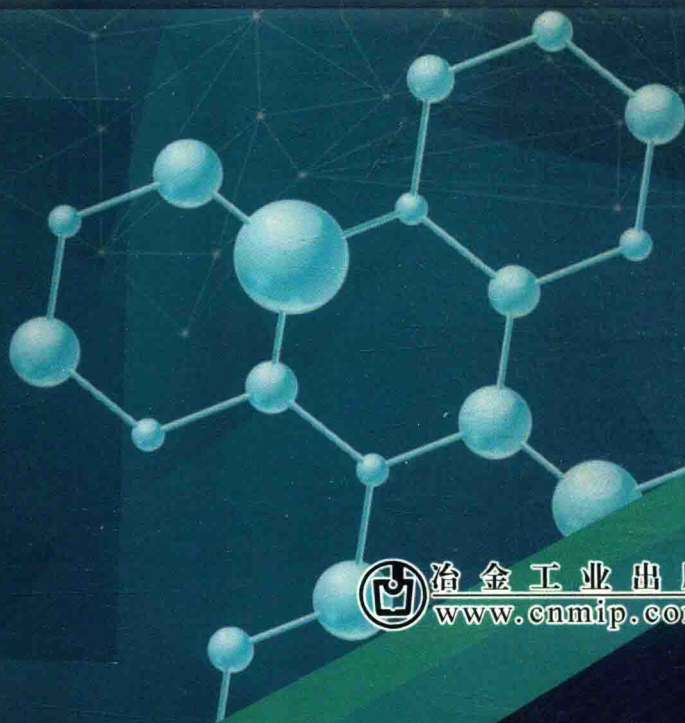


LI-LIU DIANCHI YUANLI JI ZHENGJI DE  
SHEJI YU GOUJIAN

# 锂硫电池原理及正极的 设计与构建

张义永 著



冶金工业出版社  
[www.cnmip.com.cn](http://www.cnmip.com.cn)



Metallurgical Industry Press  
冶金工业出版社

# 锂硫电池原理及正极的设计与构建

LI-LIU DIANCHI YUANLI JI ZHENGJI DE  
SHEJI YU GOUJIAN



扫码体验更多

冶金工业出版社精彩阅读

ISBN 978-7-5024-8480-4



9 787502 484804 >

定价98.00元

销售分类建议：电工技术

# 锂硫电池原理及正极的 设计与构建

张义永 著

北京  
冶金工业出版社  
2020

## 内 容 提 要

本书是作者在电化学储能领域研究取得进展而总结编写的一部学术专著。内容涵盖了锂硫电池的工作原理、研究成果,内容主要包括多种硫宿主材料和新型电极结构,即材料结构和电极结构的设计思想、制备方法、电化学性能及固硫机理,如碳基材料固硫、有机碳硫聚合物固硫、硫化锂改性及新型电极结构设计及构筑等。最后还对锂硫电池硫正极的研究现状进行总结和展望。本书选材新,内容少而精,注重科学性、先进性和适用性。

本书可作为电化学储能专业及相关专业教学用书,也可供从事电化学储能工作的科学技术人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

锂硫电池原理及正极的设计与构建/张义永著. —  
北京:冶金工业出版社,2020.4

ISBN 978-7-5024-8480-4

I. ①锂… II. ①张… III. ①锂蓄电池—研究  
IV. ①TM912

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第066442号

出版人 陈玉千

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8480-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京建宏印刷有限公司印刷

2020年4月第1版,2020年4月第1次印刷

169mm×239mm;16.5印张;321千字;254页

98.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

锂硫(Li-S)电池由于具有较高的理论比容量和比能量,且硫具有储量丰富、价格低廉和对环境友好等优点,而被认为是极具潜力的下一代储能体系。然而,由于其循环性能差、库伦效率低和活性材料利用率低等诸多问题,锂硫电池商业化应用一直难以实现。其中,硫正极存在的主要挑战为:

(1) 活性材料S及其放电产物 $\text{Li}_2\text{S}$ 的导电性差;

(2) 充放电循环过程中产生的多硫化锂易溶于有机电解液,导致“穿梭效应”;

(3) 充放电循环过程中体积膨胀。

为了解决锂硫电池硫正极存在的问题,作者从设计和制备新型材料及构建新型电极结构出发,一方面旨在从源头上将硫物种固定在硫正极侧,设计和开发了多种硫宿主材料,包括碳纳米管(CNT)/聚合物复合材料、不同还原程度的氧化石墨烯、双掺杂空心碳、双掺杂碳纳纤维/无定形碳材料及有机碳硫聚合物;另一方面旨在将溶解的硫物种吸附再利用,设计和开发了新型双集流体硫正极电极结构,包括在正极通过刮涂的方法构筑碳纤维/聚合物上集流体和通过静电纺丝的方法构筑纤维层上集流体,并系统研究了材料结构特性和硫正极电极构型对锂硫电池电化学性能的影响。

作者作为电化学储能领域科技研究人员,为了能给即将从事储能领域的同行以更多的借鉴,因此本书介绍锂硫电池正极方面的研究进展。为此,作者在阅读大量的文献以及与众多经验丰富的研究人员进行充分交流的基础上,结合自己在硫正极方面的研究,经过系统整理著成本书。

本书按照材料结构和电极结构的设计思想、制备方法、电化学性能

及固硫机理,介绍了多种硫宿主材料和新型电极结构。同时,对锂硫电池硫正极的研究进展进行总结和展望。

感谢冶金工业出版社的编辑以及其他有关人士对本书的出版给予的支持和帮助。最后感谢王红叶女士在本书的编写和校对过程中所做的工作。

由于作者水平所限,书中错漏之处,恳请批评指正。

作 者  
2019年12月

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 锂离子电池 .....	2
1.3 锂硫电池 .....	3
1.3.1 锂硫电池的发展历程 .....	3
1.3.2 锂硫电池的构型及反应机理 .....	4
1.3.3 锂硫电池的应用 .....	13
1.3.4 锂硫电池的挑战 .....	13
1.4 锂硫电池正极改性研究 .....	17
1.4.1 硫/碳复合材料 .....	18
1.4.2 硫/聚合物复合材料 .....	27
1.4.3 其他复合材料 .....	27
1.4.4 有机硫化物正极 .....	31
1.4.5 硫化锂作为正极材料 .....	33
1.4.6 硫正极结构设计及改性 .....	35
1.5 锂硫电池隔膜 .....	37
1.5.1 改善功能化隔膜的多硫化锂吸附能力 .....	40
1.5.2 赋予功能化隔膜催化/促进功能 .....	41
1.5.3 具有静电排斥效应的功能化隔膜 .....	41
1.5.4 具有空间阻挡作用的功能化隔膜 .....	42
1.5.5 多功能新型隔膜的构建 .....	43
1.5.6 隔膜功能化协同保护锂负极策略 .....	43
1.6 锂硫电池电解质 .....	44
1.6.1 液相电解质 .....	44
1.6.2 凝胶聚合物/固态电解质 .....	47
1.7 锂负极的研究进展 .....	47
1.7.1 无机材料 .....	49
1.7.2 有机聚合物 .....	50
1.7.3 无机-有机复合材料 .....	51

1.8 本书内容 .....	52
<b>2 制备技术和表征方法及其原理 .....</b>	<b>53</b>
2.1 材料制备技术方法 .....	53
2.1.1 喷雾干燥技术 .....	53
2.1.2 静电纺丝技术 .....	54
2.2 材料表征方法及原理 .....	55
2.2.1 扫描电子显微(SEM)技术及电子能谱 .....	55
2.2.2 透射电子显微镜(TEM)技术 .....	56
2.2.3 X射线光电子能谱分析(XPS) .....	57
2.2.4 X射线衍射分析(XRD) .....	63
2.2.5 元素分析 .....	65
2.2.6 热重分析(TG) .....	66
2.2.7 氮气等温吸脱附分析 .....	69
2.2.8 拉曼光谱分析(Raman spectrum) .....	69
2.2.9 红外光谱分析(IR) .....	71
2.2.10 紫外可见光谱分析(UV-vis) .....	72
2.3 电池组装及电化学性能测试 .....	73
2.3.1 电极制备 .....	73
2.3.2 电池组装及拆解 .....	73
2.3.3 电池充放电性能测试 .....	74
2.3.4 循环伏安测试(CV) .....	74
2.3.5 电化学交流阻抗测试(EIS) .....	75
2.3.6 恒电流间歇滴定法(GITT) .....	77
<b>3 碳基材料固硫 .....</b>	<b>81</b>
3.1 球形 S/CNT 复合材料固硫 .....	81
3.1.1 设计思想 .....	81
3.1.2 SCNT-PEG 复合材料表征 .....	83
3.1.3 SCNT-PEG-NNH 复合材料理化性质表征 .....	84
3.1.4 SCNT-PEG-NNH 复合材料的电化学性能分析 .....	87
3.1.5 固硫机理研究 .....	89
3.1.6 小结 .....	91
3.2 氧化石墨烯固硫 .....	91
3.2.1 设计思想 .....	91

---

3.2.2	复合材料形貌和结构表征 .....	93
3.2.3	复合材料电化学性能分析 .....	95
3.2.4	prGO 还原程度对固硫作用的影响分析 .....	97
3.2.5	S-prGO-VC-180-PDA 复合材料性能表征 .....	98
3.2.6	小结 .....	102
3.3	氮氧双掺杂空心碳球固硫 .....	103
3.3.1	设计思想 .....	103
3.3.2	CPA 普适性验证 .....	104
3.3.3	氮/氧双掺杂空心碳球的表征 .....	106
3.3.4	硫/双掺杂空心碳球复合材料的表征 .....	110
3.3.5	电化学性能分析 .....	113
3.3.6	机理研究 .....	116
3.3.7	小结 .....	121
4	有机碳硫聚合物固硫 .....	123
4.1	设计思想 .....	123
4.2	碳硫聚合物的形貌和结构表征 .....	125
4.3	碳硫聚合物的电化学性能分析 .....	130
4.4	小结 .....	137
5	硫化锂正极设计与构建 .....	138
5.1	设计思想 .....	138
5.2	形貌和结构表征 .....	140
5.3	电化学性能分析 .....	147
5.4	机理研究 .....	150
5.5	小结 .....	155
6	新型电极结构设计及构筑 .....	156
6.1	引言 .....	156
6.2	刮涂法构建高硫负载双集流体正极 .....	157
6.2.1	设计思想 .....	157
6.2.2	电极的微观结构表征 .....	157
6.2.3	电极的电化学性能分析 .....	159
6.2.4	机理分析 .....	162
6.2.5	小结 .....	164

---

6.3 静电纺丝法构建双集流体硫正极 .....	165
6.3.1 设计思想 .....	165
6.3.2 形貌和结构表征 .....	166
6.3.3 电化学性能分析 .....	169
6.3.4 机理研究 .....	174
6.3.5 小结 .....	177
7 总结与展望 .....	178
7.1 总结 .....	178
7.2 展望 .....	180
参考文献 .....	183
附录 .....	211
附录 I 化学电源基本术语和定义 .....	211
附录 II 锂硫电池商业化进程 .....	216
附录 III 原电池 第 1 部分:总则(GB 8897.1—2003) .....	221

# 1 绪 论

## 1.1 引言

能源是人类赖以生存的基本物质条件之一，具体体现为：（1）能源是一个国家国民经济的物质基础和保障；（2）能源是一个国家核心竞争力的重要组成部分。作为最大的发展中国家，我国对能源的需求尤为巨大，因此建立环保、经济、高效、可再生、稳定、安全的能源体系，对于我国实现伟大复兴和经济社会可持续发展至关重要。

化石能源作为当今能源体系中的重要组成部分，属于不可再生资源，在人类不断开发和使用下终将枯竭，且化石能源燃烧产生的二氧化碳及其他有害气体的大规模排放危及人类的生存环境。煤炭、石油和天然气等不可再生能源的过度使用，不仅引起了能源危机，还带来了一系列环境问题。为了人类生存发展的可持续性，采取行动减少化石能源消耗是必要的，也是必然的。因此人类迫切需要开发清洁、可再生的能源体系，如太阳能、风能和潮汐能等，以满足未来能源的需求。然而新能源的产生往往是间断的、不连续的，很难直接加到电网上利用，并且还受地域的限制，使用范围有限，为了将其大规模应用需要开发稳定且有效的储能系统。因此，在新能源的利用过程中，低成本、高安全性的大型储能设备至关重要。同时，面对化石能源急剧减少和日益严峻的环境问题，我国作为汽车产业大国，顺应社会发展，大力发展电动汽车，既是有效应对能源和环境挑战，实现中国汽车产业可持续发展的必然选择，也是实现汽车产业跨越式发展的重要举措。继法国、德国、荷兰等欧洲国家提出停止销售传统燃油汽车提案后，中国也将这一计划提上日程。2015年，中国政府在《中国制造2025》提出将“节能与新能源汽车”作为重点发展领域，建议加速开发下一代锂离子动力电池和新体系动力电池，并提出了动力电池单体能量密度中期达300Wh/kg、远期400Wh/kg的目标。2017年9月9日上午，国家工业和信息化部副部长辛国斌在中国汽车产业发展国际论坛上披露：“目前工信部也启动了相关研究，将会联合相关部门制订我国传统能源汽车退出的时间表，以推动汽车产业持续发展。”根据我国制定的《节能与新能源汽车产业规划（2011—2020）》，纯电动汽车、混合动力汽车是未来发展的重要方向，动力电池为其中的关键技术。2017年《节能与新能源汽车技术路线》（以下简称《路线》）正式公布，其描绘了我国汽车产业技术未来15年的发展蓝图。《路线》指出到2020年、2025年、2030年，新能源汽车年销量预计分别达到210万辆、500万辆和1500万辆，相应的市场占有率分别达到30%、40%和50%。一系列相关政策对促进我国节能与新能源汽车产业的发展，

发挥了极大的推动和引领作用，但同时对新能源动力电池技术提出了新的挑战，例如《路线》中明确指出到 2030 年纯电动乘用车续航里程预计达 500km，这需要电池单体能量密度能够达到 500Wh/kg，这已经达到目前商业化锂离子电池体系的极限。此外，战略新兴产业，如先进消费电子、智能电网、轨道交通、航空航天、机器人和国家安全等领域，也迫切需要先进储能技术的支持。因此，需要开发新型电池材料和体系，以满足对电池高能量密度、高安全性、长循环寿命和低成本等的要求。

## 1.2 锂离子电池

现有的电池体系中，锂二次电池因具有高比能量密度、高工作电压、无记忆效应、低自放电率、长工作寿命等优势而被广泛应用，占据了可移动便携式电子设备和电动汽车动力电池的主要市场份额。随着人们生活水平不断提高，目前的锂离子电池体系已不能满足社会发展的需求，发展更高性能的锂离子电池成为行业不断追求的目标。

锂离子电池的发展最早可追溯到 20 世纪 70 年代，首个锂离子电池采用硫化钛作为正极材料，金属锂作为负极材料，但由于综合性能一般，未能大规模应用。随后经过众多科学家的努力，发现了一系列性能较优的正负极材料，并克服了一系列科学及工程技术问题，最终由日本索尼公司在 1991 年率先将锂离子电池（图 1-1）商业化。锂离子电池进入市场后，经过 20 余年的发展，凭借其性能优势迅速在消费类电子产品、电动工具和国防等领域广泛使用，成为一种不可或缺的储能系统。由于锂离子电池自身性能的优越性，及其展现出的巨大发展前景，世界各国对锂离子电池的发展广泛关注。为了发展锂离子电池，占领锂离子电池技术制高点，从中获得更多的利益，各国投入了大量科研经费争先支持锂离子电池领域的研发计划及项目，如美国、日本、德国以及中国等。也正是在各国政府的重视与支持下，锂离子电池研究取得了持续发展，并在人们生活中起到越来越重要的作用。

随着消费电子产品的飞速发展以及电动汽车对延长续航里程的迫切需求，急需大幅度提升电池的能量密度。然而，目前商业化的锂离子电池，其能量密度已经接近其理论能量密度，从技术层面上已达到瓶颈。在电池的构成组分中，电极活性材料决定了电池的工作电压和容量，也就是决定了电池的能量密度，因而发展高能量密度电池的关键在于电极活性材料的开发。因此，优化当前过渡金属氧化物、金属磷酸盐和石墨的嵌/脱锂反应机制，研发出其他更有希望的电池化学反应是提高锂电池性能的必然手段。

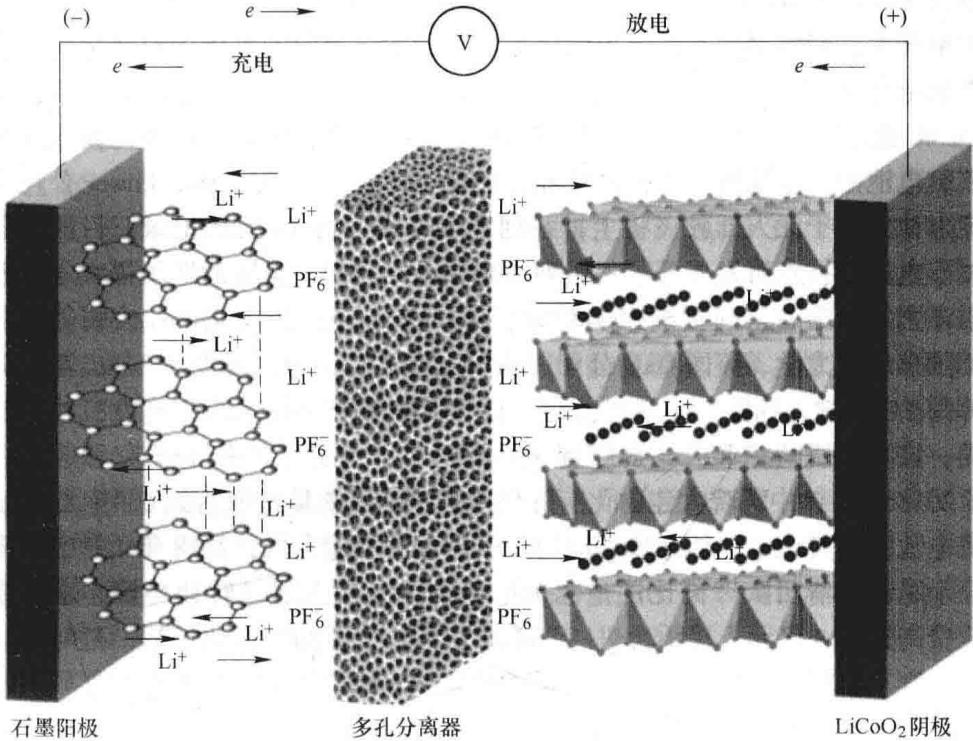


图 1-1 锂离子电池构型

## 1.3 锂硫电池

### 1.3.1 锂硫电池的发展历程

相比于商业化的锂离子电池（如  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$ :  $387\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ），锂硫（ $\text{Li-S}$ ）电池具有更高的理论比能量（ $2600\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ）。此外，使用的硫正极具有储量丰富、成本低和对环境友好等优点，受到了国内外众多科研人员的关注与研究。硫正极的理论容量为  $1675\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ （基于  $\text{S}^0 \leftrightarrow \text{S}^{2-}$  计算），联合锂硫电池的平均工作电压（ $2.15\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ ）和锂负极的理论容量（基于  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Li}^0$  计算出的  $3860\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ），可以计算出锂硫电池的理论能量密度约高达  $2600\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，比传统锂离子电池高出约一个数量级（相比于商业化的锂离子电池，如  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$ :  $387\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ）。锂硫电池是一种“绿色电池”，无论硫电极材料本身，还是在充放电使用过程中，几乎不产生对环境有害的物质。有专家预测，按照现有研究进程，在未来几年内，锂硫电池的实际能量密度会得到很大的提高。因此，锂硫电池被认为是当前最具研究吸引力的二次电池体系之一。

锂硫电池的发展可以追溯到 20 世纪 60 年代，1967 年，美国阿贡国家实验室开发了以熔融锂作为负极、硫作为正极的高温锂硫电池体系。为了将该体系应用

于室温下，以 Peled 等人为代表，对锂硫电池在室温有机溶剂的充放电行为进行了大量研究，最终确定了锂硫电池体系在充放电过程中的氧化还原反应机理，并且发现电化学行为与溶剂的选择有很大关系。另外一个突破性进展是 2009 年，Nazar 课题组使用高度介孔碳材料（CMK-3）与硫复合制备硫正极，极大地提高了锂硫电池的放电比容量和循环性能。仅在一年之后，美国 Sion Power 公司就将锂硫电池应用于无人驾驶飞机上，并创造了连续飞行 14 天的记录。目前，各国对锂硫电池的技术研究展开了一系列战略布局，例如，美国的斯坦福大学、西北太平洋国家实验室、阿贡国家实验室、Sion Power 公司、Polyplus 公司等；欧洲的德国慕尼黑大学、英国 Oxis 公司、法国 Robotics 公司、西班牙 Leitat 等；亚洲的韩国 LG 化学、韩国三星 SDI 公司、日本新能源产业技术综合开发机构等。在国内，许多科研院校和公司对于锂硫电池相关技术展开了积极的研究和应用。例如，2018 年初，中科院大连物化所陈剑团队研制出能量密度达到  $609\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$  的锂硫电池，并将该电池体系成功应用于驱动大翼展无人机；2018 年 7 月，中南大学公示了赖延清团队“高比能量锂硫电池技术”相关成果转让协议，总的成果转让费高达 1.4 亿元人民币，进一步推动了锂硫电池的实用化进程。近年来，随着电动汽车、智能电网等的发展，对高能量密度储能体系的需求日益加剧，不断促进了锂硫电池的发展和研究。

### 1.3.2 锂硫电池的构型及反应机理

锂硫电池的基本构型如图 1-2 所示。负极使用锂金属；正极主要采用单质硫作为活性材料，并且一般还包含黏结剂和导电剂；电解液包含锂盐和有机溶剂，起到促进离子在正负极之间传输的作用。与传统嵌脱式锂离子电池体系不同，锂硫电池是以硫—硫键的断裂和生成实现化学能和电能之间相互转换的电化学储能

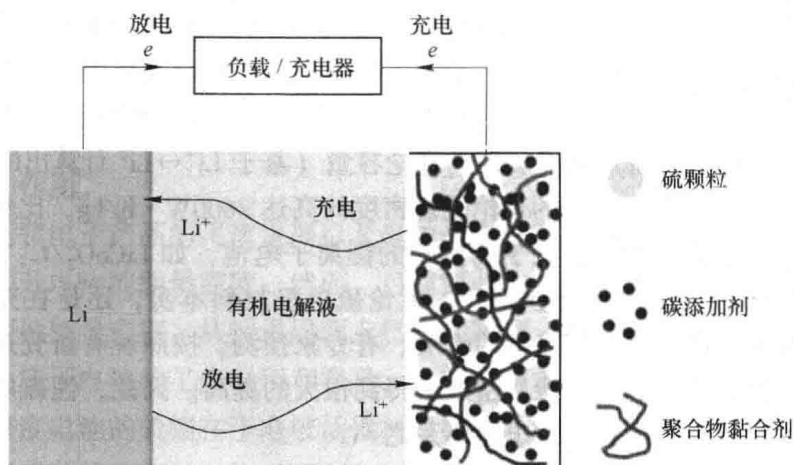


图 1-2 锂硫电池构型

体系。在放电过程中，锂金属被氧化产生锂离子 ( $\text{Li}^+$ ) 和电子，产生的电子在外电路传输，产生的  $\text{Li}^+$  迁移到正极与硫发生反应，使硫—硫键断裂，并经过多步电化学反应和化学反应最终生成硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ )。在充电过程中， $\text{Li}_2\text{S}$  被氧化生成单质硫，产生的  $\text{Li}^+$  回到负极，发生还原反应生成单质锂。

硫 (S) 是一种多原子分子，有 30 多种同素异形体，室温下主要以最稳定的环状  $\text{S}_8$  分子形式存在，所以，硫正极活性材料主要为  $\text{S}_8$  分子。S 有三种形态，分别是  $\alpha$ -S、 $\beta$ -S 和  $\gamma$ -S，其中  $\beta$ -S 和  $\gamma$ -S 是亚稳态的，它们在环境温度下储存时转化为  $\alpha$ -S。 $\alpha$ -S 的熔点为  $115.2^\circ\text{C}$ ，沸点为  $444.6^\circ\text{C}$ ，容易升华，在熔融状态下呈现出独特的黏温特性。加热时，S 熔体的黏度缓慢下降，随着  $\text{S}_8$  环的开环和聚合，其黏度在  $160^\circ\text{C}$  附近开始显著增加，直到接近  $190^\circ\text{C}$  时，S 开始解聚，导致黏度降低。因此，可以得出 S 在低于  $160^\circ\text{C}$  附近有一个最小黏度值。这一特点已被广泛应用到硫复合材料的制备过程中：将 S 加热到  $155^\circ\text{C}$ ，熔融浸渍到多孔材料中制备 S 复合材料。S 微溶于许多极性电解质溶剂。与单质 S 不同，多硫化物可以在电解质溶液中容易地形成并稳定存在。例如，可以通过单质 S 和硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 的反应容易地制备多硫化锂溶液 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $n>2$ )。

当锂硫电池充放电时，硫正极和锂负极发生的电化学氧化还原反应简写如下：



这是一个两电子反应，按照公式计算，硫正极理论比容量为  $1675\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，锂硫电池的理论能量密度约高达  $2600\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，是目前商业化锂离子电池的  $5\sim 7$  倍。然而这个电化学反应没有考虑锂硫电池循环过程中产生的多硫化锂中间体溶解的影响。在锂硫电池实际充放电过程中，只有全固态锂硫电池满足上述过程。对醚类有机电解液体系的锂硫电池，硫正极电化学反应是一个复杂的过程，会产生不同链长且能溶于有机电解液的多硫化锂中间体 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $n>2$ ) (图 1-3)。溶解的多硫化锂中间体会穿梭到负极发生一系列副反应，导致活性材料的损失和再分布，致使电池容量快速衰减和严重的自放电等。

在充放电过程中，硫正极发生的是一个复杂的、多步骤的氧化还原反应，其中还伴随着多硫化物复杂的相变过程。在放电时，固相单质  $\text{S}_8(\text{s})$  按照式 (1-4)~式 (1-9) 逐步被还原，被还原成的中间体  $\text{S}_n^{2-}$  ( $8 \geq n \geq 4$ ) 与锂离子结合形成长链的  $\text{Li}_2\text{S}_n$ ，其易溶于有机电解液，并由于浓度梯度扩散到电解液中。伴随着放电的进行，长链  $\text{S}_n^{2-}$  ( $8 \geq n \geq 4$ ) 进一步被还原为短链的多硫离子  $\text{S}_2^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$ ，与锂离子结合形成在电解液中几乎不溶解的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ ，如式 (1-10) 和式 (1-11)：

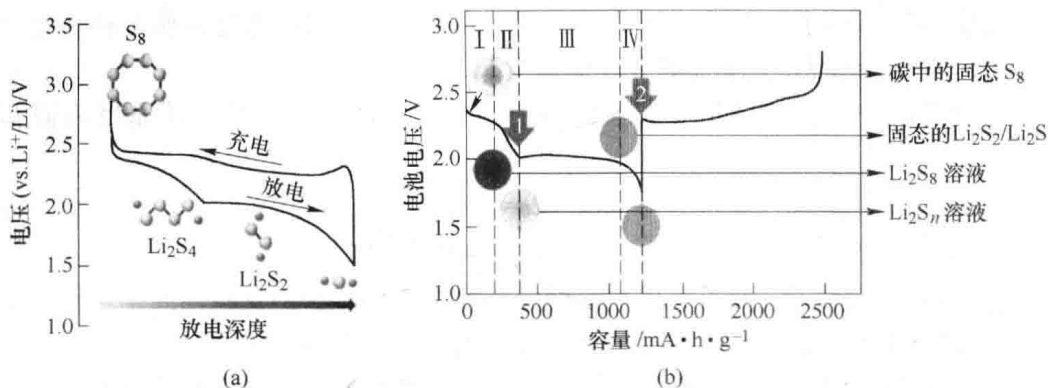


图 1-3 锂硫电池首圈充放电曲线

典型的锂硫电池充放电曲线如图 1-3 所示，具体电化学反应过程如下。如图 1-3 (b) 所示，一般放电过程主要可以分为四个部分：高电压放电平台、第一斜线区、低电压放电平台和最终斜线区。首先，高电压放电平台区（约 2.3V）和第一斜线区主要对应硫正极电化学反应式 (1-5) ~ 式 (1-7)； $\text{S}_8$  分子结合电子和从负极迁移过来的锂离子开环转变成  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ， $\text{Li}_2\text{S}_8$  溶于有机电解液，促进内部 S 的利用和反应动力学；紧接着，随着放电的继续，长链多硫化锂不断产生，浓度不断增加，从而导致电解液的黏度不断增加，当黏度增加到一定值时，锂离子迁移变得越来越困难，产生浓差极化，电压下降，充放电曲线进入第一斜线区，此时多硫化锂中间体以  $\text{Li}_2\text{S}_4$  为主。当继续放电，放电曲线进入低电压平台区（约 2.1V），长链多硫离子慢慢向短链多硫离子 ( $\text{S}_2^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$ ) 转变，最后与锂离子结合形成不溶的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ ，阻抗增加，电压下降，放电曲线进入最后斜线区，放电终止，对应硫正极电化学反应式 (1-8) ~ 式 (1-11)。

同时,如图 1-3 (b) 所示,也可以根据硫物种相成分的变化,将放电过程分为四个还原区:(1) 区域 (I),从  $S_8(s)$  到  $Li_2S_8$  的固液两相还原区(对应反应式 (1-4)、式 (1-5)),表现出 2.2~2.3V 处的高电压放电平台。在此区域,形成的  $Li_2S_8$  溶解于液体电解质,成为液相活性物质。这个过程在正极留下许多空隙。(2) 区域 (II),液相  $Li_2S_8$  还原成短链的多硫化锂的单相还原区(对应反应式 (1-6)、式 (1-7))。这个区域中,电池的电压急剧下降,随着多硫化锂链长度的减小和多硫化锂数量(浓度)的增加,溶液的黏度逐渐增大。在这个放电区域结束时溶液的黏度达到最大值。(3) 区域 (III),从溶解的短链多硫化锂到不溶解的  $Li_2S_2$  或  $Li_2S$  的液-固两相还原区(对应反应式(1-8)~式 (1-11))。这个区域表现出 1.9~2.1V 的低电压放电平台,这是锂硫电池容量的主要贡献区。(4) 区域 (IV),不溶的  $Li_2S_2$  固体还原成  $Li_2S$  的固-固单相还原区。由于  $Li_2S_2$  和  $Li_2S$  的不导电和不溶性,该过程动力学缓慢并且极化较高。在上述四个区域中,区域 (I) 和 (II) 氧化还原穿梭最为显著,这期间电池自放电率高,电池容量损失大。区域 (III) 是锂硫电池容量的主要贡献区。当区域 (III) 中  $Li_2S$  的生成占主导时,区域 (IV) 变得非常短,甚至消失。

实际上,在锂硫电池放电时,硫活性物质的转化过程并不是严格按照上述方程式 (1-4) ~ 式 (1-11) 逐步进行的,实际反应更加复杂(这是由多硫化锂本身特性决定的,因为多硫化锂在放电过程中除了发生电化学氧化还原反应外,还会发生化学歧化反应。与放电相比,充电的电化学反应刚好是其逆反应。首先是一个长而平坦的低充电平台,代表了  $Li_2S$  氧化成多硫化锂。上充电平台表示溶解区域中的多硫化锂的进一步氧化,向更长链的多硫化锂或  $S_8$  转变。通过原位 X 射线衍射分析,在充电结束时可以检测到晶体 S)。同时,根据锂硫电池放电过程对应的总反应  $S_8 + 16Li \rightleftharpoons 8Li_2S$ ,可知每摩尔的硫反应需要消耗 2mol 电子,对应的理论比容量为  $1675mA \cdot h/g$ 。但是,实际获得的首圈放电比容量只有  $1000 \sim 1300mA \cdot h/g$ ,这可能与自放电、化学反应的消耗、多硫化锂的溶解和穿梭、生成的固体  $Li_2S_2$  和  $Li_2S$  覆盖在碳材料表面阻止了反应的进行等因素有关。为了更好地了解锂硫电池充放电过程中的电化学反应机制,下面分别对固体材料和中间相液体材料两个方面的相关研究进行介绍。

### 1.3.2.1 固体材料相关研究

对于充放电过程中存在的固体材料,主要有原材料  $S_8$  和还原产物  $Li_2S$  以及  $Li_2S_2$ 。其中硫 (S) 是一种多原子分子,有 30 多种同素异形体,室温下主要以最稳定的环状  $S_8$  分子形式存在,所以,硫正极活性材料主要为  $S_8$  分子。由于  $S_8$  分子不同的空间排列,S 有三种形态,分别是  $\alpha$ -S、 $\beta$ -S 和  $\gamma$ -S,其中  $\beta$ -S 和  $\gamma$ -S 是亚稳态的,它们在环境温度下储存时转化为  $\alpha$ -S。在锂硫充放电过程中,主