



高能量密度锂二次电池电极材料研究进展

辛森, 郭玉国*, 万立骏*

中国科学院化学研究所 分子纳米结构与技术院重点实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: ygguo@iccas.ac.cn; wanlijun@iccas.ac.cn

收稿日期: 2011-05-04; 接受日期: 2011-06-08

doi: 10.1360/032011-296

摘要 锂离子电池是目前广泛应用的高能量密度小型二次电池,但随着其应用领域突飞猛进的发展,迫切需要进一步提高其能量密度. 本文介绍了近年来高能量密度锂离子电池正、负极材料及新型高能量密度锂二次电池体系方面的研究进展;结合本实验室的研究工作,着重介绍了高容量正、负极材料的选择、微纳结构设计、表面包覆和合成策略;讨论了锂硫电池、锂空气电池等高比能金属锂二次电池的未来发展方向.

关键词

锂离子电池
高能量密度
微纳结构
锂硫电池
锂空气电池

1 引言

“摇椅式”锂二次电池的概念最初由 Armand^[1]提出,后由日本索尼公司在 20 世纪 90 年代初商品化,并命名为锂离子电池. 与铅酸电池、镍镉电池等传统二次电池相比,锂离子电池具有放电电压高、能量密度高、循环寿命好、绿色环保等显著优点,因而迅速在包括手机和笔记本电脑在内的便携式电子消费品市场占据重要位置. 目前,锂离子电池的应用领域已扩展至电动汽车、电动工具、智能电网、分布式能源系统、航空航天、国防等领域,成为 21 世纪最有应用价值的储能器件之一^[2-5]. 由于单一的锂离子电池无法满足各类不同应用的具体需求,人们便开始针对不同的应用开发具有特殊性能的锂离子电池. 具体而言,目前锂离子电池方面的研究主要包括高能量密度锂离子电池、高功率密度锂离子电池以及长寿命锂离子电池等几个方向^[6,7].

由于高能量型锂离子电池在先进信息处理终端设备和电动汽车等重要战略领域里至关重要,倍受人们的关注. 尽管目前已商品化的锂离子电池的能量密度已达到 150~200 W h/kg,但受到传统正极材料和碳负极材料自身理论储锂容量极限的制约,很

难进一步提高其能量密度. 因此,人们将目光转向新的高能量密度电极材料体系和基于新原理的高能量密度锂二次电池体系,如锂硫电池、锂空气电池等. 但是如何平稳控制这些高能体系的电化学反应,保证能量的高效转化和存储,是目前该领域面临的巨大挑战. 这些新型二次电池的实用化取决于高性能电极材料的开发.

近年来,纳米技术在改善储锂材料动力学方面显示出突出优势,这使得目前的研究开始关注虽然具有高的理论能量密度,但过去由于动力学原因而被忽略的材料体系^[3-7]. 纳米材料由于具有较高的比表面能,在电池应用中普遍存在界面稳定性问题. 此外,纳米材料由于较小的尺寸,在电池制作过程中带来诸多不便,并降低电极片的堆积密度. 因此如何构筑高能量密度、表界面稳定的纳米结构电极材料是当前纳米储锂电极材料研究的核心问题之一. 以下部分将结合本实验室近年来的研究工作,对高能量密度锂离子电池正、负极材料及新型高能量密度锂二次电池体系方面的研究进展进行阐述,包括材料体系的选择、微纳结构设计、表面包覆和合成策略.

2 高能量密度锂离子电池正极材料

电池的能量密度由电池的理论能量密度以及非活性材料所占的比重决定. 因此继续提高电池能量密度除了减小非活性材料的比重外, 主要决定于高能量密度电极材料体系的开发. 由于目前锂离子电池负极材料的容量远高于正极材料, 因此电池的能量密度主要受限于正极材料. 提高正极材料的比能量大致可从两个方面考虑. 一是提高材料的比容量, 二是提高材料的嵌脱锂电位.

一般而言, 具有高能量密度的正极材料通常应具备较高的理论比容量和平台电位. 对于 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等传统正极材料, 其锂离子嵌入脱出过程通常为单电子反应过程, 因而难以达到较高的理论比容量. 显然, 提高正极材料的能量密度需要考虑多电子转移反应体系.

常见的多电子反应正极材料通常含有 V、Fe 等变价元素, 包括 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[8]、 Li_2FeO_4 及 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ^[9] 等. 例如, 具有单斜结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, 可在充电过程中逐渐脱去锂, 获得高达 197 mA h/g 的理论比容量. 此外, 该材料的充电平台电压较高(均集中在 3.6~4.6 V), 因而具有较高的能量密度. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 材料的主要缺点在于电子电导率低, 导致其容量无法充分发挥. 通过纳米技术和碳包覆方法, 可有效提高材料的比容量和循环性能^[10-12]. Chen 等^[12]通过静电喷雾沉积法制备出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 纳米复合薄膜. 由于纳米尺寸的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒分散在连续的碳导电网络中, 该复合材料的离子电导和电子电导均得到较大提高, 首次放电比容量接近理论容量, 并在随后的充放电过程中显示出良好的循环稳定性.

提高正极材料能量密度的另一条途径是提高材料的工作电位. 在常见的过渡金属电对中, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 等电对具有较高氧化还原电位常被用来考虑利用(图 1). 例如, 为抑制 LiMn_2O_4 尖晶石材料中 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应, 人们尝试用阳离子掺杂的方法取代部分的 Mn, 并最终合成了可用于锂离子电池的 5 V 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[13, 14]. 该正极材料充放电曲线的电压平台处于 4.7~4.8 V, 对应 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 离子间的相互转化. 此外, 在 4.1 V 处还有一段较短的平台, 对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 电对的氧化还原过程. 研究表明, Ni 掺杂不但可有效提高 LiMn_2O_4 材料的电压平台, 还可显著降低 Mn^{3+} 的浓度, 减缓 Mn 的溶解, 有效提高材料的结构稳定性, 从而使材料的循环性能得到改善^[15].

富锂相材料正极材料也是一类目前受到广泛关注的高能量密度正极材料. 材料组成一般可以写为 $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3(1-x)\text{LiM}''\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Mn, Ti, Zr}$ 等, $\text{M}'' = \text{Mn, Ni, Co}$ 等), 其中 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 主要是 Li_2MnO_3 , 最初是作为稳定 $\text{LiM}''\text{O}_2$ 层状材料的结构而引入的. Li_2MnO_3 与 $\text{LiM}''\text{O}_2$ 均具有类似 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状构型, 但 LiMO_2 属于六方晶系, 而 Li_2MnO_3 则属于单斜晶系. 目前富锂相正极材料的结构特征还没有定论, 可能是 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 形成的固溶体, 也可能是 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 在纳米尺度的复合, 这可能与合成方法有关. 这类材料具有理论容量高、工作电压高、成本低等优点. 此类材料在首次充电过程中, 涉及锂离子从 Li_2MnO_3 晶格脱出后材料表层析氧的问题, 从而无法使脱出的锂在放电过程中全部嵌回晶格内, 由此造成首次充放电过程中较大的不可逆容量损失, 通常在 40~100 mA h/g, 而且循环性能也不佳.

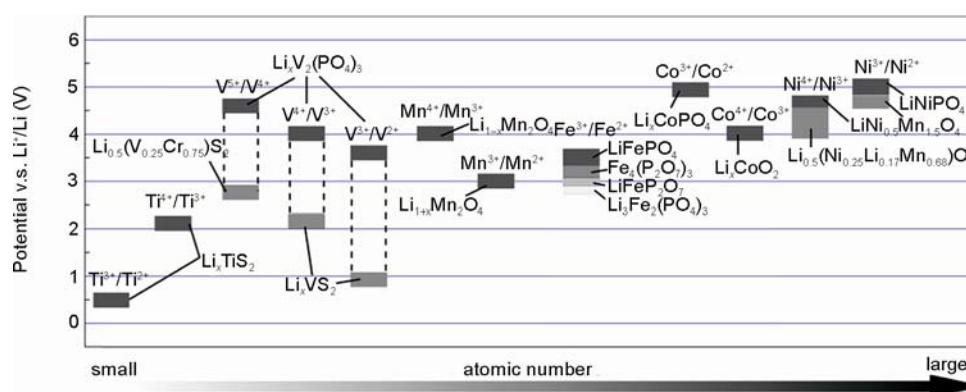


图 1 不同过渡金属电对的氧化还原电位

为了提高富锂相正极材料的性能,通常采用的有效结构设计方法为纳米包覆.研究表明,通过在富锂材料表面包覆一层合适的无机纳米层,可抑制电极材料与电解液之间的副反应,稳定材料的表界面并抑制氧气的析出,提高电极材料的电导率与离子扩散能力,提高电极材料的结构稳定性与热稳定性,从而提高材料的循环稳定性等电化学性能.报道的无机纳米包覆材料有 ZrO_2 ^[16]、 TiO_2 ^[17]、 Al_2O_3 等. Wang 等^[18]在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 表面还实现了双层包覆:首先在内层包覆 AlPO_4 或 CoPO_4 , 然后在外层包覆 Al_2O_3 . 通过这些包覆方法,富锂相正极材料的容量一般可达到 200 mA h/g 以上,但循环性能和倍率性能还需进一步提高.此外,通过有选择地设计并合成具有特殊晶体结构的纳米材料,也可显著提高其倍率性能.孙世刚等^[19]设计并合成出具有一定晶面取向的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 纳米片,该纳米片状材料有利于锂离子的嵌入和脱出,因而具有良好的倍率性能.

近年来纳米科技的发展和應用大大促进了电极材料的储锂性能.我们在这方面也做了大量的研究工作,结果表明:一方面,纳米尺寸效应改善了材料的储锂动力学、提高了材料的电化学活性,从而提高材料的容量和倍率性能^[6, 20-22]. 另一方面,先进的纳米材料制备和包覆技术也为改善材料的表界面性能提供了途径^[23-27]. 此外,“三维混合导电网络”结构电极材料的设计思想为开发高功率锂离子动力电池电极材料提供了新思路^[28-34]. 但是纳米材料和技术在上述高能量密度锂离子电池正极材料方面的研究还较少,目前我们的初步结果表明,利用纳米技术可进一步提升上述材料的性能.

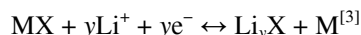
3 高能量密度锂离子电池负极材料

虽然目前锂离子电池中负极材料的容量一般都高于正极材料,但相对于传统的石墨负极材料(372 mA h/g),负极材料的能量密度仍有较大的提升空间.高能量密度负极材料需具备较大的储锂容量和较低的嵌脱锂电位.

由于金属锂具有很高的储锂容量(3860 mA h/g)和较低的电位,早期的锂电池使用金属锂作为负极材料.然而锂在循环过程中可能会在其表面形成锂枝晶,引发电池短路和爆炸,带来安全隐患,因此当

时被弃之.但随着科学技术的进步和对更高能量密度锂电池(如后面讨论的锂硫电池、锂空电池等)的追求,金属锂负极仍具有吸引力.在这方面,亟需利用先进的纳米科学与技术发展具有保护机制的金属锂电极.

在高容量负极材料中,过渡金属化合物 MX ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$ 等; $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{N}, \text{P}$ 等)近年来引起了广泛关注.同石墨层间储锂机制不同,该类化合物在进行嵌脱锂时,会发生如下转化反应:



研究表明,反应中 Li_yX 键的断裂与形成涉及到 X 阴离子和 M 阳离子扩散穿越过形成的 MX 中间相的过程,室温下可逆的原因在于原位形成的 $\text{Li}_y\text{X}/\text{M}$ 纳米复合体中具有较小的颗粒尺寸和较大的界面面积,是纳米尺寸效应在动力学优势上的体现^[35]. 基于这一机理的反应过程使过渡金属化合物普遍具有 1000 mA h/g 左右的高容量,导致了一系列新型高容量负极材料的发现^[3-7, 36].

但过渡金属化合物在电极反应过程中,普遍存在体积变化大、极化大和结构不稳定等问题,导致充放电过程中电压滞后大、循环稳定性差.此外,这类材料放电过程中原位形成的处于纳米尺寸的过渡金属通常会催化电解液在电极材料表面的副反应,不但消耗大量的电解液,还可能引起安全性问题.通过适当的微纳结构设计和表面包覆技术可以改善这类材料的电化学性能^[25].

针对过渡金属化合物材料的表界面问题,通常采取的结构设计策略是,先进行纳米化用于改善储锂动力学,并缓解材料充放电过程中由于体积膨胀造成的内应力,之后再通过导电材料(如碳等)进行表面包覆可进一步提高材料的导电性,并稳定材料的表界面,从而使材料的比容量、倍率性能乃至循环稳定性均得到大幅提高.例如,我们通过葡萄糖水热的方法在单分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纺锤体表面包覆碳层,之后在惰性气氛中退火使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原为 Fe_3O_4 , 制备出碳包覆的 Fe_3O_4 纳米纺锤体.与包覆前相比,该复合材料的可逆容量、倍率性能以及首圈库伦效率均有大幅提升^[25]. 再如,我们以聚乙二醇为软模板,合成了 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ 分级纳微核/壳结构复合材料,每个 Cr_2O_3 纳米颗粒外表面包覆着无定形碳层,且无定形碳本身形成连通的碳通道.正是由于其核/壳结构和碳包覆层稳定了该复合材料的结构和表界面,使其表现

出较好的电化学性能^[23]。

为了改善过渡金属化合物细小纳米颗粒的结构稳定性, 防止电化学团聚的发生, 大致有三种结构设计模式: 一是构筑共弥散结构; 二是构筑钉扎结构; 三是构筑结构稳定的微纳结构。

构筑共弥散结构时, 通常采用的优良基底材料是导电的碳材料。例如, 我们通过简单溶液法在气液反应界面制备了尺寸只有几纳米的高分散性的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 并将该纳米颗粒均匀分散到碳基底材料中, 制备出的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料。该复合材料有效缓解了电化学团聚的发生, 表现出较好的循环性能和倍率性能^[37]。

构筑钉扎结构时, 多壁碳纳米管、石墨烯等具有高比表面和高导电性的碳材料常被用作载体材料^[38-42]。这些载体不但可以“钉扎”或“包裹”纳米颗粒, 防止纳米颗粒充放电过程中发生电化学团聚, 还可为纳米颗粒提供快速的电子通道, 形成有效的三维导电网络和弹性支撑体, 从而同时提高材料的倍率性能和循环稳定性^[38-42]。

构筑结构稳定的微纳结构时, 有多种结构形态可以考虑, 包括微纳球、核/壳结构、三维花状结构、同轴电缆结构等^[6, 32]。设计的核心思想在于既要能充分发挥纳米结构单元的动力学优势, 又要体现微米结构在储锂过程中结构稳定、界面稳定、电化学过程稳定的优点。

合金负极(Si、Sn、Ge 等)是另外一类受到广泛关注的高容量负极材料。由于室温下该类材料和 Li 间可发生电化学合金/去合金化反应, 因而具有较大的储锂容量(Si 为 4200 mA h/g, Sn 为 992 mA h/g, Ge 为 1600 mA h/g)和较低的电压平台, 是下一代高能量密度锂离子电池的首选负极材料之一^[42-51]。然而, 这类材料在充放电过程中常伴随巨大的体积变化, 导致材料发生粉化, 与集流体之间失去“联系”而失活, 进而储锂容量迅速衰减。为了解决这一问题, 可采取降低合金材料的颗粒尺寸、构造特殊形貌、引入弹性导电分散基底材料、引入中空纳米结构等材料结构设计方法, 以及构造纳米复合材料体系, 以期缓解和容纳材料在循环过程中的体积变化, 从而改善其循环性能。

1999 年李泓等^[47]率先提出了纳米硅高容量负极材料, 后来又提出了将纳米 SnSb 合金颗粒钉扎在微米尺寸的硬碳球表面的钉扎结构^[48], 有效解决了纳米合金在嵌脱锂过程中的电化学团聚问题, 提高了

循环性能。陈军等^[50]通过溶剂热法制备了 Si 纳米空心球, 发现空心结构的纳米硅可有效缓冲体积变化并提高储锂活性, 从而使其表现出高比容量和良好的循环性能。Cui 等^[43]将 Si 纳米线直接生长在集流体上, 也在一定程度上改善了材料的循环性能。

将纳米化的储锂合金与 C 或金属材料进行复合, 可有效改善合金负极的性能。其中, C 基纳米复合体系是研究较多也较成功的体系, 报道的复合结构也多种多样。例如, Magasinski 等^[51]通过化学气相沉积(CVD)法在炭黑颗粒高温退火接枝形成的纳米多孔复合球体中引入纳米硅颗粒, 随后通过热解碳 CVD 的方法在球体表面包覆碳层, 制备出纳米 Si-C 复合材料。由于多孔结构能有效缓解硅纳米颗粒体积变化时产生的应力, 碳球本身又是很好的导电网络, 使该复合材料具有极佳的循环和倍率性能。我们开发了一种程序化的组装方法, 该方法利用静电喷雾技术, 可大量制备出具有优异循环性能的 Si-C 纳米多孔微球^[52]。Hu 等^[46]以纳米硅粉和葡萄糖为原料, 通过水热法制备了核壳型 $\text{Si}@\text{SiO}_2/\text{C}$ 复合材料, 由于外包覆的碳层可有效缓冲硅的体积效应, 使该材料表现出良好的循环稳定性, 前 50 次循环后仍保持有 1100 mA h/g 的可逆容量。

除了 Si-C 纳米复合材料外, Sn-C 纳米复合材料也是受到广泛关注的高容量复合负极材料体系之一。为了改善该类材料的循环稳定性, 我们设计出一种预留空腔的电极结构, 合成出具有特殊纳微结构的 $\text{Sn}@\text{C}$ 复合负极材料^[26]。具体方法为以 SiO_2 纳米球为硬模板, 三水合锡酸钠为锡源, 通过前驱体包覆—水解—模板去除的方法制备了 SnO_2 中空纳米球, 随后以葡萄糖为碳源, 通过水热后烧结的方法得到了 $\text{Sn}@\text{C}$ 中空纳米球结构(图 2)。由于得到的中空球体结构具有较大的内部空间, 可以容纳 Sn 颗粒嵌锂后的体积变化。通过计算发现, 当复合材料中的 Sn 完

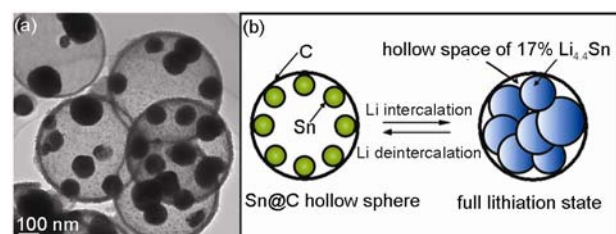


图2 纳米 $\text{Sn}@\text{C}$ 中空球透射电镜照片(a)及充放电过程示意图(b)

全锂化为 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 时, 中空球内仍有 17% 的剩余空间. 同时, 外层的碳壳可以提高复合材料的导电性, 并对充放电过程中形成于材料表面的固体电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 起稳定作用. 电池测试结果表明, 该复合材料在 C/5 倍率下前 10 圈的循环比容量大于 800 mA h/g , 循环 100 圈后比容量仍大于 550 mA h/g , 具有良好的循环性能. Derrien 等^[45]通过将有机锡前驱物三丁基苯基锡分散到有机凝胶中, 随后在氩气氛中退火使有机凝胶碳化并将有机锡前驱物还原成金属锡, 制得纳米 Sn-C 复合材料. 该复合材料中, 金属锡纳米颗粒均匀分散于碳基底中, 从而有效缓解了锡在循环过程中由于体积变化产生的应力, 增强复合材料的循环稳定性.

Yang 等^[53]报道了一种具有优异循环稳定性的三明治结构的 $\text{SiC}@\text{Sn}@\text{C}$ 复合材料. 该复合结构中刚性的 SiC 纳米核可以缓解充放电过程中锡-锂合金的内应力, C 纳米包覆层可以有效防止 Sn 的粉化、提供优良的电接触, 并防止 Sn 纳米颗粒的电化学聚集.

此外, Ge-CNT 纳米复合材料也是高容量复合负极材料体系之一. Cui 等^[44]报道了一种简单的固相方法将具有核壳结构的 $\text{Ge}@\text{C}$ 纳米颗粒装填到碳纳米管中. 该复合结构在改善合金负极的稳定性和倍率性能方面表现突出, 74.4 mA/g 电流密度下具有 750 mA h/g 的可逆容量, 并表现出优良的倍率性能.

4 新型高能量密度锂二次电池体系

尽管目前锂离子电池能量密度已达到 $150\sim 200 \text{ W h/kg}$, 但由于受到嵌入正极理论比容量的限制, 能量密度难以突破 300 W h/Kg . 因此, 人们将注意力转向新的锂二次电池体系以期获得更高的能量密度. 目前这方面研究的热点是锂硫电池和锂空气电池等.

锂硫电池是指采用单质硫(或含硫化合物)为正极, 金属锂为负极, 通过硫与锂之间的转换反应实现化学能和电能间相互转换的一类锂二次电池. 与传统锂离子电池正负极材料相比, 硫同金属锂完全反应生成 Li_2S 的过程为双电子反应过程. 鉴于硫和锂均具有较低的分子量, 因此, 无论是作为正极材料的单质硫还是作为负极材料的金属锂, 均具有很高的理论比容量(单质硫可达 1675 mA h/g , 金属锂可达 3860 mA h/g , 见图 3), 从而使整个电池的理论比能量高达 2600 W h/kg . 此外, 单质硫价廉易得、环境友

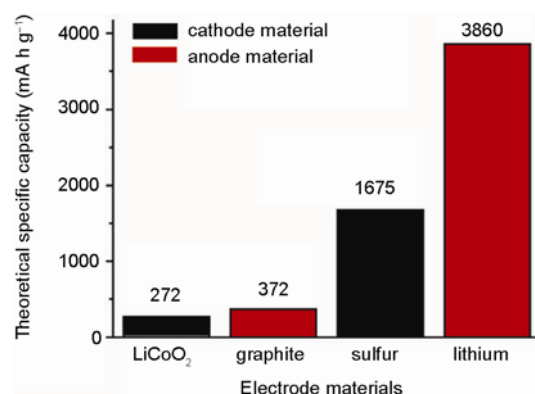


图3 锂硫电池与商用锂离子电池正负极材料理论容量对比

好等优点也使其极具规模化应用价值.

然而, 受限于硫及其放电产物硫化锂的绝缘性, 以及充放电过程中形成的一系列多硫化锂中间产物易溶于电解液等特性, 锂硫电池仍存在硫正极利用率偏低, 循环性能差等缺点, 因而难以实际应用. 从报道的文献看, 目前主要通过以下三方面来提高锂硫电池的性能: (1)添加一种或多种导电基底材料与单质硫复合提高材料的导电性; (2)通过吸附、包覆或制备全固态锂硫电池等方法限制多硫离子的溶出; (3)通过溅射、表面包覆等方法对锂负极进行保护(图 4).

在复合材料制备方面, 目前较为成熟的体系有硫/碳复合体系和硫/聚合物复合体系. 通过将单质硫与具有高导电率、高比表面、高孔容量的碳材料(介孔碳、碳纳米管、乙炔黑等)相复合, 可有效提高复合材料的电导率, 降低硫的粒径和离子传导距离, 并抑制中间产物的溶解及向负极的迁移, 从而可提高单质硫的利用率, 并改善其循环性能. 例如, Ji 等^[54]通过加热熔融的方法将单质硫引入具有有序介孔结构(孔径 $3\sim 4 \text{ nm}$)的 CMK-3 介孔碳中, 制备出硫含量为 70 wt% 的 CMK-3/S 复合材料. 该复合材料在醚类电解液体系中 0.1C 倍率下首次放电容量为 1005 mA h/g , 首圈库伦效率接近 100%, 20 圈循环后的可逆容量为 800 mA h/g (基于复合材料中硫的质量计算, 下同). 此外, 他们利用聚合物 PEG 对 CMK-3/S 复合材料进行表面包覆, 进一步限制多硫离子的溶出, 使复合材料 20 圈后的可逆容量提高到 1100 mA h/g . Liang 等^[55]通过将硫分散到具有两级孔径(7.3 和 2 nm)的介孔碳基底材料中, 制备出具有良好循环性的 S/C 复合材料. 当硫含量为 11.7% 时, 复合材料在 50 次循环后仍可保有 780 mA h/g 的可逆比容量. 然而, 该复合材料想要真

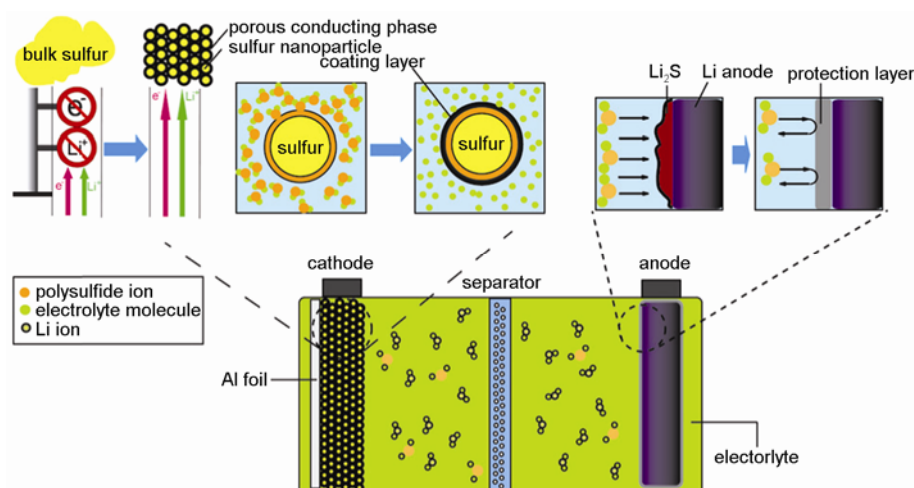


图4 锂硫电池材料设计思想

正得到应用, 硫的含量仍需提高. Gao 等^[56]利用高孔隙率的碳作为基底材料, 成功制备出硫负载量高达 57 wt% 的 S/C 复合材料, 该复合材料表现出良好的循环稳定性. 杨裕生等^[57]采用纳米 CaCO_3 作模板, 制备了具有高比表面、高孔容和高电导率的大中孔碳基底, 以此碳材料制备的硫-碳复合正极材料, 具有较高的首放比容量和循环性能. 此外, 通过制备具有核壳结构的硫/多壁碳纳米管复合材料, 也可有效改善循环过程中硫的团聚现象, 进一步提高材料的循环性能^[58, 59].

聚合物(聚氧化乙烯^[60]、聚吡咯^[61]、聚丙烯腈^[62]等)与硫的复合也是改善硫循环性能的一种重要方法. 具有多孔结构的聚合物基底可有效分散硫颗粒, 并吸附硫的还原产物, 从而使硫的循环性能得到改善. 例如, 将硫与聚丙烯腈共热制备的纳米复合材料, 在 LiPF_6 /碳酸酯电解液中具有非常稳定的循环性能, 含硫量为 41.8% 的复合材料首圈放电容量为 1000 mA h/g, 30 次循环后可逆容量仍可保持 758 mA h/g^[62].

传统的锂硫电池主要以金属锂作为负极, 但是金属锂的化学性质活泼, 容易在充放电过程中与电解液发生反应生成表面钝化膜, 增加电池的极化; 同时, 由于锂表面的不均匀性, 可能会引发枝晶的形成, 带来安全隐患. 因此, 人们考虑在锂硫电池中选用电不含锂的石墨、Si、Sn 等负极材料, 配合含锂的 Li_2S 正极组装成锂硫电池. 基于这一思想, Hassoun 等^[63]采用 $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ 复合物作为正极, Sn 作为负极, 组装出 Sn/C//CGPE// $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ 聚合物电池. 该电池具有良好的循环稳定性, 1/20C 倍率下循环 35 圈后可逆比容量

为 850 mA h/g(基于复合材料中 Li_2S 的质量计算). Yang 等^[64]通过正丁基锂将 S/CMK-3 复合材料化学锂化制得 $\text{Li}_2\text{S}/\text{CMK-3}$ 复合正极, 再利用硅纳米线作负电极组装出 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ 全电池. 该电池的首次循环比容量为 482 mA h/g, 对应 630 W h/kg 的能量密度(均基于全电池活性物质的质量计算). 不过该全电池的循环性能还有待提高.

在高能量密度电池体系中, 包括锌空气电池、镁空气电池、铁空气电池、钙空气电池、锂空气电池等在内的金属空气电池一直是该领域的研究重点. 这些金属空气电池一般采用水系电解质, 金属负极负责储能, 而正极空气电极仅作为能量转换的工具, 氧气直接来源于空气, 使得这类电池具有很高的比能量(图 5). 在这些金属空气电池中, 锂空气电池具有

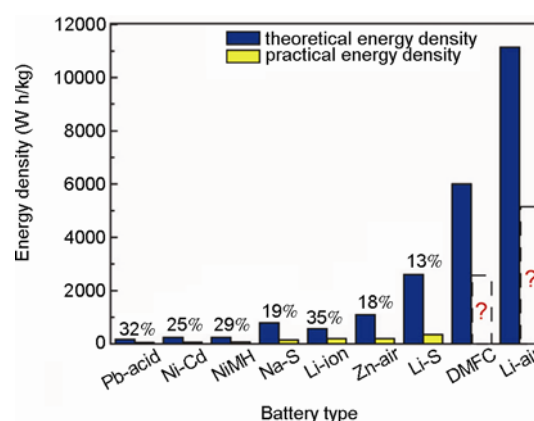
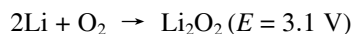


图5 各类电池体系能量密度对比示意(百分数为目前实际达到的能量密度与理论能量密度的比值)

高达 11140 W h/kg (不计空气质量)的惊人能量密度, 远超过目前其他电池体系.

1996年, Abraham等^[65]首次报道了基于有机电解液的锂空气电池. 其工作原理是基于以下两个反应:



由于反应生成的 Li_2O 与 Li_2O_2 均不溶于有机电解液, 因此易在存在氧负离子或过氧负离子的多孔空气电极上发生沉积, 当阳极过量时, 放电终止一般是由于放电产物堵塞气孔所致. 2006年, Bruce等^[66]首次验证了反应 $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ($E = 3.1 \text{ V}$) 具有可逆性, 从而使锂空气电池有望成为下一代高比能锂二次电池. 在该研究中, 他们指出在不加催化剂的条件下, Li_2O_2 的分解电压较高(4.8 V), 催化剂的加入可降低其分解电压, 从而实现在有机电解液中的可逆充放电, 50圈后可逆容量为 600 mA h/g(基于空气电极上碳的质量计算).

在空气正极催化剂的选择方面, 目前报道的大多为过渡金属氧化物催化剂. Débart等^[67]通过比较多种过渡金属氧化物催化剂对锂空气电池容量和循环性能的影响, 认为使用 Fe_2O_3 作为催化剂时电池首次充放电容量最高, 使用 Fe_3O_4 和 CuO 作为催化剂时电池的容量保持率较好, 而使用 Co_3O_4 作为催化剂时电池的充电电压最低(4.0 V).

使用纳米催化剂可进一步提高锂空气电池的性能. 例如, 以纳米 $\alpha\text{-MnO}_2$ 作为催化剂的锂空气电池具有很高的比容量 3000 mA h/g, 循环 8 圈后容量仍可保持在 2000 mA h/g^[68].

在空气正极结构改进方面, 具有介孔结构和较大孔容量的多孔碳材料具有一定的体积膨胀能力, 因而可有效容纳放电产生的氧化锂和过氧化锂, 提高锂空气电池的容量^[69].

由于锂空气电池使用时需暴露在空气中, 常规有机电解液存在易挥发、易吸水等缺点, 进而会影响电池的放电容量、使用寿命及安全性. 因此, 开发合适的电解质及隔膜材料也是锂空气电池的一个重要研究方向. 除使用离子液体^[70, 71]外, 具有高锂离子导电性的固态电解质也被用于提高锂空气电池的性能. Zhou等^[72]利用具有高锂离子电导率的 LISICON (lithium super ionic conductor)膜, 成功制备了具有较大比容量的锂空气电池(图 6). 在该电池中, 金属锂负极一侧使用有机电解液, 而空气电极一侧则使用

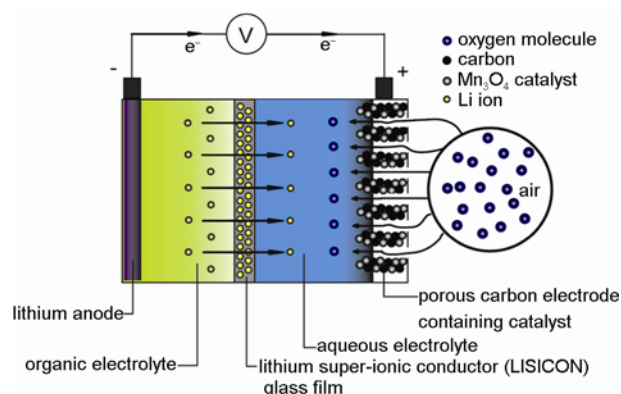
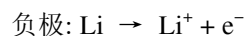
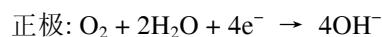


图 6 具有 LISICON 固体电解质膜的锂空气电池示意图^[72]

水基电解液, 两种电解液间用 LISICON 膜隔开, 放电时两电极上的反应分别如下:



这种“混合型”电解质的使用大大增加了正极一侧放电产物氢氧化锂的溶解度(注: LiOH 在水中的溶解度要远高于其在有机溶剂中的溶解度), 从而增加了空气电极的放电容量. 此外, 由于水和氧气等无法通过固体电解质膜, 可有效防止负极金属锂被腐蚀. 在碱性水溶液中, 该电池的放电容量可高达 50000 mA h/g(基于空气电极的总质量计算). 在此基础上, 他们还针对充电过程中生成的锂枝晶与 LISICON 膜反应以及 LISICON 膜对强碱溶液不稳定等问题对该电池的结构进行了改进^[73]. 通过在 LISICON 膜与空气正极间增加阳离子交换膜和反应产物回收装置, 可有效降低水基电解液的碱性, 并防止放电反应中生成的 OH^- 离子扩散至 LISICON 膜表面造成腐蚀. 据报道这种电池的理论能量密度可达 5058 W h/kg (基于金属锂和水的总质量计算).

5 总结与展望

清洁高效的能源储存技术是可持续工业发展的核心关键技术之一. 通过近二十年在电极与电解质材料方面的研发, 锂离子电池能量密度已经从 1990 年的 100 W h/kg 提高到目前的 200 W h/kg 以上, 是目前能量密度最高的可充放储能器件.

开发具有更高能量密度的锂二次电池体系 (300~500 W h/kg), 将对便携式电子设备、电动交通工具、基于太阳能与风能的分散式电源供给系统、储

备电源、电网调峰等领域的发展起到重要的推动作用。虽然随着高容量正极、高电压正极和高容量负极材料的开发, 锂离子电池的能量密度仍有一定的提升空间, 但很难有大的突破。而具有非常高理论能量密度的金属锂二次电池体系(Li-S、Li-O₂等)的开发, 无疑将成为锂电池领域今后的研究热点。

近年来, 纳米材料由于较小的尺寸, 较大的比表面积, 特殊的物理化学性能, 在提高储锂活性和功率密度方面显示了较大的优势, 成为各国研究开发的热点。研究中发现的纳米尺寸效应大大增进了对纳米储能材料动力学与热力学特性的认识; 提出的修

饰表界面、构造特殊纳微复合结构的材料设计思想为开发高效稳定的锂二次电池材料、提升锂二次电池的性能提供了新的思路。但纳米体系中的表界面稳定性问题非常突出, 迫切需要开发先进的原位表界面表征方法与技术^[74], 在深入理解其表界面行为的基础上实现自由调控。

可以预见, 随着纳米科技在锂二次电池电极材料应用方面和纳米储锂材料表界面性能的深入研究, 锂二次电池体系的能量密度有望得到大幅提升, 并最终得到兼具高能量密度和高功率密度的“双高”型锂二次电池, 实现储能器件领域内的又一次飞跃。

致谢 作者特别感谢文中涉及合作发表文章中的所有合作者。本工作得到国家自然科学基金(50730005, 20821003)和国家重大基础研究计划(2011CB935700, 2011CB808700)资助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Armand M. *Materials For Advanced Batteries*. New York: Plenum Press, 1980. 145–161
- 2 Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*, 2004, 104: 4271–4301
- 3 Armand M, Tarascon J-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- 4 Bruce PG, Scrosati B, Tarascon J-M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- 5 Chen J, Cheng FY. Combination of lightweight elements and nanostructured materials for batteries. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 713–723
- 6 Guo Y-G, Hu J-S, Wan L-J. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv Mater*, 2008, 20: 2878–2887
- 7 Li H, Wang ZX, Chen LQ, Huang XJ. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Adv Mater*, 2009, 21: 4593–4607
- 8 Rui XH, Ding N, Liu J, Li C, Chen CH. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2384–2390
- 9 Nyttén A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas JO. Electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ as a new Li-battery cathode material. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 156–160
- 10 Rui XH, Li C, Chen CH. Synthesis and characterization of carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials with different carbon sources. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 3374–3380
- 11 Rui XH, Li C, Liu J, Cheng T, Chen CH. The Li₃V₂(PO₄)₃/C composites with high-rate capability prepared by a maltose-based sol-gel route. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 6761–6767
- 12 Wang L, Zhang L-C, Lieberwirth I, Xu H-W, Chen C-H. A Li₃V₂(PO₄)₃/C thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 52–55
- 13 Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, Fujita Y. A new three-volt spinel Li_{1+x}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ for secondary lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1607–1613
- 14 Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhang M, Gao Y, Dahn JR. Synthesis and electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 205–213
- 15 Fang X, Ding N, Feng XY, Lu Y, Chen CH. Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: Electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 7471–7475
- 16 Kim GY, Park YJ, Jung KH, Yang DJ, Lee JW, Kim HG. High-rate, high capacity ZrO₂ coated Li[Li_{1/6}Mn_{1/2}Co_{1/6}Ni_{1/6}]O₂ for lithium secondary batteries. *J Appl Electrochem*, 2008, 38: 1477–1481
- 17 Zheng JM, Li J, Zhang ZR, Guo XJ, Yang Y. The effects of TiO₂ coating on the electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1794–1799
- 18 Wang QY, Liu J, Murugan AV, Manthiram A. High capacity double-layer surface modified Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode with

- improved rate capability. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4965–4972
- 19 Wei G-Z, Lu X, Ke F-S, Huang L, Li J-T, Wang Z-X, Zhou Z-Y, Sun S-G. Crystal habit-tuned nanoplate material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ for high-rate performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 4364–4367
- 20 Wu XL, Chen LL, Xin S, Yin YX, Guo YG, Kong QS, Xia YZ. Preparation and Li storage properties of hierarchical porous carbon fibers derived from alginic acid. *ChemSusChem*, 2010, 3: 703–707
- 21 Wu XL, Liu Q, Guo YG, Song WG. Superior storage performance of carbon nanosprings as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1468–1471
- 22 Wu XL, Guo YG, Wan LJ, Hu CW. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures: Inorganic salt-controlled synthesis and their electrochemical performance toward lithium storage. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16824–16829
- 23 Jiang LY, Xin S, Wu XL, Li H, Guo YG, Wan LJ. Non-sacrificial template synthesis of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C}$ hierarchical core/shell nanospheres and their application as anode materials in lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7565–7569
- 24 Jiang L-Y, Wu X-L, Guo Y-G, Wan L-J. SnO_2 -based hierarchical nanomicrostructures facile synthesis and their applications in gas sensors and lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 14213–14219
- 25 Zhang WM, Wu XL, Hu JS, Guo YG, Wan LJ. Carbon coated Fe_3O_4 nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 3941–3946
- 26 Zhang W-M, Hu J-S, Guo Y-G, Zheng S-F, Zhong L-S, Song W-G, Wan L-J. Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2008, 20: 1160–1165
- 27 Ji HX, Wu XL, Fan LZ, Krien CIF, Guo YG, Mei YF, Schmidt OG. Self-wound composite nanomembranes as electrode materials for lithium ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 4591–4595
- 28 Wang L, Wang H, Liu Z, Xiao C, Dong S, Han P, Zhang Z, Zhang X, Bi C, Cui G. A facile method of preparing mixed conducting $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2010, 181: 1685–1689
- 29 Cao FF, Guo YG, Zheng SF, Wu XL, Jiang LY, Bi RR, Wan LJ, Maier J. Symbiotic coaxial nanocables: Facile synthesis and an efficient and elegant morphological solution to the lithium storage problem. *Chem Mater*, 2010, 22: 1908–1914
- 30 Cao FF, Wu XL, Xin S, Guo YG, Wan LJ. Facile synthesis of mesoporous $\text{TiO}_2\text{-C}$ nanosphere as an improved anode material for superior high rate 1.5V rechargeable Li-ion batteries containing $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ cathode. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10308–10313
- 31 Cao FF, Xin S, Guo YG, Wan LJ. Wet chemical synthesis of Cu/TiO_2 nanocomposites with integrated nano-current-collectors as high-rate anode materials in lithium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 2014–2020
- 32 Cao F-F, Guo Y-G, Wan L-J. Better lithium-ion batteries with nanocable-like electrode materials. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1634–1642
- 33 Guo YG, Hu YS, Sigle W, Maier J. Superior electrode performance of nanostructured mesoporous TiO_2 (anatase) through efficient hierarchical mixed conducting networks. *Adv Mater*, 2007, 19: 2087–2091
- 34 Wu X-L, Jiang L-Y, Cao F-F, Guo Y-G, Wan L-J. LiFePO_4 nanoparticles embedded in a nanoporous carbon matrix: Superior cathode material for electrochemical energy-storage devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 2710–2714
- 35 Li H, Richter G, Maier J. Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries. *Adv Mater*, 2003, 15: 736–739
- 36 Cui G, Gu L, Thomas A, Fu L, van Aken PA, Antonietti M, Maier J. A carbon/titanium vanadium nitride composite for lithium storage. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 3219–3223
- 37 Cui ZM, Hang LY, Song WG, Guo YG. High-yield gas-liquid interfacial synthesis of highly dispersed Fe_3O_4 nanocrystals and their application in lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2009, 21: 1162–1166
- 38 Zheng S-F, Hu J-S, Zhong L-S, Song W-G, Wan L-J, Guo Y-G. Introducing dual functional CNT networks into CuO nanomicrospheres toward superior electrode materials for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2008, 20: 3617–3622
- 39 Wang B, Wu X-L, Shu C-Y, Guo Y-G, Wang C-R. Synthesis of $\text{CuO}/\text{graphene}$ nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10661–10664
- 40 Wang Z, Chen G, Xia D. Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO_2 films of controlled thickness and its application for Li-ion battery. *J Power Sources*, 2008, 184: 432–436
- 41 Zhang LS, Jiang LY, Yan HJ, Wang WD, Wang W, Song WG, Guo YG, Wan LJ. Mono dispersed SnO_2 nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5462–5467
- 42 Huang L, Cai JS, He Y, Ke FS, Sun SG. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn-Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 950–953
- 43 Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires.

- Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 31–35
- 44 Cui G, Gu L, Kaskhedikar N, van Aken PA, Maier J. A novel germanium/carbon nanotubes nanocomposite for lithium storage material. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 985–988
- 45 Derrien G, Hassoun J, Panero S, Scrosati B. Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2007, 19: 2336–2340
- 46 Hu Y-S, Demir-Cakan R, Titirici M-M, Müller J-O, Schlögl R, Antonietti M, Maier J. Superior storage performance of a Si@SiO₂/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1645–1649
- 47 Li H, Huang X, Chen L, Wu Z, Liang Y. A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999, 2: 547–549
- 48 Li H, Shi L, Wang Q, Chen L, Huang X. Nano-alloy anode for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 247–258
- 49 Li JT, Swiatowska J, Seyeux A, Huang L, Maurice V, Sun SG, Marcus P. XPS and ToF-SIMS study of Sn-Co alloy thin films as anode for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 8251–8257
- 50 Ma H, Cheng FY, Chen J, Zhao JZ, Li CS, Tao ZL, Liang J. Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage. *Adv Mater*, 2007, 19: 4067–4070
- 51 Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, Kvit A, Ayala J, Yushin G. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nat Mater*, 2010, 9: 353–358
- 52 Yin Y-X, Xin S, Wan L-J, Li C-J, Guo Y-G. Electrospray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2011, 115, doi: 10.1021/jp204653y
- 53 Chen ZX, Cao YL, Qian JF, Ai XP, Yang HX. Facile synthesis and stable lithium storage performances of Sn- sandwiched nanoparticles as a high capacity anode material for rechargeable Li batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7266–7271
- 54 Ji XL, Lee KT, Nazar LF. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 55 Liang C, Dudney NJ, Howe JY. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery. *Chem Mater*, 2009, 21: 4724–4730
- 56 Lai C, Gao XP, Zhang B, Yan TY, Zhou Z. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4712–4716
- 57 Zhao C, Wang W, Yu Z, Zhang H, Wang A, Yang Y. Nano-CaCO₃ as template for preparation of disordered large mesoporous carbon with hierarchical porosities. *J Mater Chem*, 2010, 20: 976–980
- 58 Yuan L, Yuan H, Qiu X, Chen L, Zhu W. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 1141–1146
- 59 Chen JJ, Jia X, She QJ, Wang C, Zhang Q, Zheng MS, Dong QF. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 8062–8066
- 60 Zhu X, Wen Z, Gu Z, Lin Z. Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries. *J Power Sources*, 2005, 139: 269–273
- 61 Sun M, Zhang S, Jiang T, Zhang L, Yu J. Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1819–1822
- 62 Wang J, Yang J, Xie J, Xu N. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 2002, 14: 963–965
- 63 Hassoun J, Scrosati B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2371–2374
- 64 Yang Y, McDowell MT, Jackson A, Cha JJ, Hong SS, Cui Y. New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy. *Nano Lett*, 2010, 10: 1486–1491
- 65 Abraham KM, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1–5
- 66 Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, Novák P, Bruce PG. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1390–1393
- 67 Débart A, Bao J, Armstrong G, Bruce PG. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *J Power Sources*, 2007, 174: 1177–1182
- 68 Débart A, Paterson AJ, Bao J, Bruce PG. α -MnO₂ nanowires: A catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4521–4524
- 69 Yang X-H, He P, Xia Y-Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem Commun*,

2009, 11: 1127–1130

- 70 Kuboki T, Okuyama T, Ohsaki T, Takami N. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *J Power Sources*, 2005, 146: 766–769
- 71 Ye H, Huang J, Xu JJ, Khalfan A, Greenbaum SG. Li ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A1048–A1057
- 72 Wang Y, Zhou H. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O₂ from air for delivering energy. *J Power Sources*, 2010, 195: 358–361
- 73 He P, Wang YG, Zhou HS. A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1686–1689
- 74 Qin YP, Zhuang QC, Shi YL, Jiang L, Sun Z, Sun SG. Methods on investigating properties of electrode/electrolyte interfaces in lithium-ion batteries. *Prog Chem*, 2011, 23: 390–400

Electrode materials for lithium secondary batteries with high energy densities

XIN Sen, GUO YuGuo & WAN LiJun

CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, China

Abstract: Lithium-ion battery is a widely-used secondary battery with high energy density. However, with a fast development in its field of application, an urgent requirement is raised in the further improving its energy density. This article summarizes the recent research progressions in the cathode and anode materials of lithium-ion batteries with high energy densities as well as some novel lithium secondary batteries based on lithium metal, highlights the selections of cathode and anode materials with high capacities, the designs of micro-nano structures of them, and the strategies toward surface coating and synthesis of these materials with some recent works made in this field by our group. This review also gives a discussion on the future development directions of several lithium metal secondary batteries with high energy densities such as lithium-sulfur battery and lithium-air battery.

Keywords: lithium-ion batteries, high energy density, micro-nano structure, lithium-sulfur battery, lithium-air battery