

DOI: 10.13208/j.electrochem.160566

Artical ID:1006-3471(2016)06-0553-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 553-560

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂硫(硒)电池中的界面问题与解决途径

李念武, 殷雅侠, 郭玉国*

(中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 由于硫(硒)的导电性差、多硫(硒)化物的溶解、硫(硒)的体积膨胀、锂枝晶等问题, 导致构建稳定的界面成为锂硫(硒)电池面临的重大挑战. 本文介绍了锂硫(硒)电池的研究进展, 并以本课题组的研究工作为主, 着重讨论了纳米限域效应、化学成键、界面吸附、表面包覆、电解液优化、负极改进等技术方案在锂硫(硒)电池中构建稳定界面的可行性.

关键词: 锂硫电池; 锂硒电池; 界面; 金属锂负极; 纳米技术

中图分类号: O646

文献标识码: A

发展高比能量密度的先进能源存储器件是新能源领域面临的重大挑战之一. 然而, 现有的二次电池并不能满足先进能源存储器件对高比能量的要求. 以单质硫为正极、金属锂为负极的锂硫电池具有高的比能量密度 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 成为当今二次电池领域的研究焦点^[1-10]. 此外, 硫正极还具有价格低廉、资源丰富、绿色环保等特点, 使得锂硫电池成为最具有应用潜力的高能量密度二次电池之一.

1 锂硫(硒)电池的界面问题

锂硫电池同样存在着各种问题: 硫正极及放电产物 (Li_2S 和 Li_2S_2) 低的电子和离子导通能力; 充放电产物多硫化锂 Li_2S_x ($4 \leq x \leq 8$) 易溶解于电解液中, 并扩散造成穿梭效应及活性物质的流失; 放电过程中硫的体积膨胀; 金属锂负极的枝晶及粉化等问题^[2-10]. 为了解决这些关键问题, 锂硫电池普遍采用碳材料与单质硫的复合材料作为正极, 有效地提高了单质硫及其放电产物 (Li_2S 和 Li_2S_2) 的导电性. 而且, 多孔结构的碳材料还可以为硫正极提供膨胀空间. 虽然碳材料的孔结构对多硫化锂有一定的吸附作用, 但多硫化锂在电解液中仍会有部分溶出, 造成穿梭效应及容量的衰减. 此外, 金属锂和电解液的副反应以及锂的不均匀沉积和溶解导致了金属锂负极的枝晶及粉化等问题. 金属锂和电解液反应产生的固态电解质界面膜 (SEI) 在金

属锂电池循环过程中会不断的破裂和生成, 成为限制金属锂负极应用的关键问题.

硒元素与硫属于同主族元素, 硒也具有高的理论比容量, 并且其密度远高于硫, 从而使得硒的体积比容量与硫相当, 是一种极具应用潜力的高容量正极材料^[8]. 此外, 与硫相比, 硒还具有更高的电导率, 因而硒正极材料可以作为硫正极的有力候补, 用于构建高体积能量密度的金属锂二次电池. 然而锂硒电池同样存在着穿梭效应、锂负极的枝晶及粉化等问题.

锂离子电池在正负极表面能够形成稳定的界面, 使得其具有优异的循环性能^[11-12]. 锂硫(硒)电池的核心问题是正极多硫(硒)化锂溶出、锂负极的枝晶及粉化等问题, 因而在电极表面构筑稳定的界面成为重大挑战. 下面重点结合本课题组近期开展的研究工作, 总结解决锂硫(硒)电池界面问题的技术方案.

2 锂硫(硒)电池界面问题的解决途径

2.1 纳米限域效应

在锂硫电池中, 普通的环状的 S_8 分子在充放电过程中表现出两个平台, 分别对应 S_8 与 S_4^{2-} 以及 S_4^{2-} 与 S^{2-} 之间的转变. 在 S_8 与 S_4^{2-} 转变的过程中会出现大量的易溶于电解液的多硫化锂, 造成穿梭效应, 导致低的库伦效率及循环容量的衰减. 作者课

收稿日期: 2016-07-08, 修订日期: 2016-08-08 * 通讯作者, Tel: (86-10)82617069, E-mail: ygguo@iccas.ac.cn

国家自然科学基金项目 (No. 51225204, No. U1301244)、国家重点研发计划项目 (2016YFB0100100)、中国科学院先导项目 (XDA09010300) 资助

课题组设计制备了一种具有特定孔尺寸(0.5 nm)的碳纳米管@微孔碳的复合材料(CNT@MPC)来装载硫^[13].如图1所示,通过透射电子显微镜(TEM),高分辨透射电子显微镜(HRTEM),球差校正透射电子显微镜的环形明场(ABF-STEM)及环形暗场(ADF-STEM),能量弥散X射线谱(EDX)等表征并结合理论计算发现,硫在0.5 nm的微孔内以短链状的小分子硫(S_{24})形式存在.由于微孔孔道的纳米限域效应,这种介稳态的短链小分子硫(S_{24})表现出与环状的 S_8 分子完全不同的电化学行为.其充放电过程在1.9 V左右有一平台,对应 S_{24} 与 S^2 之间的转变,不存在多硫化锂的溶出及穿梭效应,因而其稳定后的库伦效率始终保持在100%左右.由于不存在多硫化锂的溶出问题,加上微孔孔道能够为小分子硫提供足够的膨胀空间及三维导电网络,这种硫正极材料能够在充放电过程中构筑稳定的界面,因而具有优异的循环性能(在0.1 C的电流密度下,200次循环后仍有 $1149 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量)和倍率性能(5 C的倍率下仍有 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量).因此,这种链状的小分子硫结构的正极材料能够从根本上解决传统硫正极材料由于多硫化锂的溶解、扩散而导致的穿梭效应及容量衰减的问题.此外,Huang课题组^[14]计算发现常用的碳酸酯电解液中碳酸乙烯酯的分子直径为0.574 nm,碳酸二甲酯的分子直径为0.794 nm,难以进入孔径为0.46 nm的FDU微孔碳中,因而小硫分子 S_{24} 在FDU微孔碳中脱嵌锂的过程是以固-固反应的形式进行的.另外其它的具有纳米限域效应的微孔碳的孔径尺寸也都在0.7 nm以下^[15-18],这和作者课题组及Huang课题组的计算是相吻合的.

然而,基于链状硫的硫/碳复合物正极材料中,链状硫低负载量(40%, by mass,下同)是亟待解决的问题.作者课题组设计制备了具有更大的微孔孔容的碳球及中空碳球^[16,19],其链状硫的负载量最高可以达到50%.这些多级孔道结构的碳球都具有大量0.5 nm的微孔孔道,使得硫都以链状硫的形式存在于其微孔结构内.这种多级孔道结构的碳球能够为链状小分子硫提供很好的三维导电网络及膨胀空间,介孔结构有利于电解液及锂离子的传输,使得硫正极材料具有很好的动力学性能.因此,多级孔道结构的微孔碳球与硫的复合正极材料具有优异的循环性能(1 C的电流密度下,800个循环之后仍有 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量).

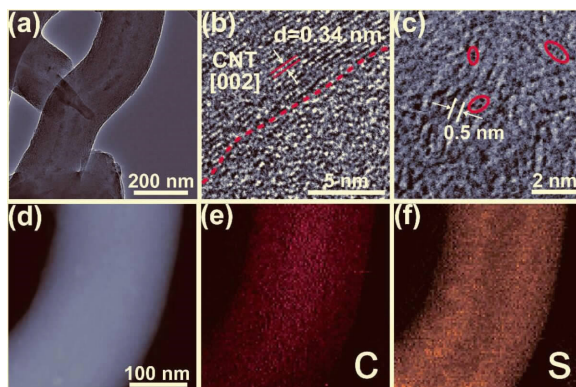


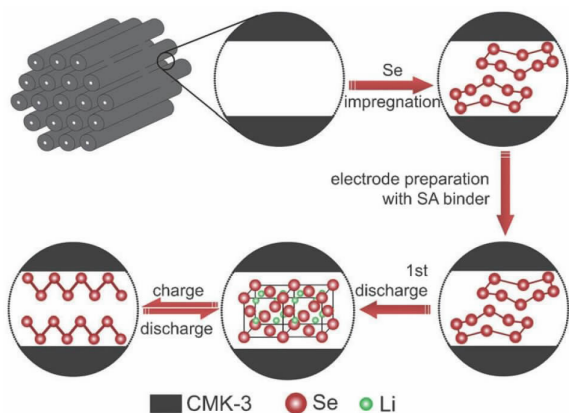
图1 S/(CNT@MPC)的表征(a)TEM照片,(b)HRTEM照片,(c)ABF-STEM照片,(d)ADF-TEM照片以及(e)碳和(f)硫的EDX元素分布图^[13]

Fig. 1 (a) TEM, (b) HRTEM, (c) ABF-STEM, (d) ADF-TEM, and EDX elemental mapping images of (e) carbon and (f) sulfur of the S/(CNT@MPC)^[13]

纳米限域效应同样也可以应用于硒分子,作者课题组报道了将硒限制在CMK-3的纳米孔道内用于锂硒电池的工作^[20].如图2所示,由于CMK-3中3~4 nm的孔道造成的纳米限域效应,在充放电过程中硒经历着从 Se_8 环和 Se_n 链的转变,能够建立起比较稳定的界面.因此,Se/CMK-3表现出优异的循环性能和倍率性能.微孔结构对硒的限域效应更加明显,硒以链状分子的形式存在于微孔孔道内,更有利于稳定界面的构建,因而能够表现出更加出色的循环性能^[21-22].此外,构建三维导电网络的介孔结构材料也有助于提高硒/碳复合结构的循环性能^[23].另外,Qian课题组^[24]发现将富硫的硫硒复合物 $S_{1-x}Se_x/C$ ($x \leq 0.1$)限域在多孔碳中也能有效地抑制穿梭效应.研究发现富硫的硫硒复合物 $S_{1-x}Se_x/C$ 中存在着S—Se键,能够固定硫,并且提高硫的导电性.优化后的 $S_{0.94}Se_{0.04}/C$ 复合材料具有优异的倍率性能(20 A·g⁻¹的电流密度下,容量为 $617 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和循环性能(1 A·g⁻¹的电流密度下,经过500次循环后容量仍有 $910 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$).

2.2 化学成键

通过形成化学键,在分子级别上将硫分子束缚在分子链上,是另一种消除多硫化锂溶解及穿梭效应的有效方案,其中最为典型的是Wang课题组^[25]报道的PAN-S复合材料. Buchmeiser课题组^[26]和He课题组^[27]分别对PAN-S的结构进行了研究.他们发现在300 °C以上,硫和PAN的腈官能团发生反应,生成硫代酰胺类的物质,通过共价键

图 2 Se/CMK-3 的脱嵌锂过程示意图^[20]Fig. 2 Proposed lithiation/delithiation processes of Se/CMK-3^[20]

的形式将硫束缚在 PAN 的分子链上。以 PAN-S 作为正极材料同样也不存在多硫化锂的溶解及穿梭效应等问题, 所以 PAN-S 具有高的库伦效率和优异的循环稳定性。Wen 课题组^[28]发现 PAN 也可以束缚 Se, 大幅提高 Li-Se 电池的性能。当 PAN-S 正极材料中的含量超过 45 % 时, PAN 聚合物不能通过形成化学键的方式束缚硫, 硫会暴露在 PAN-S 复合物的外面, 其充放电产物会与碳酸酯电解液发生不可逆反应, 在首次放电曲线上表现为 2.4 V 的平台, 造成 PAN-S 复合物性能的恶化^[7]。由此可见, PAN-S 的化学成键并且形成稳定的界面是至关重要的。虽然与 PAN 及硫相比, PAN-S 具有相对比较高的电子导电性 ($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 但其倍率性能仍然相对比较差。大量的研究表明, 一维、二维、三维结构的碳材料与 PAN-S 的复合材料可以提高 PAN-S 的导电性及循环稳定性^[29-30]。未来 PAN-S 复合物正极材料的机理需要进一步的深入研究, 基于此机理可以设计制备性能更加优异的 Polymer-S 复合材料。

2.3 界面吸附

通过设计调控碳材料孔结构、掺杂改性及制备复合纳米材料来吸附多硫化锂, 从而形成相对比较稳定的界面也是一种解决方案。作者课题组^[31]设计制备了一种多级孔道结构的石墨烯和微孔碳复合结构材料 (G@MC) 用于锂硫电池。这种多级孔道结构的 G@MC 具有超高的比表面积 ($3374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 大的孔容 ($2.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 以及独特的多级微孔结构, 能够有效吸附多硫化锂。G@MC 能够将硫及充放电产物束缚在多级孔道的微孔结构内, 提供

良好的三维导电网络, 及稳定的结构骨架, 构成锂硫电池的优良微纳米反应器。因此, S/G@MC 复合材料具有优异的循环性能 (75% 的负载量下, 0.5 C 的电流密度下, 500 个循环仍有 $541.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量) 及倍率性能 (2 C 的电流密度下容量为 $785.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。在碳材料的掺杂和改性方面, 本课题组^[32]对多孔碳基底进行了氮元素和硼元素的掺杂改性, 发现氮元素和硼元素的掺杂都能提高碳基底的电子导电性, 并改善碳材料的界面性质, 从而提高硫电极的电化学活性和循环性能。其中硼掺杂的多孔碳基底, 由于硼原子缺失电子的性质, 能够在充放电过程中吸附多硫化锂, 形成比较稳定的界面, 从而对穿梭效应有一定的抑制作用, 提高锂硫电池的库伦效率及循环稳定性。另外, 很多有机分子及聚合物等修饰的表面也能够实现对多硫化锂的吸附, 从而稳定界面, 提高长循环性能^[33]。Wang 等人^[34]报道了用乙二胺 (EDA) 修饰的还原石墨烯 (RGO) 来吸附多硫化锂提高锂硫电池的性能。EDA 作为交联剂提高了 RGO 对极性的多硫化锂的吸附能力, 增强了 RGO 对硫的固定能力, 从而形成稳定的界面, 提高锂硫电池的循环性能。Nazar 课题组^[35]和 Cui 课题组^[36]都报道了 S/TiO₂ 的复合材料用于锂硫电池的工作。相比于碳材料, 极性的 TiO₂ 对多硫化锂的吸附能力更强, 能够与多硫化锂形成更加稳定的界面, 从而抑制穿梭效应, 提高锂硫电池的循环性能。此外, Nazar 课题组^[37]还发现 MnO₂ 也能够通过界面作用吸附多硫化锂, 从而有效抑制穿梭效应。Cui 课题组^[38]研究了一系列的不导电氧化物 (MgO, Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃ 和 CaO) 纳米粒子和多孔碳的复合物作为硫的载体在锂硫电池正极材料中的应用。发现 MgO, CeO₂ 和 La₂O₃ 纳米粒子能够通过多层化学吸附来捕获多硫化锂, 从而提高界面稳定性及循环性能。另外, 改性的石墨烯^[39-42]、多孔碳复合材料^[43-44]、氧化物^[45-46]等都能够吸附多硫化锂, 但它们对多硫化锂的吸附能力需要进一步提高。能够吸附多硫化锂的纳米材料与多孔碳材料的复合结构将是未来锂硫电池研究的又一热点。

2.4 表面包覆

对硫颗粒或者硫/碳复合物进行表面包覆是控制多硫化锂扩散及穿梭效应的有效途径。Bao 课题组^[47]利用导电聚合物 PEDOT 对 S/CMK-3 复合材料进行了包覆, 发现 PEDOT 不仅能够提高 S/CMK-3

复合材料的导电性,更重要的是在充放电过程中 PEDOT 能够作为稳定的界面保护层,防止 S/CMK-3 复合材料中的多硫化锂向电解液中扩散,从而抑制穿梭效应,提高锂硫电池的容量及循环性能.另外,通过 RGO^[48]、导电聚合物^[49]、有机分子^[50-52]等包覆硫/碳复合物,都能抑制多硫化锂的扩散,稳定界面,从而提高循环性能. Cui 课题组^[53]采用二氧化钛包覆硫纳米颗粒,并且溶解掉一部分硫纳米颗粒,制备成蛋黄-蛋壳的结构用于锂硫电池正极材料. 二氧化钛包覆硫的核壳结构在充放电过程中,由于硫的体积膨胀导致二氧化钛包覆层的破裂,不能有效抑制多硫化锂的扩散. 而具有蛋黄-蛋壳结构的硫/二氧化钛纳米复合材料能够为硫的放电膨胀提供足够的纳米空间,二氧化钛界面层能够在充放电过程中稳定存在,因此其具有优异的长循环性能(在 1000 次循环测试中,每次循环的容量衰减率仅为 0.033%). 许多的研究^[51,54-56]也同样表明,只有在充放电过程中能够稳定存在的包覆层才能够有效抑制多硫化锂的溶出,抑制穿梭效应,从而大大提高循环稳定性.未来包覆结构的锂硫电池正极材料也会以三维导电网络、能够为硫提供膨胀空间的多孔结构以及在充放电过程中稳定存在的包覆层三者的有机结合为主.

2.5 电解液改进

电解液是锂硫电池至关重要的组成部分. 因而设计改性电解液,减少多硫化锂的溶出,及抑制枝晶结构的产生是锂硫电池电解液研究的焦点^[57]. 作者课题组^[58]研究了咪唑类离子液体[PMIM]TFSI

及季铵盐类离子液体 [Py₁₃]TFSI 在锂硫电池中应用. 我们发现[Py₁₃]TFSI 离子液体能够有效抑制多硫化锂的溶出及穿梭效应,并且对锂负极的枝晶生长也有一定的抑制作用. Hu 课题组^[59]提出了溶剂在盐中的电解液新概念,他们发现 7 mol·L⁻¹ LiTFSI 的 DOL-DME 电解液能够抑制多硫化锂的溶解,从而抑制穿梭效应,使得锂硫电池的库伦效率接近 100%. 另外,他们研究还发现,这种高浓度锂盐的电解液同样能够抑制锂枝晶的生长,对锂负极具有一定的保护作用. Xiao 课题组^[60]利用 [Py₁₄]TFSI 离子液体优化醚类电解液,发现[Py₁₄]TFSI 离子液体的加入能够增强金属锂表面 SEI 膜的稳定性,减少多硫离子对锂金属表面的攻击,有效抑制穿梭效应及锂枝晶的生长. 未来的电解液体系的优化必须满足抑制多硫化锂的溶出和增加金属锂负极界面稳定性两个条件.

2.6 负极材料改进

锂硫电池不可避免地面临着金属锂负极的枝晶及粉化等问题. 目前有两种解决方案,一种是采用嵌入式的负极材料,从而完全避免金属锂存在的问题;另一种是对金属锂负极进行修饰或者改性减少锂枝晶和粉化的问题. 作者课题组^[61]报道了采用预锂化的硅/碳复合材料作为锂硫电池的负极材料. 嵌入式反应的硅/碳复合材料完全避免了金属锂的各种问题,能够同锂离子电池一样在负极形成稳定的 SEI 膜,使得锂硫电池的安全性大幅提高. 另外, Li-B 合金作为锂硫电池负极材料^[62-63]也能表现出良好的性能. Li-B 合金能够形成稳定的

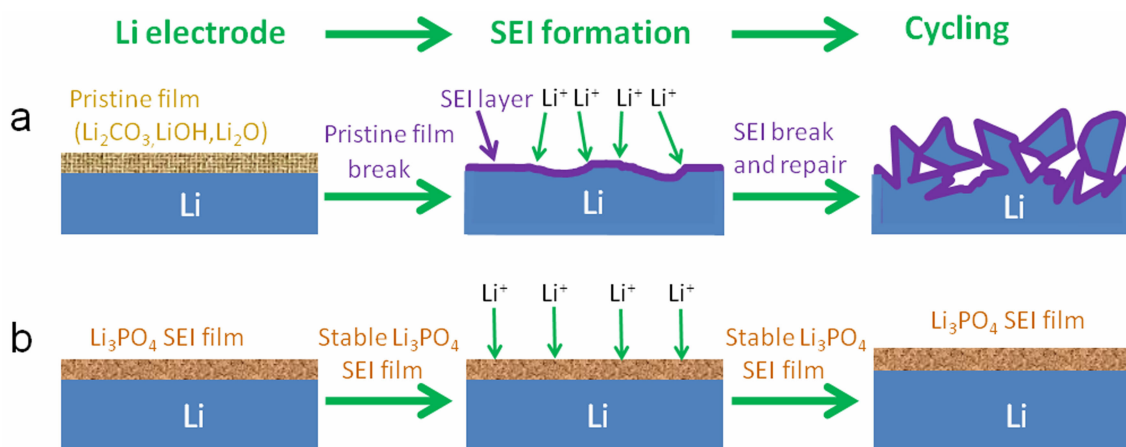


图3 未处理的金属锂和磷酸锂保护的金属锂在电池循环过程中的示意图^[65]

Fig. 3 Schematics of the different Li anode structures. The general Li metal (a) and Li₃PO₄-modified Li metal (b) anodes during SEI formation and cycling^[65]

Li_7B_6 , 并且金属锂可以均匀地沉积和剥离, 使得锂硫电池的循环寿命大大提高. Liu 课题组^[64]报道了一种碳材料和金属锂的混合负极用于锂硫电池. 他们将碳材料涂覆在金属锂的表面, 作为稳定的界面缓冲层. 该稳定的碳界面层不但能够阻止从正极扩散过来的多硫离子与金属锂反应, 而且能够抑制锂枝晶的产生, 使得锂硫电池的循环稳定性显著提高.

由于采用嵌入式的合金负极或者混合电极会降低锂硫电池的能量密度, 因而金属锂负极的修饰及改性受到越来越多的关注. 最近, 作者课题组^[65]详细研究了金属锂负极枝晶产生的过程, 发现金属锂表面的钝化层能够与电解液发生反应, 导致金属锂表面的不平整, 加速了锂枝晶的成核及生长. 另外, 在锂金属电池循环过程中, 电解液与金属锂反应生成的不稳定 SEI 膜不断的破裂及生成, 持续消耗电解液和金属锂, 造成电解液的耗尽和金属锂的粉化. 因此, 除去金属锂表面的钝化层, 并且构建一层稳定的 SEI 膜是解决金属锂负极的最有效手段之一. 作者课题组设计了一种原位处理技术, 将金属锂表面的钝化层除去, 同时形成一层稳定的磷酸锂人工 SEI 膜, 如图 3 所示. 这层人工 SEI 膜具有高的杨氏模量, 能够有效抑制锂枝晶的生长, 并且在充放电循环过程中能够稳定存在, 有效减少了金属锂与电解液间的反应, 从而抑制了金属锂的粉化现象. 电化学测试结果也表明, 这种人工 SEI 膜能够提高锂硫电池的长循环性能. 这种稳定人工 SEI 膜的设计理念及原位处理方法为解决金属锂负极问题提供了一种新的思路, 对金属锂电池的发展具有重要意义. Wen 课题组^[66-67]用氮气处理金属锂的表面生成 Li_3N 保护层. 由于 Li_3N 是优良的快离子导体, 能够有效传导锂离子, 在锂硫的电池中能够有效阻止多硫化物与金属锂的反应, 并且在一定程度上能够抑制锂枝晶的生长. 因此, Li_3N 界面保护层能够提高锂硫电池的库伦效率及循环性能. 作者课题组还报道了三维铜集流体^[68]用于金属锂电池的工作, 三维铜能够提高锂的电化学活性, 改善锂的沉积形貌减少枝晶结构, 从而提高锂的沉积效率. 另外, 最近的报道^[69-70]也表明具有特定形貌结构的碳材料及导电聚合物能够为锂的沉积提供导向作用, 减少锂枝晶产生, 提高锂的沉积效率. 这些报道都为锂硫电池中锂金属负极的发展提供了新的思路.

3 总 结

锂硫(硒)电池的正极材料同时满足高的导电性, 充足的硫(硒)膨胀空间及抑制多硫化物的溶出三个条件才能在正极表面构建稳定的界面. 电解液的改性研究越来越注重同时满足抑制多硫化物溶出和减少枝晶生长两方面的要求, 更加切合锂硫电池电解液实际的需求. 锂金属负极通过修饰改性等构筑稳定的 SEI 膜, 实现锂的均匀沉积及剥离, 抑制枝晶的生长及粉化, 同时能够防止多硫化物对金属锂的攻击是未来锂金属负极发展的方向. 锂硫(硒)电池系统中构建稳定的界面需要正极材料、电解液、金属锂负极甚至隔膜等各方面的优化及改性研究, 创新思维将发挥重要作用. 锂硫电池各组成部分之间的协同作用及整体优化也将是未来能源领域的研究热点之一.

参考文献 (References):

- [1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(2): 19-29.
- [2] Cao R G, Xu W, Lv D P, et al. Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(16): 513-537.
- [3] Ji X L, Nazar L F. Advances in Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(44): 9821-9826.
- [4] Manthiram A, Chung S-H, Zu C. Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 1980-2006.
- [5] Manthiram A, Fu Y, Chung S-H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [6] Song M K, Cairns E J, Zhang Y G. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6): 2186-2204.
- [7] Wang J L, He Y S, Yang J. Sulfur-based composite cathode materials for high-energy rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 569-575.
- [8] Yang C P, Yin Y X, Guo Y G. Elemental selenium for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(2): 256-266.
- [9] Yang Y, Zheng G Y, Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3018-3032.
- [10] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects[J]. *Angewandte*

- Chemie-International Edition, 2013, 52(50): 13186-13200.
- [11] Ma J, Hu P, Cui G, et al. Surface and interface issues in spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Insights into a potential cathode material for high energy density lithium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(11): 3578-3606.
- [12] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11503-11618.
- [13] Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(45): 18510-18513.
- [14] Li Z, Yuan L X, Yi Z Q, et al. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(7): 1634-1642.
- [15] Zhang B, Qin X, Li G R, et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(10): 1531-1537.
- [16] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(22): 6602-6608.
- [17] Zheng S Y, Han P, Han Z, et al. High performance C/S composite cathodes with conventional carbonate-based electrolytes in Li-S battery[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4842.
- [18] Zheng S Y, Wen Y, Zhu Y J, et al. *In situ* sulfur reduction and intercalation of graphite oxides for Li-S battery cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(16): 1400482.
- [19] Xin S, Yin Y X, Wan L J, et al. Encapsulation of sulfur in a hollow porous carbon substrate for superior Li-S batteries with long lifespan[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2013, 30(4): 321-325.
- [20] Yang C P, Xin S, Yin Y X, et al. An advanced selenium-carbon cathode for rechargeable lithium-selenium batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(32): 8363-8367.
- [21] Liu Y X, Si L, Zhou X S, et al. A selenium-confined microporous carbon cathode for ultrastable lithium-selenium batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(42): 17735-17739.
- [22] Ye H, Yin Y X, Zhang S F, et al. Advanced Se-C nanocomposites: A bifunctional electrode material for both Li-Se and Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(33): 13293-13298.
- [23] Zeng L, Zeng W, Jiang Y, et al. A flexible porous carbon nanofibers-selenium cathode with superior electrochemical performance for both Li-Se and Na-Se batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(4): 1401377.
- [24] Li X N, Liang J W, Zhang K L, et al. Amorphous S-rich $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x/\text{C}$ ($x \leq 0.1$) composites promise better lithium-sulfur batteries in a carbonate-based electrolyte[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(11): 3181-3186.
- [25] Wang J L, Yang J, Wan C R, et al. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2003, 13(6): 487-492.
- [26] Fanous J, Wegner M, Grimminger J, et al. Structure-related electrochemistry of sulfur-poly(acrylonitrile) composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(22): 5024-5028.
- [27] Wang L, He X M, Li J J, et al. Analysis of the synthesis process of sulphur-poly(acrylonitrile)-based cathode materials for lithium batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(41): 22077-22081.
- [28] Guo J, Wen Z, Wang Q, et al. A conductive selenized polyacrylonitrile cathode material for re-chargeable lithium batteries with long cycle life[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(39): 19815-19821.
- [29] Yin L C, Wang J L, Yu X L, et al. Dual-mode sulfur-based cathode materials for rechargeable Li-S batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48(63): 7868-7870.
- [30] Yin L C, Wang J L, Lin F J, et al. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6966-6972.
- [31] Li N W, Yin Y X, Guo Y G. Three-dimensional sandwich-type graphene@microporous carbon architecture for lithium-sulfur batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(1): 617-622.
- [32] Yang C P, Yin Y X, Ye H, et al. Insight into the effect of boron doping on sulfur/carbon cathode in lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8789-8795.
- [33] Wang X, Gao Y, Wang J, et al. Chemical adsorption: Another way to anchor polysulfides[J]. Nano Energy, 2015, 12: 810-815.
- [34] Wang Z, Dong Y, Li H, et al. Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5002.
- [35] Pang Q, Kundu D, Cuisinier M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4759.

- [36] Tao X Y, Wang J G, Ying Z G, et al. Strong sulfur binding with conducting magneli-phase $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ nanomaterials for improving lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(9): 5288-5294.
- [37] Liang X, Hart C, Pang Q, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5682.
- [38] Tao X Y, Wang J G, Liu C, et al. Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium-sulfur battery design[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11203.
- [39] Ji L W, Rao M M, Zheng H M, et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(46): 18522-18525.
- [40] Qiu Y, Li W, Zhao W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4821-4827.
- [41] Tang C, Zhang Q, Zhao M-Q, et al. Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches: Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(35): 6100-6105.
- [42] Chen H W, Wang C H, Dai Y F, et al. Rational design of cathode structure for high rate performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(8): 5443-5448.
- [43] Du W C, Yin Y X, Zeng X X, et al. Wet chemistry synthesis of multidimensional nanocarbon-sulfur hybrid materials with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3584-3590.
- [44] You Y, Zeng W C, Yin Y X, et al. Hierarchically micro/mesoporous activated graphene with a large surface area for high sulfur loading in Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 4799-4802.
- [45] Xiao Z, Yang Z, Wang L, et al. A lightweight TiO_2 /graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2891-2898.
- [46] Ding B, Shen L, Xu G, et al. Encapsulating sulfur into mesoporous TiO_2 host as a high performance cathode for lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107(0): 78-84.
- [47] Yang Y, Yu G H, Cha J J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9187-9193.
- [48] Li N W, Zheng M B, Lu H L, et al. High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(34): 4106-4108.
- [49] Li G C, Li G R, Ye S H, et al. A polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(10): 1238-1245.
- [50] Song M K, Zhang Y G, Cairns E J. A long-life, high-rate lithium/sulfur cell: A multifaceted approach to enhancing cell performance[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(12): 5891-5899.
- [51] Wang L, Wang D, Zhang F X, et al. Interface chemistry guided long-cycle-life Li-S battery[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4206-4211.
- [52] Chung S-H, Manthiram A. A polyethylene glycol-supported microporous carbon coating as a polysulfide trap for utilizing pure sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(43): 7352-7357.
- [53] Seh Z W, Li W Y, Cha J J, et al. Sulphur- TiO_2 yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1331.
- [54] Zhang J, Ye H, Yin Y X, et al. Core-shell meso/microporous carbon host for sulfur loading toward applications in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, 23(3): 308-314.
- [55] Ma G, Wen Z, Jin J, et al. Enhancement of long stability of Li-S battery by thin wall hollow spherical structured polypyrrole based sulfur cathode[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(41): 21612-21618.
- [56] Ma G, Wen Z, Jin J, et al. Hollow polyaniline sphere@sulfur composites for prolonged cycling stability of lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(27): 10350-10354.
- [57] Wu F, Lee J T, Nitta N, et al. Lithium iodide as a promising electrolyte additive for lithium-sulfur batteries: Mechanisms of performance enhancement[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 101-108.
- [58] Yan Y(颜洋), Yin Y X(殷雅侠), Guo Y G(郭玉国), et al. Effect of cations in ionic liquids on the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries[J]. *Science China-Chemistry(中国科学化学)*, 2014, 57(11): 1564-1569.
- [59] Suo L M, Hu Y S, Li H, et al. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1481.
- [60] Zheng J M, Gu M, Chen H H, et al. Ionic liquid-enhanced solid state electrolyte interface (SEI) for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(29): 8464-8470.
- [61] Yan Y, Yin Y X, Xin S, et al. High-safety lithium-sulfur

- battery with prelithiated Si/C anode and ionic liquid electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 91: 58-61.
- [62] Cheng X B, Peng H J, Huang J Q, et al. Dendrite-free nanostructured anode: Entrapment of lithium in a 3D fibrous matrix for ultra-stable lithium-sulfur batteries [J]. *Small*, 2014, 10(21): 4257-4263.
- [63] Zhang X L, Wang W K, Wang A B, et al. Improved cycle stability and high security of Li-B alloy anode for lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11660-11665.
- [64] Huang C, Xiao J, Shao Y Y, et al. Manipulating surface reactions in lithium-sulphur batteries using hybrid anode structures[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3015.
- [65] Li N W, Yin Y X, Yang C P, et al. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(9): 1853-1858.
- [66] Wu M F, Wen Z Y, Liu Y, et al. Electrochemical behaviors of a Li_3N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(19): 8091-8097.
- [67] Ma G Q, Wen Z Y, Wu M F, et al. A lithium anode protection guided highly-stable lithium-sulfur battery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(91): 14209-14212.
- [68] Yang C-P, Yin Y-X, Zhang S-F, et al. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8058.
- [69] Liang Z, Zheng G, Liu C, et al. Polymer nanofiber-guided uniform lithium deposition for battery electrodes[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 2910-2916.
- [70] Zhang R, Cheng X-B, Zhao C-Z, et al. Conductive nanostructured scaffolds render low local current density to inhibit lithium dendrite growth[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(11): 2155-2162.

Lithium-Sulfur(Selenium) Batteries: Interface Issues and Solving Strategies

LI Nian-wu, YIN Ya-xia, GUO Yu-guo*

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

Abstract: The stable interface is still a challenge for lithium-sulfur (selenium) batteries because of the low conductivity of sulfur (selenium), dissolution of polysulfide (polyselenide), volume expansion of sulfur (selenium), and lithium dendrite growth. This review describes some recent developments in lithium-sulfur (selenium) batteries and highlights our efforts in this field. The possible strategies for building stable interface in the lithium-sulfur (selenium) batteries including nano-restriction effect, chemical bonding, interface adsorption, surface coating, electrolyte optimization, and Lithium anode treatment have been discussed.

Key words: lithium-sulfur batteries, lithium-selenium batteries, interface, Li metal anode, nanotechnology.