锂硫电池综合性能协同提升策略

熊润荻, 向经纬, 李想, 袁利霞, 李真, 黄云辉*

华中科技大学材料科学与工程学院, 动力与储能电池实验室, 武汉 430074

* 联系人, E-mail: huangyh@hust.edu.cn

2021-10-31 收稿, 2021-12-24 修回, 2022-01-17 接受, 2022-01-21 网络版发表

国家自然科学基金(汽车联合基金)重点项目(U1764256)和湖北省自然科学基金(2021CFA066)资助

摘要 锂硫电池具有高比能、低成本、环境友好等优点, 是最具发展潜力的下一代二次电池体系之一。受限于硫的本征绝缘性、多硫化锂的穿梭效应、界面副反应、锂枝晶生长等问题, 锂硫电池的商业化应用还面临着诸多挑战。本文结合本课题组近年来在锂硫电池领域的相关研究进展, 提出了硫正极反应机制的调控、电极结构设计、电解质改性优化策略, 实现了锂硫电池综合性能的协同提升; 最后对锂硫电池的发展进行了展望。

关键词 锂硫电池, 界面调控, 锂负极保护, 电化学性能, 协同提升

随着化石能源的枯竭和环境污染问题日益严重, 为了满足日益增长的能源需求, 亟待开发可再生的清洁能源^[1-3]。由于风能、太阳能等可再生能源具有间歇性和不稳定的特点, 因此, 需要开发先进的储能系统有效存储可再生能源产生的电力^[4,5]。目前应用广泛的锂离子电池凭借着高能量密度、长循环寿命等优势, 已逐渐取代传统铅酸电池和镍氢电池, 在便携式电子产品储能市场占据了主导地位^[4,6,7]。但由于传统锂离子电池所使用的是嵌入型电极材料, 锂离子只能嵌入到特定的位置, 使得其电荷存储能力和能量密度受到限制。尽管在不断的研究发展中, 锂离子电池的能量密度已经接近电极材料的理论极限, 但仍然无法满足电动汽车和下一代能源存储的高能量密度需求^[8,9]。因此, 为了早日实现碳达峰、碳中和的目标, 建成清洁低碳、安全高效的能源体系, 研发更高能量密度、更大功率密度、更长循环寿命的新型电化学储能体系势在必行^[10]。

与传统锂离子电池相比, 锂硫电池在平均电压为2.15 V的条件下, 理论能量密度可达2680 W h kg⁻¹, 约为目前锂离子电池能量密度的6倍^[11], 因而被认为是最

有潜力替代传统锂离子电池的体系之一。其结构图和典型的充放电曲线如图1所示。此外, 与传统锂离子电池昂贵的正极材料相比, 硫储量丰富、价格低廉、环境友好^[12-14], 在大规模储能系统应用中具有无与伦比的优势。

传统的锂硫电池是基于固-液-固的反应机制, 依靠金属锂和硫正极之间可逆的氧化还原反应实现电能的储存与释放, 其反应为溶解-沉积过程, 反应方程式为

自从1962年Danuta和Juliusz^[15]首次提出使用硫作为电池的正极材料, 锂硫电池的研究工作已进行了半个多世纪, 但受限于正极硫材料本身的理化特性和电池充放电反应过程的复杂性, 实现其商业化应用仍然面临以下诸多棘手的挑战。

在正极硫方面, 活性物质硫及放电产物多硫化锂(LiPSs)具有本征绝缘性, 限制了正极侧的氧化还原动力学。不同于锂离子电池依靠锂离子脱出和嵌入完成

引用格式: 熊润荻, 向经纬, 李想, 等. 锂硫电池综合性能协同提升策略. 科学通报, 2022, 67: 1072-1087

Xiong R D, Xiang J W, Li X, et al. Synergistic improvement of the overall performance of lithium-sulfur batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1072-1087, doi: [10.1360/TB-2021-1123](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1123)

图1 锂硫电池结构示意图(a)和固-液-固典型锂硫电池充放电曲线(b)

Figure 1 Schematic of a Li-S battery structure (a) and the charge-discharge voltage profiles of the Li-S battery (b)

充放电过程, 锂硫电池是通过化学反应实现能量转换的, 在完全锂化时, 硫将产生巨大的体积膨胀, 导致正极材料发生粉化、开裂, 造成活性物质的脱落, 进而加速电池容量和循环寿命的衰减。此外, 穿梭效应导致电池活性物质不断流失, 循环寿命缩短, 库仑效率降低, 容量不断衰减, 自放电现象严重。

针对以上问题, 研究者设计出了多种碳/硫复合结构^[16~27], 由于碳材料具有优异的导电性、稳定的化学性能和良好的机械稳定性, 将硫限制在碳骨架内, 大大提高了硫电极的电导率。例如, Wang等人^[27]通过热处理制备了一种碳硫纳米复合正极材料, 并在室温下进行测试, 在 0.3 mA cm^{-2} 的电流密度下可以达到 440 mAh g^{-1} 的可逆容量。此外, 氧化还原辅介体的提出^[28,29], 以及有机硫醇^[30]、苯醌^[31]等新型电解液添加剂的应用, 都显著改善了硫正极的氧化还原动力学。为了抑制锂硫电池中LiPSs的穿梭效应, 人们提出了多种策略, 如硫/金属化合物^[32~38]及硫/导电聚合物^[39~41]复合正极材料的设计。前者主要是利用金属化合物对LiPSs的亲合性, 为LiPSs的捕捉提供了丰富的活性位点, 并有效限制了正极活性物质的损失; 后者则可通过导电聚合物的官能团与硫之间产生键合作用实现对LiPSs的化学吸附。此外, 采用石墨烯^[42]、MXene(由过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物构成的一类二维无机化合物)^[43]、金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[44]功能涂层改性隔膜等策略, 也可有效改善由穿梭效应导致的电性能衰减问题。

除了上述正极导电性较差和LiPSs穿梭效应的问题, 锂硫电池中的锂负极也面临着许多挑战。由于金属

锂的活泼性较高, 在首次充放电过程中会与电解液发生反应, 在其表面形成固态电解质界面层(solid electrolyte interface, SEI)钝化膜, 阻碍放电过程中锂离子的传输, 严重限制锂离子的快速传导^[45]。并且, SEI钝化膜的不断破裂和修复还会使金属锂与电解液不断发生化学反应, 导致负极结构的崩塌和粉化, 使电池库仑效率低下、循环性能变差。此外, 由于金属锂表面电流密度分布不均匀, 锂离子容易在突起处成核, 形成锂枝晶。锂枝晶的生长导致SEI的不断破裂和修复, 从而进一步腐蚀金属锂、消耗电解液, 进而缩短电池循环寿命; 不断增长的锂枝晶还可能会刺穿隔膜, 导致电池正负极接触而发生内短路, 进而引发发热失控、爆炸等安全问题^[46~48]。

基于上述问题, 研究人员提出了构筑稳定SEI的策略^[49~54], 有效阻止了电解液对金属锂的腐蚀, 显著提升了电池的库仑效率和循环寿命。同时, 隔膜改性^[55,56]及电解液改性等策略^[57~59]能有效改善锂离子的分布均匀性, 抑制锂枝晶的生长; 采用有机硫醇^[60]等作为新型电解液添加剂、异丙醚作为共溶剂^[61]等策略也有效提升了金属锂负极的稳定性。此外, 固态电解质体系通过改善界面的稳定性, 并利用其较高的机械强度和阻挡枝晶生长的物理特性成功提升了电池的安全性能。锂硫电池商业化应用所面临的挑战以及改进的策略如图2所示。

本文主要论述了本课题组近年来在锂硫电池领域的进展, 并结合国内外相关研究, 着重阐述了实现锂硫电池综合性能协同提升的策略, 对锂硫电池的发展前景进行了展望。

图2 锂硫电池商业化挑战及改进策略

Figure 2 Challenges and improvement strategies for commercialization of lithium-sulfur batteries

1 硫正极性能提升策略

基于固-液-固反应机制的锂硫电池中, 正极硫的还原和负极金属锂的氧化反应在电极与电解液的界面发生, 该液相过程大大降低了反应能垒, 加快了反应动力学, 中间产物LiPSs之间的化学平衡也改善了反应动力学, 对S/Li₂S的成核和生长起到了积极的调节作用。但随着放电过程的进行, 固-液-固的化学反应过程伴随着电极结构的体积变化, 将使电极发生破裂和粉化, 导致电极结构稳定性极差。此外, 硫及其放电产物(Li₂S₂/Li₂S)的绝缘性还将导致氧化还原过电位升高和反应动力学变慢; 沉积在电极表面和溶解在电解液中的LiPSs在电解液及界面上发生溶解、扩散和分解, 导致活性物质的损失和界面的不稳定; 溶于电解液中的LiPSs在正负极来回往复地进行氧化还原反应, 造成的穿梭效应将导致电池活性物质不断流失, 恶化了电池的循环寿命、库仑效率及放电容量等电化学性能^[62-67]。

为了解决基于固-液-固机理的锂硫电池中的上述问题, 我们从反应机制的优化、面载量的提升、中间层的构建3个方面开展了系列工作, 成功抑制了LiPSs的穿梭效应, 协同提升了锂硫电池的循环寿命、库仑效率、放电容量等综合性能。

1.1 反应机制的优化

传统的固-液-固反应体系中, LiPSs在醚类电解液

中具有较高的溶解度, 虽可以促进反应动力学, 减缓由硫、硫化锂的电子和离子绝缘性带来的不足, 但由于存在穿梭效应, 导致活性物质不断流失, 使电池出现循环寿命缩短、库仑效率降低、容量不断衰减、具有较高的自放电等系列问题。同时, 随着反应过程的进行, 电解液中溶解的LiPSs浓度增加, 电解液黏度升高, 进而影响了锂离子的传输和LiPSs的迁移, 使反应动力学变得迟缓。相比之下, 固-固反应(solid-solid conversion, SSC)机制通过限制硫正极与电解液的接触, 能够避免可溶性液相中间产物LiPSs的形成, 使S直接转化为固相Li₂S和Li₂S₂。该反应机制能够有效减少电池对电解液的依赖, 使电池在低E/S比(electrolyte/sulfur ratio, 电解液的体积与硫的质量之比)条件下具有稳定的长循环性能。E/S比的降低还有助于提升电池能量密度, 促进了锂硫电池的商业化发展^[68,69]。此外, 锂硫电池常用的醚类和酯类有机电解液的闪点较低, 极易在电池内短路时由于热失控导致起火甚至爆炸, 因此电解液依赖性的降低也极大提升了安全性能。我们通过微孔限域、结构设计和稳定正极电解质膜(cathode electrolyte interphase, CEI)的构筑3种策略, 实现了锂硫电池的SSC机制, 协同提升了综合性能。

1.1.1 微孔限域

传统固-液-固机制的锂硫电池主要采用醚类电解液, 但醚类电解液中LiPSs的穿梭效应严重, 影响了实际应用。相较于醚类电解液, 酯类电解液具有更低成本、更高的氧化电位、更高的沸点和闪点^[70], 但酯类溶剂与硫正极材料不能兼容, 导致在放电过程中二者将发生强烈的亲核反应而使电解液失效^[71,72]。

为了抑制这类亲核反应, Xin等人^[69]利用微孔碳对S_{2.4}的限域作用, 抑制了LiPSs的穿梭效应。本课题组以高度有序的微孔碳作为载体, 制备了S_{2.4}和S₈/S_{2.4}复合材料, 通过分析电化学性能并结合理论计算, 深入研究了小硫分子S_{2.4}的工作机理, 阐明了碳的微观结构、硫的存在形式和电解液类型三者之间的协同效应^[73]。研究表明, 微孔碳通过限域效应直接屏蔽了溶剂分子和硫的接触, 由于其孔径(<0.5 nm)小于锂离子溶剂化结构, 锂离子需要先进行脱溶剂化, 才可以进入孔结构与硫进行反应, 从而实现了固-固反应。基于该策略的微孔碳/硫复合正极在乙醚基和碳酸盐基电解液中都表现出了极好的循环稳定性。

研究发现, 用不同孔径的碳材料作为硫的载体展现出不同的优点, 例如, 当有序介孔碳作为硫的载体

图3 微孔@介孔分级结构碳/硫正极的结构及锂化过程示意图。微孔碳/硫正极(a)和介孔碳/硫正极(b)在碳酸酯电解液中的锂化过程示意图^[73]。(c) S_8 /介孔(mesoporous carbon, mesoC)- S_{2-4} /微孔(microporous carbon, microC)核壳结构示意图及介孔-微孔核壳结构碳(meso-microporous core-shell carbon, MMCS)碳结构内部(脱)锂化过程^[74]。(d) S/MMCS电极的典型放电曲线及相应的电化学反应^[74]。Figure 3 Schematics of the structure and the lithiation process in mesoporous@microporous hierarchical carbon/sulfur cathode. Schematics of the lithiation process in microporous carbon/sulfur cathode (a) and mesoporous carbon/sulfur cathode (b) in carbonate-based electrolyte^[73]. (c) A scheme of the S_8 /mesoC- S_{2-4} /microC core-shell structure and the proposed (d) lithiation process inside the MMCS carbon structure^[74]. (d) A typical discharge profile and the corresponding electrochemical reactions of the S/MMCS electrode^[74].

时, 由于孔径较大, 获得了高硫含量、高比容量和高放电平台, 但循环稳定性较差。而微孔碳作为载体时, 受到孔径较小的限制, 其硫含量和放电平台都比介孔碳低, 但能实现良好的循环稳定性。基于此, 本课题组^[74]结合两者储硫特点, 设计了一种微孔@介孔分级结构的碳/硫正极, 将微孔碳保护层覆盖在介孔碳表面, 实现了不同结构的硫分子 S_8 和 S_{2-4} 电化学特性的耦合(图3)。

1.1.2 结构设计

正极材料的选择和结构的设计优化对锂硫电池的性能提升有显著作用, 近年来, 人们在构筑复合正极材料方面做了许多工作, 旨在实现电子传导能力强、导电剂与活性物质硫高效接触、具有良好的LiPSs捕获能力和稳固电极结构的新型复合正极。

研究发现, 通过构筑固-固反应硫正极材料, 有效避免了可溶性LiPSs的形成。Wang等人^[75]于2002年设计了硫化聚丙烯腈(S@pPAN)新型正极材料。该正极材料在放电过程中不会产生长链的LiPSs, 有效抑制了穿梭效应, 但材料较低的硫含量(<50%)限制了电池的能量密度^[76,77]。为了提高硫化聚丙烯腈S@pPAN体系中较低的硫含量(<50%), 本课题组^[78]设计了一种用硫化聚丙烯腈外壳包覆硫核的复合正极结构(图4(c), (d))。内部

的硫核既能够提高硫的含量(68%), 其内部的孔洞结构还能缓冲反应过程中产生的硫体积膨胀, 从而保证了核-壳结构的稳定性。硫化聚丙烯腈外壳阻碍了电解液与内部硫核的直接接触和反应, 从而抑制了LiPSs的生成, 实现了固-固反应机制。该材料表现出优异的循环性能和倍率性能, 循环500周, 每周的容量衰减仅为0.047%, 可以突破传统醚类电解液沸点低的劣势, 在酯类电解液中实现高温60°C的稳定循环(图4(e), (f))。

上述工作主要基于微孔限域和有机硫正极结构设计实现了固相转化, 但固相转化的反应动力学速度较慢。因此我们与谢佳课题组^[79]合作, 基于固相反应机制, 提出了一种新的准固反应机制。我们从 S_{3-4} 入手, 通过引入共熔加速剂, 改变硫电极的反应路径, 控制反应过程只涉及溶解度不高的 Li_2S_{3-4} 中间产物, 通过一步反应就能生成固相的 Li_2S 。当反应速度足够快时, 就能有效降低中间产物的浓度, 从而避免LiPSs的溶解流失。

我们将可能含有 S_{3-4} 结构的硫化聚丙烯腈与共熔加速剂Se结合, 设计了一种与醚类电解液相容性很好的复合正极材料(图4(a), (b))^[79]。该材料具有多聚吡啶的导电高分子网架, S以共价键结合在分子骨架中, 中间存在比较小的硫链。共熔加速剂Se与S同主族, 具

图4 硒掺杂硫化聚丙烯腈的反应原理以及电化学性能。(a) 硒掺杂反应原理示意图: 少量的硒掺杂显著提高了多硫化物的氧化还原转化和反应动力学, 使Li-Se_{0.06}SPAN电池具有醚类兼容性和优越的性能^[79]。(b) Se_{0.06}SPAN在醚类和酯类电解液中不同电流密度下的倍率性能^[79]。电化学循环前后S@PAN/S₇Se结构的三维示意图(c)和简化的二维横截面示意图(d)^[78]。(e) S@PAN/S₇Se正极在不同电流密度下的倍率性能图^[78]。(f) S@PAN/S₇Se正极在60°C下的循环性能图^[78]

Figure 4 Reaction process principle and electrochemical performance of Se-doping S@pPAN. (a) The scheme of proposed reaction process: Small amount of Se-doping significantly enhances the redox conversion of polysulfides and reaction kinetics, leading to ether-compatibility and superior performance of Li-Se_{0.06}SPAN battery^[79]. (b) Rate performance of the Se_{0.06}SPAN measured at various current densities in ether-based electrolyte and carbonate-based electrolyte^[79]. Schematic of the S@PAN/S₇Se cathode: 3D view (c) and simplified 2D cross-section view (d) of the hieratical structured composite cathode before and after electrochemical cycling^[78]. (e) Rate capability of S@PAN/S₇Se electrode at different current densities^[78]. (f) Cycling performances of the S@PAN/S₇Se cathode at 60°C^[78]

有较好的导电性, 简单混合加热就能取代S链中的S, 容易实现分子级别的分散, 且仅需加入1%(mol)~10%(mol)就能起到明显的加速效果。此外, 该共熔加速剂还可以参与充放电过程提供容量。用该材料制备的锂硫电池在醚类电解液中经紫外光谱测试, 未检测到LiPSs的信号, 表明没有多硫离子的溶出。动力学过程和密度泛函理论计算结果表明, 锂离子迁移的能垒较低, 迁移速率增加了10倍。分析以上测试结果可以证明, 通过改变硫的反应路径、加速动力学过程, 成功实现了由S₃₋₄向固相Li₂S的一步反应, 使中间LiPSs的生成得到了有效抑制。由于该反应的充放电曲线呈现单平台的特点, 且反应过程中无LiPSs的生成, 因而该反应机制被称为准固反应机制。

此外, 采用S的同族元素Te作为共熔添加剂, 还成功将准固的反应机制由锂硫电池体系拓展到钠离子电池中, 并取得了很好的效果^[80,81]。硒掺杂反应原理以及电化学性能如图4所示。

1.1.3 稳定正极电解质界面的构筑

除了以上微孔限域和结构设计的策略, 我们还通过界面改性使电池在首周放电时形成了正极电解质界面CEI, 从而实现了固-固反应。这种机制因为消除了LiPSs的生成, 理论上可以降低电解液的用量。

Suo等人^[58]设计了一种高盐浓度电解液, 通过电解液组分的调控降低了电解液的用量。由于电解液中游离的自由溶剂分子极少, 锂盐将优先于溶剂分子发生反应, 在电极表面形成致密稳定的CEI, 从而抑制了LiPSs的溶解穿梭, 提升了电池的循环稳定性。

本课题组^[82]通过调控电解液组分, 设计了一种由双三氟甲磺酰亚胺锂(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide, LiTFSI)和双氟磺酰亚胺锂(lithium bis(fluorosulphonyl) imide, LiFSI)组成的双高浓度酯类电解液, 并选择有序介孔碳CMK-3作为硫的载体, 制备了一种碳硫复合正极材料(图5(a), (b))。由于电解液中盐浓度很高, 游离的自由溶剂分子较少, 从而可以抑制溶剂分

子与LiPSs的反应。此外,随着首次放电过程的进行,电解液在复合正极表面原位生成了一层稳定致密的CEI,由于这层CEI只允许锂离子的可逆脱嵌,阻碍了溶剂分子与正极表面的接触,从而有效阻止了LiPSs的溶出。相比于微孔碳/硫的材料体系而言,这种CEI机制下的固-固反应可以选择孔径更大的碳作为载体来提升硫的百分含量,进一步提升电池的能量密度。

但高盐体系中盐的浓度较高,既增加了电池的成本,又增加了电解液黏度,不易浸润电池极片和隔膜。因而在上述工作的基础上,我们又对电解液进行了优化,通过在氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate, FEC)、1,3-二氧环戊烷(1,3-dioxolane, DOL)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚(fluorinated ether 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether, HFE)混合液中引入LiTFSI和LiFSI,设计了一种醚酯共溶的氟化电解液^[83]。在电解液中加入稀释剂HFE,不仅降低了盐浓度,而且由于HFE是阻燃添加剂,还能有效降低内短路导致局部高温时电池起火爆炸的风险。此外,由于该溶剂具有特殊的 Li^+ 溶剂化鞘,能够促进首周放电时正极表面CEI的形成,从而有效抑制硫正极侧可溶性长链LiPSs的形成,在降低电解液用量($\text{E/S}=5.33 \mu\text{L mg}^{-1}$)的同时,还限制了负极侧锂枝晶的生长,进而延长了电池

寿命(图5(c)~(e))。

1.2 面载量的提升

为了提升锂硫电池的能量密度,使面容量达到 4 mAh cm^{-2} ,需提升硫载量至 4 mg cm^{-2} 。但由于硫的导电率很低,随着硫载量的提升,电池的倍率性能及硫的利用率会降低。研究发现,通过结构设计等方法可以提升硫的面载量,从而实现锂硫电池的高面容量。

本课题组^[84]设计了一种仿生根状氮化钛/碳复合纳米纤维(TiN/C),实现了 10.5 mg cm^{-2} 的高硫负载(图6(a)~(c))。该纳米纤维的根状 TiN/C 通过三维多孔的互连结构能够为氧化还原反应高效输送LiPSs和电子。同时, TiN 不仅可以通过极性 Ti-S 和 N-S 键固定LiPSs,而且由于其具有高催化作用,还能进一步促进LiPSs的转化。载量高达 10.5 mg cm^{-2} 的复合硫正极的面容量达到 8.3 mAh cm^{-2} ,是锂离子电池(4 mAh cm^{-2})的两倍多。在 0.2 C 下,将该高载量的复合正极组装为锂硫全电池,初始放电容量为 791 mAh g^{-1} ,循环100周后容量保持率仍高达88%,表现出良好的循环稳定性。

为了解决硫正极活性物质利用率低、循环稳定性差的问题,我们开发了一种新型钙钛矿型 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)固定剂^[85],可以通过化学作用固定中间产

图5 通过构筑稳定CEI实现固-固反应机制。(a)固-液-固机制示意图和通过原位形成SEI从而实现固-固机制的示意图^[82]。(b)CMK-3/S@SEI正极的循环性能和库仑效率图^[82]。(c)CMK-3/S正极在醚类(c1)和HFE基电解液(c2)中经过化成反应后的透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像^[83]。(d)不同电解质的燃烧实验^[83]。(e)经过化成反应后的CMK-3/S正极在0.5 C时的循环性能和库仑效率图^[83]。

Figure 5 Solid-solid conversion realized by constructing stable CEI. (a) Schematic illustration of solid-liquid-solid electrode mode and solid-solid electrode mode via the *in situ* formed SEI^[82]. (b) The cycle and Coulombic efficiency performances of CMK-3/S@SEI cathode^[82]. (c) TEM images of the CMK-3/S cathode after formation in ether (c1) and HFE-based electrolytes (c2)^[83]. (d) The ignition experiments of different electrolytes^[83]. (e) The cycle and Coulombic efficiency performances at 0.5 C of the CMK-3/S cathode with formation^[83].

图 6 通过结构设计实现锂硫电池高面容量. TiN/C(a)和TiN/C@S(b)的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像^[84]. (c) 在硫载量为 10.5 mg cm^{-2} 的条件下, TiN/C@S正极循环100次的面容量和库仑效率^[84]. LSC@SiO₂@C(d)和LSC/S@C(e)的TEM图像^[85]. (f) 硫载量为 5.4 mg cm^{-2} 的LSC/S@C正极在0.2 C时的循环性能^[85]. (g) S-三烯丙基异氰尿酸酯有机硫聚合物复合材料(STI)的结构示意图^[86]. (h) STI正极在1 C下的长循环性能^[86]. **Figure 6** High surface capacity of lithium-sulfur battery through structural design. SEM images of TiN/C (a) and TiN/C@S (b)^[84]. (c) Areal capacities and Coulombic efficiency of the TiN/C@S cathodes with 10.5 mg cm^{-2} sulfur loading during 100 cycles^[84]. TEM images of LSC@SiO₂@C (d) and LSC/S@C (e)^[85]. (f) Cycling performance of the thick LSC/S@C cathode with 5.4 mg cm^{-2} sulfur loading at 0.2 C^[85]. (g) Schematic of STI composite structure^[86]. (h) Long-term cycling performance of STI cathode at 1 C^[86].

物LiPSs. 实验结果和理论计算表明, Sr掺杂将导致Co的价态变化, 同时产生氧空位, 这不仅极大地提高了电子导电性, 而且促进了混合价态Co离子对LiPSs离子的吸附作用, 增强了Li₂S₄与LSC的结合强度. 在LSC的基础上, 我们还成功设计并制作了双同轴的LSC/S@C纳米棒核壳结构. 硫面载量为 5.4 mg cm^{-2} 的LSC/S@C正极呈现 915 mA h g^{-1} 的高可逆容量, 在循环100周后仍有79.56%的容量保持率, 体现了较高的硫利用率和良好的循环稳定性(图6(d)~(f)).

本课题组^[86]还通过简单的两步加热方法, 实现了S与异氰尿酸三烯丙基的开环共聚, 合成了一种高硫含量(90%)且具有独特两相结构的S-三烯丙基异氰尿酸酯有机硫聚合物复合材料. 该复合材料具有类似“西瓜”的结构: 单斜S纳米晶体作为“西瓜籽”嵌入在有机

硫聚合物非晶基体中. 其中, 单斜相可以为离子扩散提供更多的空间, 有助于加快锂化/脱锂化过程的动力学^[87,88]. 此外, 与常规正交斜晶S相比, 单斜晶S在充放电过程中具有更高的密度和较小的体积膨胀, 从而增强了结构稳定性. 测试发现, 当倍率由0.2 C增至3 C时, 电池容量由 1126 mA h g^{-1} 衰减到 747 mA h g^{-1} , 但当倍率回到0.2 C时, 放电容量又恢复到 1102 mA h g^{-1} , 说明电池具有良好的倍率性能(图6(g), (h)).

1.3 中间层的构建

为了解决硫正极导电性差和多硫穿梭的问题, 研究人员提出了功能性中间层的策略, 在正极与隔膜中间添加一层功能性中间层, 能够有效吸附LiPSs, 抑制其穿梭效应, 从而提升电池的循环稳定性.

如图7所示,本课题组^[89]设计了一种空心 SnO_2/S 复合正极材料.该正极材料具有独特的空心结构,能够缓解由于体积效应造成的硫损失,提升活性材料的利用率.吸附剂 SnO_2 通过与 Li_2S_4 之间形成化学键合,从而实现了溶液中LiPSs的吸附作用,有效抑制了穿梭效应,有效提升了电池的循环稳定性.此外,我们还研究了 SnO_2 的应用方式对电池性能的影响,结果表明,当 SnO_2 作为添加剂直接被添加到正极时,不能发挥捕捉LiPSs的良好效果.但当它被设计为隔膜与正极之间的中间层时,能够为抑制硫的扩散提供空间,从而有效实现LiPSs的捕捉,且很大程度地减少了在锂化/脱锂化过程中由于体积效应造成的活性物质损失,进而获得了更高的活性物质利用率和更长的循环寿命.

有关功能性中间层的研究工作被争相报道,但对于该结构的作用机理并未得到深入的研究.因此,我们在上述工作的基础上,进一步研究了功能性中间层结构的作用机理^[90].如图7(c)所示,我们设计了4种电池构型,经过对照研究表明,功能性中间层既有物理屏障的作用,能够阻挡LiPSs的扩散,又能够作为辅助集流体提供和输运电子,加速了溶解的LiPSs转变为不溶解的 $\text{S}_8/\text{Li}_2\text{S}$ 这一氧化还原过程.由于锂硫电池中存在许多与锂负极有关的副反应,如穿梭效应等,这些

副反应过程与LiPSs的转化反应形成了竞争关系.因而当LiPSs的转化反应得到有效促进时,副反应将受到抑制.因此,功能性中间层作为辅助集流体的角色对于提升活性物质的利用率和循环稳定性起着更加重要的作用.此外,基于促进中间产物LiPSs转化反应的原则,进行中间层设计时,为了获得最大的协同效应,我们建议还应综合考虑电导率、比表面积、吸附和催化能力等因素.

2 金属锂负极保护策略

金属锂具有极低的密度(0.59 g cm^{-3})、最低的电极电位($-3.04 \text{ V vs. standard hydrogen electrode, SHE}$)和超高的理论比容量(3860 mAh g^{-1}),被誉为二次电池领域的“圣杯”.但在锂硫电池体系中,金属锂一方面会与溶解在电解液中的LiPSs发生反应,在表面形成一层SEI钝化膜,阻碍放电过程中锂离子的传输,严重限制锂离子的快速传导;电解液不断与金属锂发生氧化还原反应,还将导致金属锂结构的崩塌和粉化.另一方面,由于金属锂表面电流密度分布不均匀,锂离子容易在突起处成核,呈现出枝晶生长的不规则形貌.锂枝晶的生长导致SEI的不断破裂和修复,从而进一步消耗金属锂和电解质,缩短电池循环寿命^[91].此外,锂枝晶的生长

图7 功能性中间层的作用机理研究. (a) 不同电池构型示意图^[89]. (b) HPC/S正极和HPC@ SnO_2/S 正极(构型I)在 0.2 C 下的循环性能和库仑效率曲线^[89]. 4种不同电池构型示意图(c)和循环性能(d)^[90]

Figure 7 Research on working mechanism of modifying layer. (a) Schematic illustration for the fabrication of different electrode configurations^[89]. (b) Cycling performance and Coulombic efficiency curves of HPC/S cathode and HPC@ SnO_2/S cathode (configuration I) at 0.2 C ^[89]. Schematic illustration (c) and cycling performance (d) of four different battery configurations^[90]

还可能刺穿隔膜造成内短路,导致局部高温,进而引发易燃有机电解液的起火和爆炸.为提升金属锂负极的稳定性和安全性,我们在三维集流体、人工SEI和电解质改性三方面开展了系列研究工作.

2.1 三维集流体

我们知道,金属锂一方面会由于体积膨胀导致结构崩塌,另一方面会因为电解液中不均匀的电场分布导致枝晶的不规则生长^[91].锂枝晶的生长不仅将直接缩短电池循环寿命,由内短路导致的局部高温还将引发易燃有机电解液的起火和爆炸.这些问题严重阻碍了锂硫电池走向实用化的道路.

三维集流体的设计与构筑可有效抑制锂枝晶的形成,综合提升锂硫电池的安全性能和循环性能.之前报道的用于锂负极的3D碳纳米纤维主要基于两方面促进了金属锂的沉积:一是人工构建锂沉积的宿主,提供足够的空间来容纳锂沉积/剥离过程中的体积变化,二是通过形成较大的比表面积,提供了丰富的活性位点^[92,93].但由于锂离子只能沉积在碳纤维的外表面,其容量受到严重限制,同时,沉积的金属锂因为直接暴露

在电解液中,与电解液之间仍然会发生副反应^[92~96].

基于上述问题,我们首先证明了中空碳纳米纤维具有适当的内外半径比,能够通过结构应力的漂移效应使锂离子选择性地沉积在孔道的内表面.基于这一原理,本课题组^[97]进一步设计了一种莲藕状碳纳米纤维(lotus-root like carbon nanofiber, LCNF)负极,LCNF基体成功地使锂离子选择性地优先沉积在碳孔道的内表面,多孔道的结构提供了充足的内部空间,使LCNF负极具有高锂负载容量.此外,稳定的碳壳层可作为抑制枝晶生长的强大屏障,有效提升循环稳定性.以锂离子化Nafion层作为人工SEI的莲藕状负极结构,成功实现了 $>3600 \text{ mAh g}_{\text{carbon}}^{-1}$ 的锂沉积/溶出能力,并大大提高了库仑效率.

本课题组^[98]还提出了一种通过疏浚、阻拦相结合来控制锂离子转向的负极保护新策略.如图8(a)所示,嵌入金纳米粒子(Au)的碳纳米纤维(carbon fibers, CFs)被固定在远离隔膜的一侧,在反复沉积和溶解的过程中,Au可以与Li形成固溶体缓冲层,从而大大降低了纯碳基的成核势垒,使得锂离子可以绕过表面而沉积在CFs@Au纤维的背面.因此,即使在长期沉积/溶解过程

图 8 通过构筑三维集流体来抑制锂枝晶. (a) 受“大禹治水”传说启发,利用碳纤维上修饰的纳米金颗粒诱导锂离子逆向沉积^[98]. (b) 分别以CFs@Au-Li(黑色)、Li(红色)和Cu-Li(蓝色)为负极,在0.1 C条件下Li-S全电池的循环性能对比图^[98]. (c) 在实心碳纤维(solid carbon fibers, SCNF)、多孔道碳纤维(multichannel carbon fibers, MCNF)和纳米金修饰的多孔道碳纤维(Au modified multichannel carbon fibers, MCNF-Au)基体上Li的沉积行为示意图^[99]. (d) 分别以Li/SCNF、Li/MCNF和Li/MCNF-Au为负极的Li-S全电池循环性能对比图^[99]. **Figure 8** Suppression of lithium dendrites through constructing three dimensional collector. (a) Inspired by the legend of “King Yu Tamed the Flood”, we realized the deposition of Li-ions on the backside by carbon nanofibers embedded with Au nanoparticles^[98]. (b) Cycle performances of Li-S full cells with CFs@Au-Li (black), Li (red), and Cu-Li (blue) as anode at a current density of 0.1 C^[98]. (c) Schematic illustrations of Li depositing behaviors on SCNF, MCNF and MCNF-Au matrices^[99]. (d) Cycling performances of Li-S full cells with Li/SCNF, Li/MCNF and Li/MCNF-Au as anode^[99].

中发生了锂枝晶生长, 但锂枝晶始终会远离隔膜, 完全可以避免短路. 并且生长在相邻碳纤维上的金属锂会填充纤维之间的空间, 能够实现较高的空间利用率. 研究还发现, Au参与形成了更稳定的SEI, 进一步抑制了锂枝晶的生长. 电化学测试结果表明, CFs@Au-Li负极显示出99.2%的高库仑效率, 与S正极制备的全电池在100周循环后, 容量仍高达672 mAh g⁻¹(图8(b)).

如图8(c)所示, 进一步在多孔道的碳纤维表面引入纳米金的修饰, 设计了一种新型三维集流体(MCNF-Au)^[99]. 由于多孔道特定的内外半径比能够通过结构应力实现锂离子的选择性沉积, 并且纳米金颗粒与金属锂形成的固溶体缓冲层能有效降低成核势垒. 在两者的协同作用下, 实现了碳纤维孔道内部以及碳纤维之间外部空隙的最大空间利用率, 最大限度地减少了惰性主体MCNF对重量和容量的不利影响. Li/MCNF-Au负极的重量容量和体积容量分别为3000 mAh g⁻¹和1546 mAh cm⁻³, 分别是纯Li箔的77.7%和75.0%. 将该负极与20 mg cm⁻²的高载量硫正极匹配构筑全电池, 能够提供1091 mAh g⁻¹(21.8 mAh cm⁻²)的高比容量, 且在30%的极低Li过量条件下呈现良好的循环稳定性(图8(d)).

2.2 人工SEI

负极的金属锂具有极高的化学活性, 对水分高度敏感. 当与空气或电解液中少量的水发生接触时, 在金属锂表面会发生氧化还原反应, 严重腐蚀锂的表面形貌, 还将释放大量的热和气体(H₂), 极易引发火灾和爆炸. 构筑人工SEI及界面修饰等策略能有效提升金属锂的空气稳定性和耐湿性, 对其商业化有非常重要的意义.

通过伸缩流延的方法, 本课题组^[100]制备了一种由聚二烯丙基二甲基铵(PDDA)聚阳离子与双三氟甲磺酰亚胺(TFSI)阴离子组成的疏水聚合物保护层(PDDA-TFSI), 实现了空气稳定、无枝晶、高效的锂金属负极(图9(a)~(d)). TFSI具有疏水性, 能够提高湿度稳定性. 将水滴在PDDA-TFSI@Li上, 未发生剧烈反应, 保持稳定超过2 min, 随后水滴缓慢渗透通过PDDA-TFSI层, 说明其能够有效延缓水分子向锂表面的扩散, 改善锂金属的空气稳定性. 此外, PDDA聚合阳离子能够起到静电屏蔽作用, 有效降低了锂片表面的电荷梯度, 实现了更均匀的Li⁺通量和更致密光滑的Li沉积形貌.

此外, 我们还设计了一种具有压电效应的β相聚偏

图9 通过构筑人工SEI和界面修饰, 提升金属锂空气稳定性和耐湿性. 原位光学显微镜下观察到的Li在裸铜负极(a)、PDDA-TFSI@Cu电极(b)表面的沉积过程(比例尺: 20 μm)^[100]. (c) 基于(上)裸铜负极和(下)涂有 PIL层电极的锂沉积过程示意图^[100]. (d) PDDA-TFSI@Li/NMC811和Li/NMC811在0.5~8 C下的倍率性能^[100]. (e) 不同处理方法在铜箔上沉积Li的示意图. 上: 未加保护, 沉积后在铜箔上形成多孔Li枝晶和缺锂层; 下: 用β-PF膜修饰, 该膜可作为锂离子泵调节锂离子的均匀分布^[101]. (f) 以Li箔(蓝色)、Li@α-PF(红色)和Li@β-PF(黑色)为负极的Li-S全电池在0.2 C下的循环性能对比图^[101]

Figure 9 Enhancement of air stability and moisture resistance of lithium by artificial SEI construction and interface modification. *In situ* optical microscopy of Li deposition process on the bare Cu anode (a) and PDDA-TFSI@Cu electrodes (b). Scale bar: 20 μm^[100]. (c) Schematic illustration of the Li deposition process based on (upper) the bare anode and (lower) the PIL-coated electrode^[100]. (d) Rate performance of PDDA-TFSI@Li/NMC811 and Li/NMC811 at various rates from 0.5 to 8 C^[100]. (e) Schematic illustration of Li deposition on Cu foil with different treatments. Upper: Without protection, leading to the formation of porous Li dendrite and Li-ion deficient layer on the Cu foil after deposition; lower: With β-PF film modification, serving as the Li-ion pump to regulate the uniform distribution of Li ions^[101]. (f) Cycle performances of Li-S full cells with Li foil (blue), Li@α-PF (red), and Li@β-PF (black) as anodes at a current density of 0.2 C^[101]

二氟乙烯(β -PF)薄膜涂层^[101], 通过在负极表面建立额外的压电电场, 可以促进锂离子在电极表面的迁移, 有助于形成更均匀的沉积形貌(图9(e), (f)). 与未经表面处理的铜箔相比, 通过流延法在铜箔表面建立 β -PF薄膜后, 经过50周沉积后的负极表面非常光滑, 金属锂的沉积形貌也变得更加紧密, 厚度仅为22 μm , 表明 β -PF薄膜涂层既作为稳固的SEI有效抑制了锂枝晶的形成, 又为金属锂的均匀沉积提供了离子通道. 用沉积锂后的复合负极组装的锂硫电池具有优异的电化学性能, 在循环100周后仍能保持1000 mAh g^{-1} 的容量.

本课题组^[102]还采用天然蚕丝衍生物(蚕丝蛋白)制备了一种商用聚丙烯隔膜改性层. 由于该改性层与金属锂和铜箔具有很强的亲和力, 通过静电吸附会从隔膜自动转移到金属锂表面. 锂离子通量受到蚕丝蛋白中N-H极性键和C=O基团的作用而均匀分布, 从而成功调控了金属锂的均匀沉积. 此外, 该改性层还在锂负极表面形成了高离子导电性、高热稳定性和高机械稳定性的富 Li_3N 的SEI, 促进了金属锂的均匀成核和致密沉积. 采用该改性隔膜制备的锂硫电池在负载量为5.1 mg cm^{-2} 的条件下可提供951.1 mAh g^{-1} 的高初始容量, 并在1 C下循环400周后, 每周衰减率仅为0.13%.

2.3 电解质改性

为了抑制锂枝晶的形成, 研究者还提出使用固态电解质替代易燃液态电解质的策略, 避免由锂枝晶引发的安全隐患. 聚合物电解质具有较高的离子导电性、良好的界面稳定性和安全性, 既可为电池提供离子运输通道, 改善正极的离子电导, 其低刚性和高韧性的物理特性又能对充放电过程中电极的体积变化起到缓冲作用. 但聚合物电解质的室温电导较低、机械强度较弱, 其商业化应用受到了阻碍和挑战.

基于上述问题, 本课题组^[103]利用溶剂挥发法将聚环氧乙烷(polyethylene oxide, PEO)/双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)聚合物电解质填充到聚乙烯隔膜的孔道内, 制备了一种厚度仅为7.5 μm 的超薄复合聚合物电解质. 为了保证该超薄电解质的力学强度, 我们采用了具有高力学性能和高孔隙率的电池隔膜作为支撑体, 以防止其应用于全固态电池时, 在组装、使用过程中发生内短路. 此外, 该超薄电解质可以显著减小全固态电池的欧姆阻抗和极化现象, 有效抑制锂枝晶的形成. 采用该固态电解质组装的全固态锂硫电池可在60°C下稳定循环, 并表现出了优异的电化学性能和较高的能量

密度(图10(a), (b)).

本课题组^[104]还设计了一种原位聚合的聚二氧戊环(DOL)电解质(PDE)(图10(c)~(e)). 该电解质不仅具有稳定的电极-电解液界面, 还实现了良好的阻燃性, 大大扩展了工作温度. 其中, 添加剂三(五氟苯基)硼烷(TB)也有助于形成高度稳定的SEI. 基于原位形成的PDE使锂硫电池在不添加 LiNO_3 的情况下, 表现出优异的循环稳定性(4500次循环)和宽的工作温度范围(20~50°C). 先进的超声成像技术测试结果表明, 使用该PDE的软包电池不会在充放电过程中产生气体.

3 总结和展望

锂硫电池的多电子转化路径是其实现有效可逆反应的基石, 但伴随而来的LiPSs溶解又带来诸多不利影响, 如正极活性物质损失、锂金属腐蚀等. 为有效抑制穿梭效应, 近年来我们围绕正极-电解液界面调控及锂金属保护两个领域开展了系列研究工作.

首先, 我们对锂硫电池的反应机理进行了深度的探索. 针对其中独特的固-固转化机制, 设计了微孔限域、电解液改性、电极结构设计等多方向的技术路线, 提出了利用硫的同族元素作为共熔加速剂来提升聚丙烯腈硫的反应动力学的创新思路. 其次, 为了充分发挥硫的高比能优势, 我们对硫结构进行了微观调控, 从分子尺度提高了硫的电化学活性. 通过与载体材料进行复合及设计插层结构等方法, 进一步提升了硫载量, 并有效提高了硫正极的利用率. 在锂负极保护领域, 我们主要从三维集流体、人工SEI、固态电解质3个角度来设计, 从而达到均化锂离子流、抑制锂枝晶的生长及提高负极结构稳定性的目的.

未来, 为使锂硫电池的发展更接近商业化的应用, 需要进一步深入研究硫反应机理, 提升电池整体能量密度. 在机理认知方面, 固-液-固、固-固和“准固”反应的转化路径及反应机理需作更深入和具体化的认识. 硫的链长及键合强度都会影响充放电过程中硫的转化路径, 需要通过更多原位测试或计算的方法来对中间产物进行表征. 此外, 液态电解液的种类及溶剂化结构也会改变LiPSs的溶解状态, 固态电解质在锂硫电池中的应用方兴未艾, 也是未来研究的重要方向. 在电池能量密度的提升上, 调控硫正极的结构及表面性质, 改变黏结剂及电解液的种类及组成, 缓解锂负极的不均匀沉积及枝晶生成都值得继续去深入探索, 解决其中的科学问题. 我们要以高比能、高安全、长寿命为目标,

图 10 聚合物电解质改性. (a) LFP(磷酸铁锂)/PPL(聚乙烯/PEO/LiTFSI)/Li软包电池在穿钉和切成两半后仍能点亮灯泡^[103]. (b) 用PPL和PL(PEO/LiTFSI)电解质组装的全固态锂电池(all-solid-state Li batteries, ASSLBs)在60°C和1 C条件下的循环性能^[103]. (c) Li-S软包电池在弯曲、折叠和切割后仍能点亮LED灯^[104]. 用液态1,3-二氧戊环电解质(liquid DOL electrolytes, LDE)和聚1,3-二氧戊环电解质(polymerized DOL electrolyte, PDE)组装的锂硫电池在-20(d)和50°C(e)下的循环性能^[104]

Figure 10 Modification of polymer electrolyte. (a) LFP(LiFePO₄)/PPL(polyethylene/PEO/LiTFSI)/Li pouch cell lighting a bulb after nail penetration and cutting in half^[103]. (b) Cycling performance of ASSLBs with PPL and PL electrolytes at 60°C and 1 C^[103]. (c) A Li-S pouch cell lighting a LED lamp after being bent, folded and cut^[104]. Cycling performances of Li-S batteries with LDE and PDE at -20 (d) and 50°C (e)^[104]

通过提升正极材料的硫含量、载量和压实密度, 降低电解质成本、用量和可燃性, 提高负极的循环寿命、

一致性和安全性, 推动锂硫电池的实用化进程, 实现“锂”想生活, “硫”住清洁能源.

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 2 Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, 355: 126–129
- 3 Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy. *Nat Mater*, 2017, 16: 16–22
- 4 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 2011, 334: 928–935
- 5 Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev*, 2011, 111: 3577–3613
- 6 Li M, Lu J, Chen Z, et al. 30 Years of lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800561
- 7 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2010, 22: 587–603
- 8 Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries. *Chem Rev*, 2018, 118: 11433–11456
- 9 Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*, 2004, 35: 4271–4301
- 10 Grimaud A. Batteries: Beyond intercalation and conversion. *Nat Energy*, 2017, 2: 17003
- 11 Manthiram A, Fu Y, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1125–1134
- 12 Manthiram A, Fu Y, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev*, 2014, 114: 11751–11787
- 13 Wild M, O'Neill L, Zhang T, et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3477–3494
- 14 Zhao M, Li B Q, Zhang X Q, et al. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 1095–1104
- 15 Danuta H, Juliusz U. Electric dry cells and storage batteries. US Patent, US77573358A, 1962-10-07
- 16 Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 17 Ye H, Yin Y X, Xin S, et al. Tuning the porous structure of carbon hosts for loading sulfur toward long lifespan cathode materials for Li-S batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6602–6608
- 18 Li X, Cao Y, Qi W, et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications. *J Mater Chem*, 2011, 21: 16603–16610
- 19 Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries.

- [Electrochim Acta](#), 2006, 51: 1330–1335
- 20 Zhang B, Qin X, Li G R, et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. [Energy Environ Sci](#), 2010, 3: 1531–1537
- 21 Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S, et al. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries. [Angew Chem Int Edit](#), 2011, 50: 5904–5908
- 22 Yuan L, Yuan H, Qiu X, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. [J Power Sources](#), 2009, 189: 1141–1146
- 23 Peng H J, Hou T Z, Zhang Q, et al. Strongly coupled interfaces between a heterogeneous carbon host and a sulfur-containing guest for highly stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insight into capacity degradation. [Adv Mater Interfaces](#), 2015, 1: 1400227
- 24 Ji L, Rao M, Zheng H, et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. [J Am Chem Soc](#), 2011, 133: 18522–18525
- 25 Zheng G, Yang Y, Cha J J, et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. [Nano Lett](#), 2011, 11: 4462–4467
- 26 Fang R, Zhao S, Pei S, et al. Toward more reliable lithium-sulfur batteries: An all-graphene cathode structure. [ACS Nano](#), 2016, 10: 8676–8682
- 27 Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. [Electrochem Commun](#), 2002, 4: 499–502
- 28 Zhao M, Li B Q, Chen X, et al. Redox comediators with organopolysulfides in working lithium-sulfur batteries. [Chem](#), 2020, 6: 3297–3311
- 29 Zeng F L, Zhou X Y, Li N, et al. A multifunctional zipper-like sulfur electrode enables the stable operation of lithium-sulfur battery through self-healing chemistry. [Energy Storage Mater](#), 2021, 34: 755–767
- 30 Lian J, Guo W, Fu Y. Isomeric organodithiol additives for improving interfacial chemistry in rechargeable Li-S batteries. [J Am Chem Soc](#), 2021, 143: 11063–11071
- 31 Chen K, Fang R, Lian Z, et al. An *in-situ* solidification strategy to block polysulfides in lithium-sulfur batteries. [Energy Storage Mater](#), 2021, 37: 224–232
- 32 Li J, Guo J, Deng J, et al. Enhanced electrochemical performance of lithium-sulfur batteries by using mesoporous TiO₂ spheres as host materials for sulfur impregnation. [Mater Lett](#), 2017, 189: 188–191
- 33 Yuan C, Zhu S, Cao H, et al. Hierarchical sulfur-impregnated hydrogenated TiO₂ mesoporous spheres comprising anatase nanosheets with highly exposed (001) facets for advanced Li-S batteries. [Nanotechnology](#), 2016, 27: 045403
- 34 Ponraj R, Kannan A G, Ahn J H, et al. Improvement of cycling performance of lithium-sulfur batteries by using magnesium oxide as a functional additive for trapping lithium polysulfide. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2016, 8: 4000–4006
- 35 Tao Y, Wei Y, Liu Y, et al. Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb₂O₅ nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery. [Energy Environ Sci](#), 2016, 9: 3230–3239
- 36 Liang X, Nazar L F. *In situ* reactive assembly of scalable core-shell sulfur-MnO₂ composite cathodes. [ACS Nano](#), 2016, 10: 4192–4198
- 37 Faber M S, Lukowski M A, Ding Q, et al. Earth-abundant metal pyrites (FeS₂, CoS₂, NiS₂, and their alloys) for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis. [J Phys Chem C](#), 2014, 118: 21347–21356
- 38 Dirlam P T, Park J, Simmonds A G, et al. Elemental sulfur and molybdenum disulfide composites for Li-S batteries with long cycle life and high-rate capability. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2016, 8: 13437–13448
- 39 Xiao L, Cao Y, Xiao J, et al. A soft approach to encapsulate sulfur: Polyaniline nanotubes for lithium-sulfur batteries with long cycle life. [Adv Mater](#), 2012, 24: 1176–1181
- 40 Wu F, Chen J, Chen R, et al. Sulfur/polythiophene with a core/shell structure: Synthesis and electrochemical properties of the cathode for rechargeable lithium batteries. [J Phys Chem C](#), 2011, 115: 6057–6063
- 41 Fu Y, Su Y S, Manthiram A. Sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. [J Electrochem Soc](#), 2012, 159: A1420–A1424
- 42 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. [Adv Sci](#), 2015, 3: 1500268
- 43 Xiong D, Li X, Bai Z, et al. Recent advances in layered Ti₃C₂T_xMXene for electrochemical energy storage. [Small](#), 2018, 14: 1703419
- 44 Wu F, Zhao S, Chen L, et al. Metal-organic frameworks composites threaded on the CNT knitted separator for suppressing the shuttle effect of lithium sulfur batteries. [Energy Storage Mater](#), 2018, 14: 383–391
- 45 Chung S H, Manthiram A. Lithium-sulfur batteries with superior cycle stability by employing porous current collectors. [Electrochim Acta](#), 2013, 107: 569–576
- 46 Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. [Angew Chem Int Edit](#), 2013, 52: 13186–13200
- 47 Dörfler S, Althues H, Härtel P, et al. Challenges and key parameters of lithium-sulfur batteries on pouch cell level. [Joule](#), 2020, 4: 539–554

- 48 Hou L P, Zhang X Q, Li B Q, et al. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries. *Mater Today*, 2021, 45: 62–76
- 49 Aurbach D, Pollak E, Elazari R, et al. On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: 40–45
- 50 Jia W, Fan C, Wang L, et al. Extremely accessible potassium nitrate (KNO₃) as the highly efficient electrolyte additive in lithium battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 15399–15405
- 51 Liu S, Li G R, Gao X P. Lanthanum nitrate as electrolyte additive to stabilize the surface morphology of lithium anode for lithium-sulfur battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7783–7789
- 52 Kim J S, Yoo D J, Min J, et al. Poreless separator and electrolyte additive for lithium-sulfur batteries with high areal energy densities. *ChemNanoMat*, 2015, 1: 240–245
- 53 Cheng X B, Yan C, Chen X, et al. Implantable solid electrolyte interphase in lithium-metal batteries. *Chem*, 2017, 2: 258–270
- 54 Yi J, Zhou D, Liang Y, et al. Enabling high-performance all-solid-state lithium batteries with high ionic conductive sulfide-based composite solid electrolyte and *ex-situ* artificial SEI film. *J Energy Eng*, 2021, 58: 17–24
- 55 Huang J Q, Zhang Q, Peng H J, et al. Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci*, 2013, 7: 347–353
- 56 Tang J D, Zheng J, Hao Z D, et al. Applications of two-dimensional material-functional separator in lithium battery (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 2555–2572 [唐家东, 郑静, 郝振东, 等. 二维材料功能化隔膜在锂电池中的应用. 科学通报, 2021, 66: 2555–2572]
- 57 Suo L M, Hu Y S, Li H, et al. Progress on high-energy density lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 3172–3188 [索凌敏, 胡勇胜, 李泓, 等. 高比能锂硫二次电池研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3172–3188]
- 58 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. *Nat Commun*, 2013, 4: 1481
- 59 Jin Q, Zhao K X, Li L, et al. Tailoring the spatial distribution and content of inorganic nitrides in solid-electrolyte interphases for the stable Li anode in Li-S batteries. *Energy Environ Mater*, 2021, eem2.12230
- 60 Guo W, Zhang W, Si Y, et al. Artificial dual solid-electrolyte interfaces based on *in situ* organothiol transformation in lithium sulfur battery. *Nat Commun*, 2021, 12: 3031
- 61 Zhang X Q, Jin Q, Nan Y L, et al. Electrolyte structure of lithium polysulfides with anti-reductive solvent shells for practical lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 15503–15509
- 62 Peng H J, Huang J Q, Zhang Q. A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5237–5288
- 63 Fang R, Zhao S, Sun Z, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606823
- 64 Chen X, Hou T Z, Li B, et al. Towards stable lithium-sulfur batteries: Mechanistic insights into electrolyte decomposition on lithium metal anode. *Energy Storage Mater*, 2017, 8: 194–201
- 65 Li X, Sun X. Interface design and development of coating materials in lithium-sulfur batteries. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1801323
- 66 Li G, Chen Z, Lu J. Lithium-sulfur batteries for commercial applications. *Chem*, 2018, 4: 3–7
- 67 Yuan H, Huang J Q, Peng H J, et al. A review of functional binders in lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1802107
- 68 Zhao Q, Zheng J, Archer L. Interphases in lithium-sulfur batteries: Toward deployable devices with competitive energy density and stability. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2104–2113
- 69 Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18510–18513
- 70 Li X, Liang J, Hou Z, et al. A new salt-baked approach for confining selenium in metal complex-derived porous carbon with superior lithium storage properties. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5229–5238
- 71 Edwards H G M, Farwell D W, Turner J M C, et al. Novel environmental control chamber for FT-Raman spectroscopy: Study of *in situ* phase change of sulfur. *Appl Spectrosc*, 1997, 51: 101–107
- 72 Bradley R S, Hartshorne N H, Thackray M. Possible existence of a transition point between β - and γ -sulphur. *Nature*, 1954, 173: 400–401
- 73 Li Z, Yuan L, Yi Z, et al. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301473
- 74 Li Z, Jiang Y, Yuan L, et al. A highly ordered meso@microporous carbon-supported sulfur@smaller sulfur core-shell structured cathode for Li-S batteries. *ACS Nano*, 2014, 8: 9295–9303
- 75 Wang J, Yang J, Xie J, et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 2002, 14: 963–965
- 76 Wang J, He Y S, Yang J. Sulfur-based composite cathode materials for high-energy rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*, 2015, 27: 569–575
- 77 Yang H, Chen J, Yang J, et al. Prospect of sulfurized pyrolyzed poly(acrylonitrile) (S@pPAN) cathode materials for rechargeable lithium batteries.

- [Angew Chem Int Edit](#), 2020, 59: 7306–7318
- 78 He B, Rao Z, Cheng Z, et al. Rationally design a sulfur cathode with solid-phase conversion mechanism for high cycle-stable Li-S batteries. [Adv Energy Mater](#), 2021, 11: 2003690
- 79 Chen X, Peng L F, Wang L H, et al. Ether-compatible sulfurized polyacrylonitrile cathode with excellent performance enabled by fast kinetics via selenium doping. *Nat Commun*, 2019, 10: 1021
- 80 Li S, Zeng Z, Yang J, et al. High performance room temperature sodium-sulfur battery by eutectic acceleration in tellurium-doped sulfurized polyacrylonitrile. [ACS Appl Energy Mater](#), 2019, 2: 2956–2964
- 81 Wang L, Chen X, Li S, et al. Effect of eutectic accelerator in selenium-doped sulfurized polyacrylonitrile for high performance room temperature sodium-sulfur batteries. [J Mater Chem A](#), 2019, 7: 12732–12739
- 82 Chen X, Yuan L, Li Z, et al. Realizing an applicable “solid→solid” cathode process via a transplantable solid electrolyte interface for lithium-sulfur batteries. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2019, 11: 29830–29837
- 83 Chen X, Ji H, Chen W, et al. *In situ* protection of a sulfur cathode and a lithium anode via adopting a fluorinated electrolyte for stable lithium-sulfur batteries. [Sci China Mater](#), 2021, 64: 2127–2138
- 84 Liao Y, Xiang J, Yuan L, et al. Biomimetic root-like TiN/C@S nanofiber as a freestanding cathode with high sulfur loading for lithium-sulfur batteries. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2018, 10: 37955–37962
- 85 Hao Z, Zeng R, Yuan L, et al. Perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ as a new polysulfide immobilizer for high-energy lithium-sulfur batteries. [Nano Energy](#), 2017, 40: 360–368
- 86 Li X, Yuan L, Liu D, et al. High sulfur-containing organosulfur polymer composite cathode embedded by monoclinic S for lithium sulfur batteries. [Energy Storage Mater](#), 2020, 26: 570–576
- 87 Moon S, Jung Y H, Jung W K, et al. Encapsulated monoclinic sulfur for stable cycling of Li-S rechargeable batteries. [Adv Mater](#), 2013, 25: 6547–6553
- 88 Jung S C, Han Y K. Monoclinic sulfur cathode utilizing carbon for high-performance lithium-sulfur batteries. [J Power Sources](#), 2016, 325: 495–500
- 89 Liu J, Yuan L, Yuan K, et al. SnO_2 as a high-efficiency polysulfide trap in lithium-sulfur batteries. [Nanoscale](#), 2016, 8: 13638–13645
- 90 Yuan K, Yuan L, Xiang J, et al. Insight into the function mechanism of the carbon interlayer in lithium-sulfur batteries. [J Electrochem Soc](#), 2018, 165: A1880–A1885
- 91 Liu W, Lin D, Pei A, et al. Stabilizing lithium metal anodes by uniform Li-ion flux distribution in nanochannel confinement. [J Am Chem Soc](#), 2016, 138: 15443–15450
- 92 Yan K, Lu Z, Lee H W, et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. [Nat Energy](#), 2016, 1: 16010
- 93 Zuo T T, Wu X W, Yang C P, et al. Graphitized carbon fibers as multifunctional 3D current collectors for high areal capacity Li anodes. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1700389
- 94 Liu Y Y, Lin D C, Liang Z, et al. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat Commun*, 2016, 7: 10992
- 95 Chi S S, Liu Y, Song W L, et al. Prestoring lithium into stable 3D nickel foam host as dendrite-free lithium metal anode. [Adv Funct Mater](#), 2017, 27: 1700348
- 96 Zhang Y, Luo W, Wang C, et al. High-capacity, low-tortuosity, and channel-guided lithium metal anode. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2017, 114: 3584–3589
- 97 Xiang J, Zhao Y, Yuan L, et al. A strategy of selective and dendrite-free lithium deposition for lithium batteries. [Nano Energy](#), 2017, 42: 262–268
- 98 Xiang J, Yuan L, Shen Y, et al. Improved rechargeability of lithium metal anode via controlling lithium-ion flux. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1802352
- 99 Liao Y, Yuan L, Xiang J, et al. Realizing both high gravimetric and volumetric capacities in Li/3D carbon composite anode. [Nano Energy](#), 2020, 69: 104471
- 100 Wu J, Rao Z, Liu X, et al. Polycationic polymer layer for air-stable and dendrite-free Li metal anodes in carbonate electrolytes. [Adv Mater](#), 2021, 33: 2007428
- 101 Xiang J, Cheng Z, Zhao Y, et al. A lithium-ion pump based on piezoelectric effect for improved rechargeability of lithium metal anode. [Adv Sci](#), 2019, 6: 1901120
- 102 Li X, Yuan L, Liu D, et al. Elevated lithium ion regulation by a “natural silk” modified separator for high-performance lithium metal anode. [Adv Funct Mater](#), 2021, 31: 2100537
- 103 Wu J, Rao Z, Cheng Z, et al. Ultrathin, flexible polymer electrolyte for cost-effective fabrication of all-solid-state lithium metal batteries. [Adv Energy Mater](#), 2019, 9: 1902767
- 104 Xiang J, Zhang Y, Zhang B, et al. A flame-retardant polymer electrolyte for high performance lithium metal batteries with an expanded operation temperature. [Energy Environ Sci](#), 2021, 14: 3510–3521

Summary for “锂硫电池综合性能协同提升策略”

Synergistic improvement of the overall performance of lithium-sulfur batteries

Rundi Xiong, Jingwei Xiang, Xiang Li, Lixia Yuan, Zhen Li & Yunhui Huang^{*}

Laboratory of Energy Storage and Conversion, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

^{*} Corresponding author, E-mail: huangyh@hust.edu.cn

As one of the most promising next generation secondary battery systems, lithium-sulfur battery has the advantages of high energy density, low cost, and environmental friendliness. But its commercial application still faces several challenges, such as the intrinsic insulation of sulfur, the shuttle effect of the intermediate lithium polysulfide, and the growth of lithium dendrites. In recent years, our research group has systematically investigated the electrode materials, performance and mechanism for Li-S batteries. We have realized the solid-solid conversion of sulfur via micropore limitation, and rational cathode-electrolyte interface construction. Different from the conventional solid-liquid-solid cathode process, solid-solid conversion of sulfur can not only avoid the diffusion of the soluble intermediate lithium polysulfide and the “shuttle effect”, but also effectively reduce the electrolyte/sulfur ratio (E/S) and therefore enhance the energy density of battery. In addition, we have also realized high surface capacity of the Li-S battery through structural design, and effectively inhibited the shuttle effect of polysulfide by constructing a functional intermediate layer. For lithium metal anode protection, we have designed and constructed kinds of three-dimensional current collection, which can effectively inhibit the formation of lithium dendrite, and hence comprehensively improve the safety and cyclability. We have also improved the air stability and moisture resistance of lithium metal by artificial solid electrolyte interface construction and interface modification. In addition, due to the low room-temperature conductivity and weak mechanical strength of polymer electrolytes commonly used in solid state electrolytes, we have successfully improved the mechanical property and flame resistance of polymer electrolytes by modification. Finally, we put forward a prospect for promoting the practical application of Li-S batteries with the goal of high energy, high safety and long cycle life.

lithium-sulfur battery, interface modification, protection of Li anode, electrochemical performance, synergistic improvement

doi: [10.1360/TB-2021-1123](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/TB-2021-1123)