

魏浩 杨志◎编著

0 锂硫电池 +

Lithium
Sulfur
Batteries



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

前 言

锂硫电池(Lithium Sulfur Batteries)具有比容量高、能量密度高、环境友好、价格低廉、循环稳定等特点,在可再生能源利用领域有很好的应用前景,已引起研究人员的广泛关注。锂硫电池与现有的锂离子电池相比具有更高的能量密度,一度被看作是锂离子电池的替代品。但是目前锂硫电池在循环过程中的容量衰减问题十分严重,这阻碍了锂硫电池的商业化进程。国内外针对锂硫电池的性能改善做了大量研究,但国内还没有一本系统论述锂硫电池的著作。

近年来我们课题组展开对锂硫电池正极材料方面的研究,在教学和研究过程中,深切感受到出版一本系统介绍锂硫电池书籍的必要性,通过对近期锂硫电池研究领域代表性的研究工作进行系统总结,为从事锂硫电池研究的人员,尤其是刚刚进入该领域的读者提供一本有参考价值的综述性质工具书,以促进锂硫电池的发展,并全面反映国内外科学工作者在这方面的研究进展。

本书共有 10 章:第 1 章对锂硫电池进行简单介绍;第 2 章对锂硫电池正负极充放电反应过程中发生的化学反应进行解析;第 3 章通过归纳总结报道过的锂硫电池正极材料,对已经用于锂硫电池中的正极材料进行归类和分析;第 4 章介绍锂硫电池的负极保护措施;第 5 章介绍对提高锂硫电池性能起到至关重要作用的隔膜系统以及目前研究中的新型多功能隔膜系统;第 6 章介绍锂硫电池黏结剂;第 7 章

介绍组装锂硫电池常用的电解质,包括液态电解质、固态电解质及离子态电解质;第8章介绍表征锂硫电池性能的常见手段、原理及应用;第9章介绍用于锂硫电池系统的集流体的性质及种类;第10章对锂硫电池未来的发展方向进行简单的展望。本书所有内容均通过具体实例的图片直观地加以描述,力求描述结构清楚、合成方法具体、规律总结可信、性质选取有代表性。

目 录

第 1 章 锂硫电池概述	1
1.1 锂硫电池的发展简史	2
1.2 锂硫电池性能	4
第 2 章 锂硫电池理论基础	8
2.1 锂硫电池工作机理	8
2.2 锂硫电池存在的主要问题	15
第 3 章 正极材料	19
3.1 硫/碳复合电极简介	20
3.2 硫/多孔碳复合材料	20
3.3 硫/石墨烯复合材料	27
3.4 硫/金属化合物复合材料	32
3.5 硫/导电聚合物	39
3.6 中空结构材料在锂硫电池中的应用	43
第 4 章 负极保护	58
4.1 电解质添加剂	58
4.2 涂层法	60

4.3 其他保护方法	62
第5章 隔膜	64
5.1 表面电镀隔膜	64
5.2 抑制多硫化物扩散隔膜	68
5.3 改善正极侧隔膜	70
5.4 改善负极侧隔膜	71
5.5 新型隔膜	73
5.6 隔膜总结	75
第6章 黏结剂	80
6.1 新型电池黏结剂	80
6.2 多功能黏结剂	83
第7章 电解质	88
7.1 液态电解质	89
7.2 固态电解质	89
7.3 安全性电解质	95
第8章 锂硫电池表征技术	100
8.1 标准方法	101
8.2 形态检测	104
第9章 集流体	109
9.1 传统集流体结构设计	110
9.2 新型碳基材料集流体及金属集流体	111

第 10 章 前景与展望.....	115
10.1 正极材料.....	115
10.2 负极材料.....	116
10.3 其他重要组分.....	117

第 1 章

锂硫电池概述

当今世界,人们越来越重视对环境的保护。为了实现这一目标,一方面需要减少对化石燃料的使用,另一方面要加大对可持续能源的开发,并努力向清洁可再生能源转变,如太阳能和风能。然而,可再生能源本身有间断性质,要想对其进行持续输出,必须配备先进的能量存储系统,有效收集这些可再生能源并且按需释放能量。

电池系统作为能量储存和释放的有效中介,在储能系统中发挥着关键作用,近年来取得了飞速的发展。图 1-1 展示了目前储能电

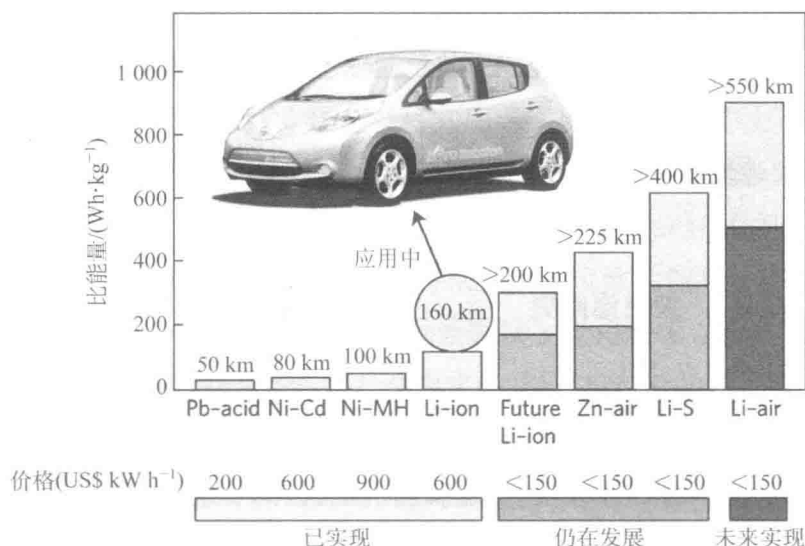


图 1-1 一些可充电电池的实际特定能量、预期行驶距离和价格

池在电动汽车领域的应用情况及研究前景。从图中可以看出,锂离子电池发展至今,虽然较镍镉等传统电池具有一定优势,但是仍然难以满足电动汽车高耗能的需求,这促使研究人员开发出更加合理有效的电池能源系统^[1-4]。

锂离子电池自从商业化以来,由于其质量轻、绿色环保、寿命长等优势,在人们的日常生活中发挥着关键作用。由于锂离子电池中锂离子只能嵌入层状电极材料中某些特定位点,理论能量密度难以充分满足大规模的产业应用(如电动汽车领域和家庭能量收集装置),研究人员针对锂存在的缺陷,也找到了钠、钾、镁等替代元素。但是锂一直是电化学能量储存系统的关注焦点,原因有二:一是技术上锂在这类电池中一直是最小的电荷载体,这使得用锂设计的高能量电池有无与伦比的优势;二是锂基电池在过去几十年得到了广泛的研究,研究体系比较成熟。在锂作负极的电池体系中,金属锂能够提供高达 $3\,861\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的特定容量。而锂硫电池是采用硫或含硫复合物作为正极,锂为负极,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高能量密度电池体系,具有成本低、环境友好等优点,理论比容量和能量密度分别为 $1\,675\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2\,600\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是目前已商业化锂离子电池理论能量密度的 5 倍以上^[5-6]。

1.1 锂硫电池的发展简史

1.1.1 锂电池简史

锂电池是 20 世纪以来最为成功的储能电池,锂硫电池的研究在某种程度上可以看作是锂电池研究的分支。

锂电池,简称锂电,包括金属锂电池、锂离子电池、锂硫电池、锂空电池等。20 世纪 80 年代研究人员就开始了锂离子电池体系的相

关研究。90年代,索尼开发出了商业化的锂离子电池,对锂离子电池的发展起到了重要的推进作用。经过20多年的发展,锂离子电池在智能手机、笔记本电脑等便携式电子设备中已得到广泛的应用。但现有商业化的锂离子电池能量密度已接近其理论容量,随着人们对电子产品以及纯电动汽车(如特斯拉所用锂电池组的能量密度约为 $170 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)要求的不断提升,已不能满足高速发展的需求。

1.1.2 锂硫电池发展历程

1962年,Herbet和Ulam首次提出使用硫作为正极材料用于电池系统中。随后,Rao于1966年为有机电解质的金属硫电池申请了专利,该专利中的电解质为碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中的一种或多种组成,电池的开路电压在 $2.35 \sim 2.5 \text{ V}$ 之间。1976年,Whittingham等人^[2]将层状 TiS_2 用作电池正极,金属锂为负极,制备出了 $\text{Li}-\text{TiS}_2$ 二次电池,但由于锂“枝晶”等安全性问题未能进行商业开发,后来被可充电电池取代而搁置。

2000年开始,研究人员将注意力更多地集中在了可充电锂硫电池上,致力于开发导电的锂硫复合材料和固体电解质,研究长寿命锂硫电池的降解原理,力图开发出电化学性能优越的锂硫电池。2009年,Nazar^[7]使用 CMK-3 作电极将其用于锂硫电池系统中去,将电池的比容量提高到 $1320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,开启了锂硫电池研究的新篇章。

国外锂硫电池的研究相对成熟。日本一直将锂硫电池的研发看作一项重要科研项目,计划不久的将来使锂硫电池的能量密度达到 $500 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。美国公司在锂硫电池领域也保持着领先地位,Sion Power公司开发出能使笔记本电脑连续工作8小时的锂硫电池。2010年,该公司又将锂硫电池应用在无人飞机上,图1-2是Sion Power公司试验时所用的无人飞机,该飞机依靠太阳能进行自充电,达到了连续飞行14天的记录。



图 1-2 Sion Power 公司试验时所用的无人机

1.2 锂硫电池性能

1.2.1 电池容量和比容量

电池容量是电池性能的重要参数。电池的容量如果不足,设备就需要频繁充电,严重损害设备的寿命。早期的手机,正常情况下,充满电可以待机 3~5 天,更好的品牌待机时间可以达到 7 天以上。如今苹果、安卓等智能手机的功耗更大,而现有的电池容量已不能满足进一步的需求。

容量的单位一般为“mA·h”,通常分为额定容量和实际容量。额定容量是指蓄电池在充放电电压达到截止电压的情况下所能提供的容量。实际容量小于额定容量,在不同的环境中,电池的实际容量是不同的。

评价锂硫电池体系电池容量性能时通常使用比容量参数,比容量通常分为重量比容量和体积比容量,重量比容量指的是单位重量

的活性物质释放的能量;体积比容量指的是单位体积的活性物释放的电量,单位为 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.2.2 能量密度

能量密度是指单位体积或单位重量的电池,可以储存和释放的电能,单位为 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$,分别代表重量比能量和体积比能量。

1.2.3 充放电倍率

充放电倍率会影响电池的连续电流和峰值电流,单位一般为 C(C-rate 的简写),如 1 C、5 C、10 C 等,这个参数是衡量充电和放电的速度。额定容量是 $10 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1}$,如果其额定充放电倍率是 1 C,那么就意味着电池可以以 10 A 的电流进行反复的充放电。如果最大放电倍率为 10 C 保持 10 s,最大充电倍率 5 C 保持 10 s,那么电池在 50 A 和 100 A 放电 10 s 和 100 s。

1.2.4 电压

与锂离子电池类似,锂硫电池的电压分为开路电压、工作电压和充电截止电压。

开路电压,即电池在开路状态下的端电压。电池的开路电压等于电池在断路时(即没有电流通过两极时)电池的正极电极电势与负极的电极电势之差。

工作电压,也就是当电池接入外电路且电路中存在电流时所产生的正负极电压差。一般情况下,因为电池自身内部存在电阻,导致放电时该电压低于开路电压,充电状态则相反。放电方式对电池的工作电压有很大的影响,如放电的时间、电流以及工作温度均会产生多重影响。

截止电压指的是电池正常工作时所能达到的电压限值,超过该电压限值范围将会对电池产生不可逆的恶性影响,使得电池容量以及稳定性下降,严重者可能导致发生不同程度的安全事故,如失火、爆炸等。

1.2.5 寿命

随着电池的不断循环使用,电池的容量和寿命也会相应地递减。以现有市场上的智能手机为例,其电池主要是锂离子电池,随着使用时间的增长,手机的充放电间隔时间越来越短,一天的充电次数随使用时间的增长而变多,这就是电池寿命严重衰减的表现。而对于锂硫电池来说,寿命问题更加严峻。锂硫电池的容量很高、比能量高、价格便宜等特点一直是其得到广泛关注的原因,但是锂硫电池久久不能得到商业化的原因就是它的寿命问题,它的容量损失过快,电池的储能性能会在很短的时间内迅速下降,这制约了它的商业化使用。

1.2.6 内阻

电池的内阻是指电池在工作时,电流流过电池内部所受到的阻力,它包括欧姆内阻和极化内阻,极化内阻又包括电化学极化内阻和浓差极化内阻。

内阻的单位一般是毫欧姆($\text{m}\Omega$),内阻大则表示充放电过程中内部功率损耗大,发热现象严重,这会导致电池老化加速进而寿命衰减严重,并且会影响高倍率下的应用。因此,内阻越小电池的使用寿命以及倍率性能也会随之提高。

参考文献

- [1] WHITTINGHAM M S. Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries [J]. Chemical Reviews, 2014,114(23):11414-11443.
- [2] WHITTINGHAM M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry

- [J]. Science, 1976,192:1126 - 1127.
- [3] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (4): 1167 - 1176.
- [4] DAHN J R, ZHENG T, LIU Y, et. al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials [J]. Science, 1995,270:590 - 593.
- [5] ZHENG D, ZHANG X R, WANG J K, et. al. Reduction mechanism of sulfur in lithium-sulfur battery: From elemental sulfur to polysulfide [J]. Journal of Power Sources, 2016,301:312 - 316.
- [6] VAN NOORDEN R. Sulphur back in vogue for batteries [J]. Nature, 2013,498 (7455):416 - 417.
- [7] 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(6): 500 - 506.

第 2 章

锂硫电池理论基础

锂硫电池的正极通常是硫和高导电性物质的复合材料,负极是金属锂片,在电池的充放电过程中硫和金属锂直接参与氧化还原反应。通过对锂硫电池的内部反应机理进行研究,能够更加深入地认识锂硫电池中穿梭效应等现象出现的原因,从而在理论层面上对高性能锂硫电池进行设计和开发。

2.1 锂硫电池工作机理

2.1.1 锂硫电池充放电机理

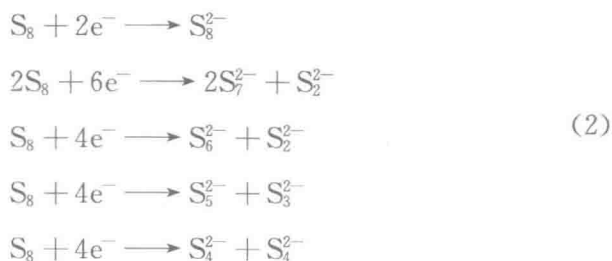
锂硫电池装配完成后,锂电极和硫正极之间存在电势差,因此电池开始工作时为放电状态。在锂硫电池系统中,锂离子从负极扩散到正极,并在放电过程中和正极材料相互作用。在充电过程中,锂离子和电子分别以相反的方式返回到正极,并通过电能的转换来存储化学能。充放电状态下的总体反应和分步反应如下:

放电过程的整体反应如下:

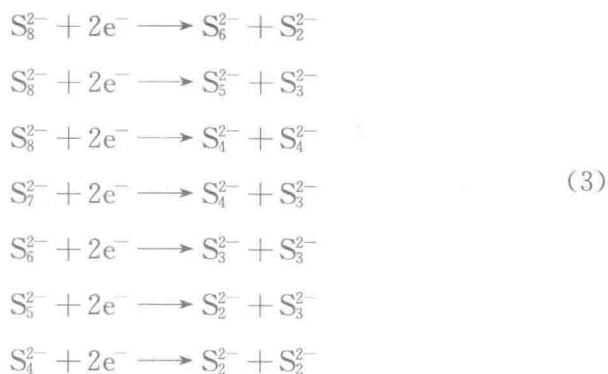


正极反应涉及还原反应及得电子过程：

第一步：



第二步：



第三步：



第四步：



负极反应包括氧化反应及失电子过程：



电池的放电曲线通常有两个平台：第一个平台位于 2.4~2.1 V 的范围内，对应于元素态的硫转变为可溶的高价态 PS 离子 S_n^{2-} ($4 <$

$n < 8$)；第二个平台位于 2.1~1.5 V 范围内,对应于高价态 PS 离子向低价态 PS 离子 Li_2S_2 和 Li_2S 转变。充电曲线通常只有一个平台。在 CV 曲线上,还原过程对应两个峰,氧化过程对应于一个峰。放电过程四个阶段可以分为:①固/液还原过程的双相代表元素硫 S_8 向 Li_2S_8 转移;②液相/液相的单相还原过程表示 Li_2S_8 向 Li_2S_n 转移 ($4 \leq n \leq 8$);③固/液还原过程的双相代表 Li_2S_n 向 Li_2S_2 或 Li_2S 转移;④固相/固相还原过程的双相代表 Li_2S_2 向 Li_2S 转移。表 2-1 表示放电过程的主要反应过程^[1]。从表 2-1 可以看出,固/固还原法的第三阶段在放电比容量贡献方面起主要作用。对应于表 2-2 中硫电极的放电比容量,四相放电深度明显不同^[2]。

表 2-1 锂硫电池反应机制

放电过程反应产物	转移电子数 (mol mol ⁻¹ S)	放电深度(%)	放电比容量 (mAh · g ⁻¹)
$\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_8^{2-}$	0.25	12.5	210
$\text{S}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_8^{3-}$	0.33	16.7	280
$\text{S}_8^{3-} \rightarrow \text{S}_4^{2-}$	0.5	25	420
$\text{S}_4^{2-} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2$	1	25	840
$\text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$	2	100	1 680

表 2-2 对应于硫电极的放电比容量的四相放电深度

高电压放电平台	低电压放电平台	损失能量
第一圈发生溶解的还原反应 $\text{S}_8 + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$	化学平衡 $\text{Li}_2\text{S}_6 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}_3$	达到平衡浓度时未反应的中间产物 $\text{Li}_2\text{S}_n + \text{Li}_2\text{S}$
还原分解	低电压放电平台的主导化学反应	不可逆容量损失
$\text{Li}_2\text{S}_8 + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 + \text{Li}_2\text{S}_2$	$\text{Li}_2\text{S}_3 + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_3$	● 聚硫化物的形成
$\text{Li}_2\text{S}_8 + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \longrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4$	相关沉淀反应 $\text{Li}_2\text{S}_3 + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_3$	● 锂溶剂/锂盐反应
	其他相关反应	● SEI 膜的形成及再度沉淀
		● 有效活性面积的减少
		● 电化学沉积

图2-1表示多硫化物阴离子的形成,图2-2和图2-3显示了锂硫电池中反应产物的结构[基于碳酸丙烯酯(PC)和TEGDME溶剂],通过计算能够得出各阶段的反应能和还原电位^[3]。

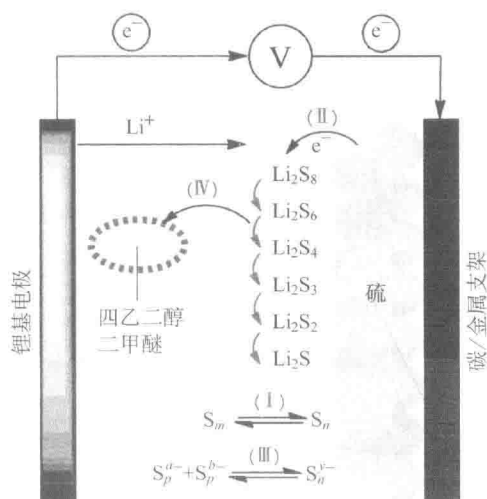


图2-1 锂硫电池分阶段反应

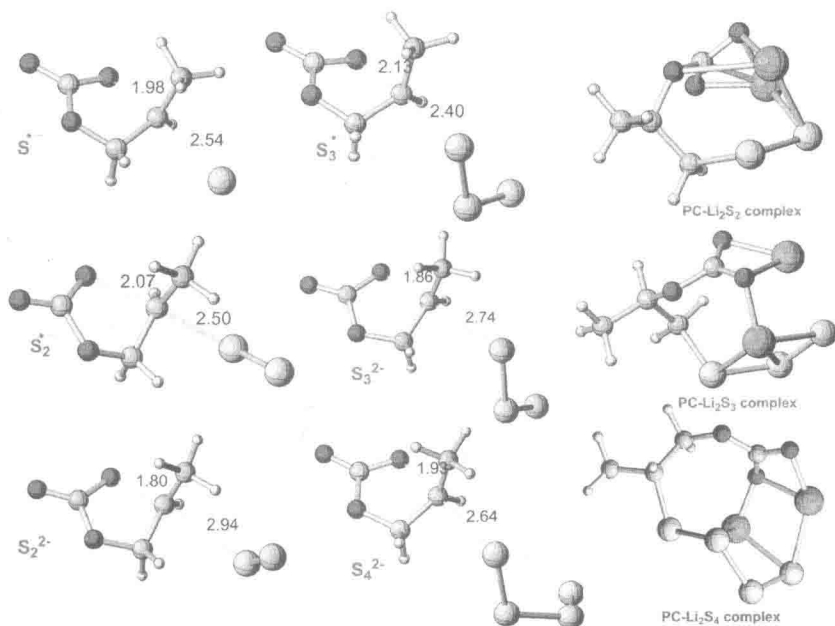


图2-2 锂硫电池反应中间物 C—O 键断裂的过渡态结构

(为了清楚起见,仅显示了PC的一部分)