碳化树叶(B)抑制穿梭及碳化树叶电解质储区表面、横截面、多硫化物封锁膜层表面 SEM 照片(C-E)^[39]

Fig. 6 Schematics of (A) the leaf and (B) the CL polysulfide diffusion inhibitor; SEM microanalyses of (C) surface of the electrolyte reservoir, (D) cross-section of the CL, and (E) surface of the polysulfide locking-film^[39].

以传输电子到捕获的多硫化物, 进行再活化以增大硫利用率^[56];同时, 正极夹层优异的电解液吸收能力有利于稳定住含有溶解多硫化物的电解液;而夹层的结构稳定性要求物理稳定和化学稳定两方面, 从而具有强健的机械力以保证夹层在长期循环中的结构完整, 且避免被腐蚀破坏;此外, 极性官能团的引入可以通过化学键合加强夹层对多硫化物的吸附. 但外加的夹层的加入会相应地增加电池质量, 从而影响电池的能量密度, 因此在设计多功能正极夹层结构时, 需权衡夹层厚度和电池电化学性能.

3 正极载硫结构设计

在锂硫电池体系中, 单质硫作正极存在导电性差、体积效应等问题, 而已有研究表明, 采用碳材料, 如微孔碳^[7]、碳纳米管^[57]、碳纳米纤维^[58]和石

墨烯^[59-60]等, 和硫形成碳硫复合材料作正极, 可以显著提升正极导电性, 并缓解体积效应^[61]. 但是, 非极性的碳材料和极性的多硫化物间的吸附力弱, 仍无法有效抑制穿梭效应. 目前, 在碳硫复合材料基础上引入极性的物质如 TiO_2 ^[62]、 MnO_2 ^[63-64]等, 或掺杂极性的杂原子(如 N), 并结合新型正极载硫结构设计, 可以增强正极复合材料的极性, 更好地吸附多硫化物, 抑制穿梭效应, 提升电池电化学性能.

徐茂文课题组^[65]提出极性空心小管结构作为载硫结构, 可以物理地阻挡 LiPS 向外扩散的路径, 从而将其封装在负极的内部空隙中, 据此设计了一种由空心金属和极性 Co_9S_8 管构成的新型砗状高导电蜂窝状球形正极 ($\text{S}@ \text{Co}_9\text{S}_8$). 其中, Co_9S_8 不但可以通过强化学吸附作用固定多硫化物, 还可以作为催化剂加速多硫化物氧化还原动力学,

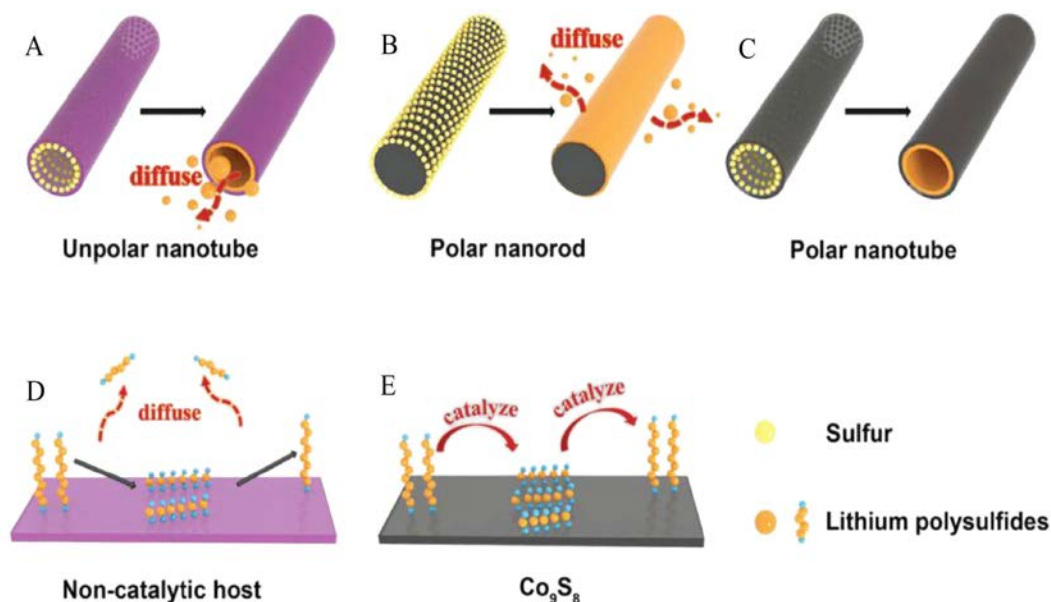


图 7 非极性纳米管(A),极性纳米棒(B),极性纳米管(C)限制多硫化物示意图;不使用(D)/使用(E)催化剂时多硫化物转化和扩散示意图^[65]

Fig. 7 Schematic illustrations of polysulfides shuttle using unpolar nanotube (A), polar nanorod (B), polar nanotube (C); polysulfides conversion and diffusion without (D)/with (E) catalytic Co_9S_8 ^[65]

促进长链多硫化锂转化反应(图 7). 该正极结构运用于锂硫电池体系时,在 1 C 倍率下测试时,初始放电容量达 $920 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 600 周后,仍保持为 $756.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能优秀.

异质结构受益于界面的内部电场,可促进电荷传输并增强表面反应动力学. 徐茂文课题组^[66]将这一概念引入正极载硫结构设计,制备了双面 $\text{NiO-NiCo}_2\text{O}_4$ 异质结构@C 中空纳米笼. 其中, NiO ^[67]对多硫化锂具有很强的吸附作用,可以通过分子水平的物理和化学相互作用起到固定作用;而 NiCo_2O_4 ^[68-69]具有更好的导电性和氧化还原活性,可以促进多硫化锂转化反应中的电子转移. 使用 $\text{S/NiO-NiCo}_2\text{O}_4\text{@C}$ 复合材料作正极时, 锂硫电池表现出了低极化和优异的倍率性能. 并且,在 0.5 C 倍率下测试时, 初始放电容量达 $920 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 500 周后,仍保持为 $716.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且库仑效率保持在 98%以上,表现出优异的电化学性能.

已有研究表明,在碳材料掺杂极性的杂原子可以有效增强材料表面极性. 并且,三元金属碳化物、氮化物及碳氮化物(统称 MXene,可表示为 $\text{M}_{m+1}\text{X}_n\text{T}_x$,其中, M 表示过渡金属; X 表示碳、氮、碳/氮; T 表示表面终止基团;)具有层状结构、高电导性以及显著的化学稳定性,可以作为潜在的正极

材料^[70]. Dan Wang 课题组^[71]设计并制备了高度褶皱的氮掺杂的 MXene 纳米片($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)作为正极载硫材料 ($\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$). 掺 N 的 MXenes 的极性表面性质能够通过路易斯酸性亲和力结合多硫化锂,并且其多孔结构可以在实现物理抑制多硫化锂扩散的同时,有效容纳高硫载量和硫的体积膨胀. 并且使用 $\text{S/N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作正极时, 具有可观的初始放电容量($1144 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和循环性能(2 C 倍率下循环 1000 周后,容量为 $610 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

正极载硫材料和结构设计可以通过极性材料或杂元素的引入来增加正极材料的表面极性,从而实现多硫化物的化学吸附,抑制穿梭效应,改善电化学性能. 在此基础上,结合层状或多孔结构还可以实现对多硫化物的物理阻隔,并可以为高硫载量和硫正极的体积膨胀提供空间. 同时,新型载硫材料优异的氧化还原活性,可以促进多硫化锂转化反应中的电子转移. 此外,将催化剂材料引入载硫材料,能够加速多硫化物的氧化还原动力学,使多硫化物可以快速转化,从而抑制其扩散并提升锂硫电池电化学性能.

4 负极结构设计

锂金属做负极存在的锂枝晶和锂表面腐蚀问题同样降低了电池效率和循环性能^[72]. 在锂硫电池

体系中, 虽然锂表面 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的沉积还原可以缓解枝晶生长问题^[73-74], 但是持续的锂表面腐蚀依旧存在, 且穿梭过来的多硫化锂也会参与锂表面连续的 SEI 膜生成^[75]. Sion Power^[76] 发现电解液添加剂 LiNO_3 可以有效地抑制多硫化锂和锂之间的有害反应, 从而延长电池寿命, 从而对锂金属正极进行结构设计也为锂负极问题提供了一个崭新的解决思路. Jean-Marie Tarascon 课题组^[77] 尝试将硫直接沉积在锂表面得到 S_Li 做负极, 以碳材料做正极. 这一结构设计在锂表面发生了硫化物的原位析出, 避免了碳硫复合材料做正极时在多孔碳基质内形成有害 Li_2S 的问题, 并且在锂表面形成了保护性的 SEI 膜, 有利于电池循环性能的提升.

刘俊课题组^[78] 使用压实的石墨薄膜作为夹层, 通过隔膜和锂负极相连, 设计出了全新的混合负极(图 8A). 该混合负极结构运用于锂硫电池, 石墨层和锂构建的短路结构, 使得在充放电过程中形成锂化的石墨夹层. 锂化石墨起到了人工 SEI 膜作用, 使 Li^+ 的脱嵌和与溶解的多硫化物副反应分开. 负极界面的氧化还原反应从锂表面转移至石墨表面, 避免了锂金属和多硫化锂的有害副反应, 降低了锂金属负极不可逆的硫活性物质损失, 并且结合锂化石墨夹层提供的物理屏障, 共同作用提升了锂硫电池的电化学性能.

通过对锂金属负极的结构设计和锂表面保护

对解决锂负极的枝晶和腐蚀问题具有极大帮助. 通过负极夹层的引入或负极结构改造实现负极发生氧化还原反应的界面转移, 从而避免不稳定锂表面和溶解于电解液中的多硫化锂间的副反应, 减少硫活性物质的流失, 有效提升锂硫电池的电化学性能(图 8B).

5 总结与展望

将多功能隔膜和夹层的设计运用于锂硫电池体系可以有效地限制多硫化物的扩散、再活化沉积的硫化物以及保护锂负极, 从而减少活性物质的流失、提升硫利用率和库仑效率并且增加电池比容量、延长循环寿命. 其中, 隔膜设计主要通过官能团引入等化学手段或孔结构设计等物理方法堵塞或吸附多硫化物, 抑制穿梭效应, 并通过碳材料的涂覆以及如 MoS_2 薄层等结构的引入赋予了隔膜高导电性、锂离子导率等特性. 夹层的设计可分为正极夹层和负极夹层. 正极夹层的引入从化学和物理吸附两方面阻隔多硫化物向隔膜的扩散, 并结合高导电率的特性, 提高硫利用率, 还能有效缓解硫正极的体积效应; 负极夹层可以有效缓解锂金属表面和多硫化锂的有害反应, 减少硫活性物质的不可逆损失.

在之后的隔膜结构设计中, 将官能团引入等化学手段或孔结构设计等物理方法结合制备出多功能隔膜, 可以更加有效地抑制多硫化物的穿梭.

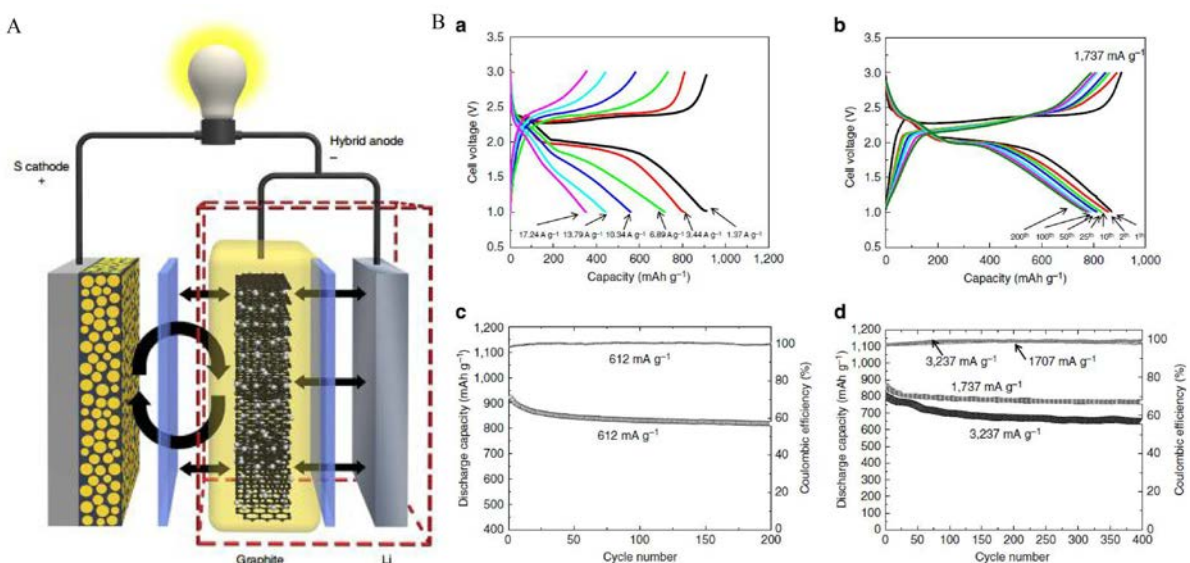


图 8 (A) 锂化石墨混合负极示意图; (B) 锂化石墨混合负极/硫电化学性能^[78]

Fig. 8 (A) Schematic illustration of the hybrid anode design; (B) Electrochemical behaviors of Li-S cells using the proposed hybrid anode^[78].

如离子选择性膜等的隔膜设计在堵塞多硫离子时也不可避免地牺牲了离子传导性,而通过多功能结合,如涂覆高锂离子导率涂层,可以有效缓解这一矛盾.目前,隔膜结构的研究基本针对硫正极一侧以抑制穿梭效应,但已有报导通过锂负极侧隔膜的聚多巴胺改性,抑制了锂枝晶生长.由此可见,锂负极侧隔膜的合理修饰和设计可以为锂负极枝晶问题、腐蚀问题、极化严重问题等提供解决方案,从而有效地处理负极导致的电池性能衰退、电解液消耗以及安全问题.

导电性、孔结构和表面特性都是夹层设计的必须考虑的因素.其中,孔结构的设计中,微孔主要阻止多硫化物扩散,而介孔主要作为电解液通道和锂离子通道,故存在不同大小孔的数量分布问题.张强课题组提供了一个理想的孔设计思路:长而曲折的微孔穿过夹层以用于电解质渗透并提供锂离子途径;大量的介孔位于大孔通道周围形成分支状结构延伸,以扩散渗透在夹层中的电解液;大量的微孔分散在支化结构中用于选择性吸收多硫化物.由此可见,石墨特有的分层结构可以很好地满足这一结构设计.将孔结构的物理吸附作用和引入极性官能团产生的化学吸附相结合,可以进一步增加夹层对多硫化物的吸附能力.同时,负极夹层的研究对解决锂负极问题具有很大的促进作用.考虑到外加的夹层所附加的重量会影响电池的能量密度,功能丰富、质量轻盈、结构稳定的新型结构夹层需要更深入的研究.

通过对正极载硫材料和结构的设计,可以赋予正极高表面极性、高导电性、多孔性,甚至是高氧化还原性和催化性等特点.正极的强表面极性可以对极性的多硫化物具有更强的化学吸附力,结合多孔结构具有的物理阻隔,有效抑制多硫化物的穿梭.同时,多孔性可以容纳正极硫在循环过程中的体积效应,保证了优异的循环稳定性.而高氧化还原性和催化性等特点可以加速多硫化物的氧化还原动力学和转化反应.通过多个特点的合理结合或继续赋予正极载硫材料新的结构特征,可以进一步优化锂硫电池的电化学性能.

为了达到上述目标,需要对锂硫电池体系的工作机理和过程做更深入和具化的认识,对隔膜和夹层的功能进行准确定位,对电池结构进行更加合理设计.在以高硫利用率、高比容量、长循环寿命为目标的基础上,综合考虑材料中硫含量、电

极载量和压实密度、过量锂负极以及电解液/硫比例等重要电池参数以及电池一致性,尤其是要切实解决安全性问题的前提下,实现高能量密度锂硫电池的规模制备和实际应用.

参考文献(References):

- [1] Van Noorden R. A better battery[J]. *Nature*, 2014, 507(7490): 26-28.
- [2] 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.
- [3] Chen L, Shaw L L. Recent advances in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 770-783.
- [4] Yuan S Y(袁守怡), Pang Y(庞莹), Wang L N(王丽娜), et al. Advances and prospects of lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(5): 453-463.
- [5] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(50): 13186-13200.
- [6] Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(6): 499-502.
- [7] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [8] Arora P, Zhang Z. Battery separators[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [9] Cheon S E, Choi S S, Han J S, et al. Capacity fading mechanisms on cycling a high-capacity secondary sulfur cathode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(12): A2067-A2073.
- [10] Jin Z Q, Xie K, Hong X B, et al. Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 163-167.
- [11] Huang J Q, Zhang Q, Peng H J, et al. Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 347-353.
- [12] Yao H B, Yan K, Li W Y, et al. Improved lithium-sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3381-3390.
- [13] Chung S H, Manthiram A. Carbonized eggshell membrane as a natural polysulfide reservoir for highly reversible

- Li-S batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(9): 1360-1365.
- [14] Balach J, Jaumann T, Klose M, et al. Functional mesoporous carbon-coated separator for long-life, high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(33): 5285-5291.
- [15] Peng H J, Wang D W, Huang J Q, et al. Janus Separator of polypropylene-supported cellular graphene framework for sulfur cathodes with high utilization in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(1): 1500268.
- [16] Walther A, Müller A H E. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [17] Pang Q, Tang J T, Huang H, et al. A nitrogen and sulfur dual-doped carbon derived from polyrhodanine@cellulose for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(39): 6021-6028.
- [18] Pei F, Lin L L, Fu A, et al. A two-dimensional porous carbon-modified separator for high-energy-density Li-S batteries[J]. *Joule*, 2018, 2 (2): 323-336.
- [19] Wang H Q, Zhang W C, Liu H K, et al. A strategy for configuration of an integrated flexible sulfur cathode for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(12): 3992-3996.
- [20] Kang H S, Sun Y K. Freestanding bilayer carbon-sulfur cathode with function of entrapping polysulfide for high performance Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(8): 1225-1232.
- [21] Yim T, Han S H, Park N H, et al. Effective polysulfide rejection by dipole-aligned BaTiO₃ coated separator in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(43): 7817-7823.
- [22] Su Y S, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1166.
- [23] Zheng Z M, Guo H C, Pei F, et al. High sulfur loading in hierarchical porous carbon rods constructed by vertically oriented porous graphene-like nanosheets for Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (48): 8952-8959.
- [24] Bai S Y, Liu X Z, Zhu K, et al. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(7): 16094.
- [25] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [26] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultra-fast molecular sieving through graphene oxide membranes[J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752-754.
- [27] Bai S Y, Sheng T L, Tan C H, et al. Distinct anion sensing by a 2D self-assembled Cu(I)-based metal-organic polymer with versatile visual colorimetric responses and efficient selective separations via anion exchange[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 2970-2973.
- [28] Stavila V, Talin A A, Allendorf M D. MOF-based electronic and opto-electronic devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5994-6010.
- [29] Bai S Y, Zhu K, Wu S C, et al. A long-life lithium-sulphur battery by integrating zinc-organic framework based separator[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4 (43): 16812-16817.
- [30] Ghazi Z A, He X, Khattak A M, et al. MoS₂/celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1606817.
- [31] Su Y S, Manthiram A. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8817-8819.
- [32] Manthiram A, Fu Y, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [33] Su Y S, Fu Y Z, Guo B K, et al. Fast, reversible lithium storage with a sulfur/long-chain-polysulfide redox couple [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(26): 8621-8626.
- [34] Su Y S, Fu Y, Cochell T, et al. A strategic approach to recharging lithium-sulphur batteries for long cycle life[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2985.
- [35] Fu Y, Su Y S, Manthiram A. Li₂S-carbon sandwiched electrodes with superior performance for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300655.
- [36] Zu C X, Su Y S, Fu Y Z, et al. Improved lithium-sulfur cells with a treated carbon paper interlayer[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(7): 2291-2297.
- [37] Chung S H, Manthiram A. A hierarchical carbonized paper with controllable thickness as a modulable interlayer system for high performance Li-S batteries[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(32): 4184-4187.
- [38] Zhang K, Qin F R, Fang J, et al. Nickel foam as interlayer to improve the performance of lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18 (4): 1025-1029.
- [39] Chung S H, Manthiram A. A natural carbonized leaf as polysulfide diffusion inhibitor for high-performance lithium-sulfur battery cells[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(6):

- 1655-1661.
- [40] He X M, Ren J G, Wang L, et al. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(1): 154-156.
- [41] Yuan L X, Yuan H P, Qiu X P, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1141-1146.
- [42] Xiao Z B, Yang Z, Wang L, et al. A lightweight TiO₂/graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2891-2898.
- [43] Zhao T, Ye Y, Peng X, et al. Advanced lithium-sulfur batteries enabled by a bio-inspired polysulfide adsorptive brush[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(46): 8418-8426.
- [44] Balach J, Jaumann T, Mühlenhoff S, et al. Enhanced polysulfide redox reaction using a RuO₂ nanoparticle-decorated mesoporous carbon as functional separator coating for advanced lithium-sulphur batteries[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(52): 8134-8137.
- [45] Li Q, Liu M, Qin X Y, et al. Cyclized-polyacrylonitrile modified carbon nanofiber interlayers enabling strong trapping of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(33): 12973-12980.
- [46] Xing L B, Xi K, Li Q, et al. Nitrogen, sulfur-codoped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and-power lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 22-28.
- [47] Wu K S, Hu Y, Shen Z, et al. Highly efficient and green fabrication of a modified C nanofiber interlayer for high-performance Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(6): 2693-2699.
- [48] Chung S H, Manthiram A. A polyethylene glycol-supported microporous carbon coating as a polysulfide trap for utilizing pure sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(43): 7352-7357.
- [49] Seh Z W, Wang H T, Liu N, et al. High-capacity Li₂S-graphene oxide composite cathodes with stable cycling performance[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(4): 1396-1400.
- [50] Seh Z W, Zhang Q F, Li W Y, et al. Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder[J]. *Chemical Science*, 2013, 4(9): 3673-3677.
- [51] Kim J, Cote L J, Huang J X. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(8): 1356-1364.
- [52] Lightcap I V, Kamat P V. Graphitic design: prospects of graphene-based nanocomposites for solar energy conversion, storage, and sensing[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 46(10): 2235-2243.
- [53] Wang X F, Wang Z X, Chen L Q. Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 65-69.
- [54] Chung S H, Manthiram A. Lithium-sulfur batteries with superior cycle stability by employing porous current collectors[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 569-576.
- [55] Barchasz C, Mesguich F, Dijon J, et al. Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 211: 19-26.
- [56] Yu J P(余劲鹏), Zhang M(张明), Ding F(丁飞), et al. Effects of carbon interlayer on electrochemical performance of lithium-sulfur cell[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2014, 20(2): 105-109.
- [57] Chen S Q, Sun B, Xie X Q, et al. Multi-chambered micro/mesoporous carbon nanocubes as new polysulfides reservoirs for lithium-sulfur batteries with long cycle life[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 268-280.
- [58] Lu S T, Cheng Y W, Wu X H, et al. Significantly improved long-cycle stability in high-rate Li-S batteries enabled by coaxial graphene wrapping over sulfur-coated carbon nanofibers[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2485-2489.
- [59] 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.
- [60] Zhou G, Yin L C, Wang D W, et al. Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5367-5375.
- [61] Zhou L(周兰), Yu A S(余爱水). Current status and prospect of cathode materials for lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(3): 211-220.
- [62] Seh Z W, Li W, Cha J J, et al. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1331.
- [63] Wang X L, Li G, Li J D, et al. Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultra-long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(8): 2533-2538.

- [64] Li Z, Zhang J T, Lou X W. Hollow carbon nanofibers filled with MnO_2 nanosheets as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(44): 12886-12890.
- [65] Dai C L, Lim J M, Wang M Q, et al. Honeycomb-like spherical cathode host constructed from hollow metallic and polar Co_9S_8 tubules for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1704443.
- [66] Hu L Y, Dai C L, Liu H, et al. Double-shelled $\text{NiO-NiCo}_2\text{O}_4$ heterostructure@carbon hollow nanocages as an efficient sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018: 1800709.
- [67] Zheng J M, Tian J, Wu D X, et al. Lewis acid-base interactions between polysulfides and metal organic framework in lithium sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2345-2352.
- [68] Yu L, Zhang G Q, Yuan C Z, et al. Hierarchical $\text{NiCo}_2\text{O}_4@$ MnO_2 core-shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(2): 137-139.
- [69] Li J F, Xiong S L, Liu Y R, et al. High electrochemical performance of monodisperse NiCo_2O_4 mesoporous microspheres as an anode material for Li-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2013, 5(3): 981-988.
- [70] Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(13): 3907-3911.
- [71] Bao W Z, Liu L, Wang C Y, et al. Facile synthesis of crumpled nitrogen-doped MXene nanosheets as a new sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(13): 1702485.
- [72] Aurbach D, Zinigrad E, Teller H, et al. Factors which limit the cycle life of rechargeable lithium (metal) batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000, 147(4): 1274-1279.
- [73] 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.
- [74] Mikhaylik Y V, Kovalev I, Schock R, et al. High energy rechargeable Li-S cells for EV application: status, remaining problems and solutions[J]. *ECS Transactions*, 2010, 25(35): 23-34.
- [75] Zheng J M, Gu M, Chen H H, et al. Ionic liquid-enhanced solid state electrolyte interface (SEI) for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(29): 8464-8470.
- [76] 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.
- [77] Demir-Cakan R, Morcrette M, Guéguen A, et al. Li-S batteries: simple approaches for superior performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 176-182.
- [78] Huang C, Xiao J, Shao Y Y, et al. Manipulating surface reactions in lithium-sulphur batteries using hybrid anode structures[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3015.

Current Status and Prospect of Battery Configuration in Li-S System

CHEN Jia-hang, YANG Hui-jun, GUO Cheng, WANG Jiu-lin*

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Commercial lithium-ion batteries (LIBs) are incapable of satisfying the increasing demand for emerging electronic devices due to their limited energy density. Among the next-generation batteries, lithium-sulfur (Li-S) batteries are becoming a promising energy-storage system due to their high theoretical energy density and natural abundance of sulfur. However, the shuttle of soluble polysulfide intermediates between two electrodes, as well as the problem on Li metal anode, lower the utilization of active material and lead to the loss of specific capacity and rapid capacity fading. All the above challenges limit the further application of Li-S batteries. Recently, various novel battery configurations have been reported in Li-S system, such as the construction design of multi-functional separator, cathode interlayer, brand sulfur hosts, as well as hybrid anode. The novel structure designs have been proved effective to relieve the intrinsic problems of Li-S batteries. Herein, we summarize the developments in separator modification and carbon-based interlayer in Li-S batteries. In the end, a perspective for future research direction of Li-S batteries is also presented.

Key words: lithium-sulfur batteries; battery configuration; shuttle effect; lithium anode protection