

锂离子电池含硫无机电极材料研究进展

黄震雷, 应皆荣, 孙莞柠, 姜长印, 万春荣

(清华大学, 北京 102201)

摘要: 锂离子电池含硫无机电极材料包括二元金属硫化物、硫氧化物、Chevrel 相化合物、尖晶石硫化物、聚阴离子型磷硫化物等。综述了含硫无机材料作为锂离子电池电极材料的研究现状, 展望其发展趋势, 并指出聚阴离子型磷硫化物等新型材料的重大研究价值。

关键词: 硫化物; 无机材料; 电极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM911.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0182-07

锂离子电池是现有综合性能最好的二次电池体系, 具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、无记忆效应、环境友好等特点, 是一种绿色高能电池, 已广泛应用于移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备, 并逐步向电动工具、电动汽车用动力电池和大型储能电池领域拓展。锂离子电池的电化学性能与电极材料的结构和性能密切相关。电极材料的选择很大程度上决定了电池的性能优劣。

含硫无机材料是第一代锂二次电池电极材料。20 世纪 70、80 年代, 美国 Exxon 公司和加拿大 Moli 能源公司分别设计出 Li/TiS₂ 和 Li/MoS₂ 电池^[1-3], 但由于金属 Li 负极安全性差没有得到大规模应用。目前, 常用电极材料如 LiCoO₂、石墨等, 综合性能优秀但容量较低。而在动力电池领域被寄予厚望的 LiFePO₄, 则因导电率低导致功率性能较差。含硫无机电极材料包括简单二元金属硫化物、硫氧化物、Chevrel 相化合物、尖晶石型硫化物、聚阴离子型磷硫化物等。与传统氧化物电极材料相比, 此类材料在比容量、能量密度和功率密度等方面具有独特的优势, 因此成为近年来电极材料研究的热点之一。

目前, 国内对于锂离子电池含硫有机电极材料的研究很多, 但无机硫化物方面研究相对较少, 系统全面的综述还是空白。本工作综述了国内外锂离子电池含硫无机电极材料的研究现状, 展望了此类材料的发展趋势。

1 二元金属硫化物

二元金属硫化物电极材料种类繁多, 它们一般具有较大的理论比容量和能量密度, 并且导电性好, 价廉易得, 化学性质稳定, 安全无污染。除钛、钼外, 铜^[4,5]、铁^[5-7]、锡^[8,9]等金属硫化物也是锂二次电池发展初期研究较多的电极材料。由于仅含两种元素, 二元金属硫化物的合成较为简单, 所用方法除机械研磨法、高温固相法外, 也常见电化学沉积和液相合成等方法。作为锂电池电极材料, 这类材料在放电时, 或者生成嵌锂化合物(如 TiS₂), 或者与氧化物生成类似的金属单质和 Li₂S(如 Cu₂S、NiS、CoS), 有的还可以进一步生成 Li 合金(如 SnS、SnS₂)。

1.1 硫化铁

Fe 资源丰富, 价格便宜, 硫化铁是性能良好的电极材料。Eveready 公司推出的 AA 型 Li/FeS₂ 一次电池容量可达 2900 mA·h。铁的硫化物作为锂离子电池的电极材料也有很多研究报道。

Takada 等^[10]研究了 FeS₂、Li₂FeS₂ 在 LiPO₄-Li₂S-SiS₂ 固体电解质体系下的电极反应, 发现当还原过程进行到 Li_xFeS₂ 中 $x = 4$ 时, 还原产物是一些小颗粒和无定形相, 但没有 Fe 金属生成。认为这是因为 Li⁺ 是固体电解质中唯一可以运动的离子, 这种离子选择性可显著抑制还原过程中 Fe 金属的生成。

Yufit 等^[11]通过恒电流沉积在 Ni 基片上得到多孔海绵状网络结构的硫化铁薄膜。该薄膜由 FeS、FeS₂、非化学计量比的 FeS_{1+x} 和一些铁的氧化物等成分组成。将该薄膜电极与 Li 片、聚合物电解质一起组装成的钮扣电池, 首次放电平台在 1.5 V 左右。电池循环

收稿日期: 2009-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(50772057); 清华大学基础研究基金(JC2007044); 国家重点基础研究发展规划(2007CB209707)

作者简介: 黄震雷, 男, 1983 年生, 博士生, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201, 电话: 010-89796085, E-mail: huangzl07@mails.tsinghua.edu.cn

性能稳定, 1 C 下充放电 650 次, 单次循环容量损失不高于 0.06%。此类电极有望应用在纸片型和 IC 卡式电池上。

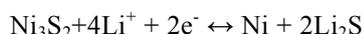
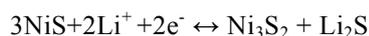
天然黄铁矿 FeS_2 具有良好的电化学性能。何向明等^[12]研究了国产天然黄铁矿 FeS_2 在不同温度和放电体制下的放电特性, 以及材料在液态电解质和凝胶电解质中的循环性能。 FeS_2 一次电池放电平台为 1.5 V, 室温 0.2 mA/cm² 电流密度下正极放电容量达 880 mAh/g。电流密度增大、温度降低都会使放电容量显著下降。 FeS_2 作为二次锂电池正极材料, 充电电压平台在 1.8、2.4 V, 放电电压平台在 2.1 和 1.5 V, 在 PVDF 凝胶电解质中经 59 次循环, 容量保持率为 45.1%。

1.2 硫化镍

Ni 可形成 Ni_3S_2 、NiS 及不同非化学计量比组成的硫化物, 且合成方法灵活多样, 有利于制作出具有特殊形状的电极。近年来硫化镍电极的研究十分活跃。

Han^[13]等分别以球状、片状和丝状的金属镍与单质硫粉按摩尔比 1:1 混合, 通过机械研磨制备出 NiS 材料。结果显示, 从丝状 Ni 粉制得的 NiS 材料具有较高的容量和循环稳定性。其初始放电比容量为 580 mAh/g, 电池放电平台 1.5 V, 200 次循环后容量保持率为 93%。也可通过液相反应制备无定形纳米 NiS^[14]: 将 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲混合, 再加入乙二醇, 加热回流反应后得到黑色沉淀。此黑色物质在氩气气氛下 300

煅烧后转变成无定形 NiS 纳米晶体。煅烧后的样品初始容量低于未煅烧样品, 但循环性能显著改善。NiS 电极初始比容量约 350 mAh/g。一般认为, 放电过程中, NiS 首先被还原成 Ni_3S_2 , 然后进一步被还原成 Ni, 同时反应生成 Li_2S 。反应过程如下:



Zhu 等^[15]将一定比例的 Ni 和 S 置于绝热容器内球磨得到结晶态良好的 Ni_3S_2 , 测试了全固态的 Li/ Ni_3S_2 电池的性能。75 °C 下以 C/3 放电时, Ni_3S_2 电极初始比容量 304 mAh/g。经 100 次循环, 平均每循环的容量衰减仅 0.5%。

真空石英管法合成硫化物通过密封的石英管为反应物提供一个与外界隔绝的反应环境, 利于控制产物的组成, 避免副反应, 但反应完毕后将石英管破坏以取出产物, 浪费巨大, 且产量受制于石英管直径。Matsumura 等^[16]以通有流动氩气的可重复使用石英管为反应器 (其反应示意图见图 1), 分别制备了 Ni_3S_2 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 固体电解质。将 Ni_3S_2 和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 混合制成测试电池的正极, 并以 Li-Al 合金为负极, 与上述固体电解质一起组装成电池。正极可逆放

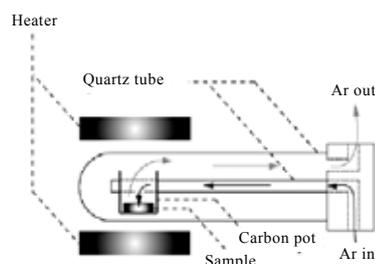


图 1 反应器示意图^[16]

Fig.1 Schematic of the sintering tube

电比容量在 300 mAh/g 以上 (以 Ni_3S_2 质量计算)。正极混合物中 Ni_3S_2 与 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 质量比为 3:2 时, 循环性能最好。

Cho 等将 Ni-Ti 合金与单质硫置于密封的真空反应器中, 在一定的温度和硫蒸气压力下在合金基体的表面形成硫化物层, 制备出集流体 (Ni-Ti 合金) 与活性物质 (金属硫化物) 一体化的锂离子电池正极^[17-19]。高温硫化后, Ni-Ti 合金的形状记忆效应和超弹性得到很好的保持, 因此这种电极可用于各种形式的微型弹性电池。硫蒸气的压力和硫化反应的持续时间是控制硫化层中硫含量和硫化物层厚度的重要参数, 控制反应条件可获得具有不同 x 、 y 值的 Ni_xS_y 和 Ti_xS_y 层, 电极放电比容量可达 400 mAh/g 以上。该课题组还自制了直径 1 mm, 长 100 mm, 容量 0.66 mAh 的线状弹性电池, 其线状电池组装过程示意图见图 2, 以这种电池作为织物纤维可制作出一系列可穿着的电源服饰。

1.3 硫化锡

金属锡及其氧化物是一类重要的锂离子电池负极材料, 锡的硫化物材料在此领域同样极具潜力。

Momma 等^[20]利用 SnCl_4 和硫代乙酰胺 (TAA) 的水溶液在超声作用下生成无定形 SnS_2 沉淀。无定形 SnS_2 经 400 °C 热处理得到结晶态 SnS_2 。结晶态 SnS_2 的初始放电容量高于 600 mAh/g, 10 次循环后下降到 400 mAh/g; 而无定形 SnS_2 初始比容量约 300 mAh/g, 10 次循环后容量保持在 200 mAh/g。 SnS_2 放电电压平台在 0.7 V 左右, 可作为负极材料与 LiCoO_2 正极配合组装成锂二次电池。

Gou 等^[21]使 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 TAA 在 60 °C 的酸性水溶液中反应制得纳米 SnS 颗粒, 又由 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 TAA 的水热反应制得 SnS_2 纳米晶体, 对两种材料的

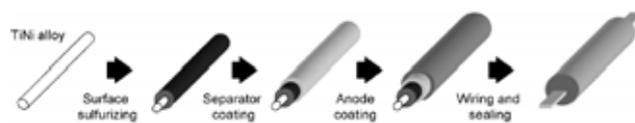
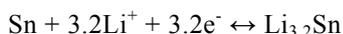


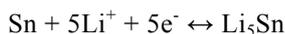
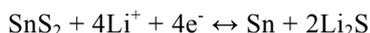
图 2 线状电池组装过程示意图^[19]

Fig.2 A schematic procedure of fabricating wire battery

结构、形貌和嵌锂性能进行了研究。合成的 SnS 具有多层结构,平均粒度 30~100 nm,首次放电比容量 931 mAh/g,形成 $\text{Li}_{3.2}\text{Sn}$ 合金,反应机制如下:



SnS_2 纳米晶体则有短棒状(直径 30~50 nm,长 50~100 nm)和多面体状(颗粒大小 40~100 nm),首次放电比容量高达 1323 mAh/g,表明反应形成了 Li_5Sn 合金:



这两种材料的循环性能尚有待提高。

Hayashi 等^[22]采用机械研磨的方式制备出无定形的 $\text{SnS-P}_2\text{S}_5$ 和 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 。将 $\text{SnS-P}_2\text{S}_5$ 与 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 固体电解质配合使用时,发现 $\text{SnS-P}_2\text{S}_5$ 电极在充电过程中生成 Sn 纳米颗粒和包覆在 Sn 颗粒周围的 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 骨架,固体电解质和电极活性物质 Sn 之间形成紧密的界面,有利于电极反应的进行。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 骨架还可以抑制 Sn 纳米颗粒的团聚,提高电极循环寿命。

1.4 其它

Dusheiko 等^[23]采用动态合成法制得多种循环性能良好、比容量较高的正极材料如 MoS_3 (400 mAh/g), V_2S_2 (240~260 mAh/g), TiS_2 (210 mAh/g)。活性物质的比容量并不完全依赖于其化学计量比,而与微观结构形态等物理化学性能密切相关,不同的合成条件对材料电化学性能有很大影响。

钴、钨、锌的硫化物纳米材料同样是性能优良的锂二次电池电极材料。

Co_9S_8 电导率较低(1.63×10^{-5} S/cm), Wang 等^[24]将无定形 Co_9S_8 纳米材料与导电聚合物聚吡咯(PPy)混合制成电极,可显著改善材料电化学性能。其中 PPy 不仅是一种导电剂,还可提供部分嵌锂容量。将 Co_9S_8 、乙炔黑、PPy 粉末按质量比 8:1:1 均匀混合制成电极,可逆容量高于 300 mAh/g(以电极总质量计算),放电电压平台在 1.3 V 左右。 Co_9S_8 的充放电反应可表示为:



Gómez-Cámer 等^[25]比较了带有结合水的无定形 $\text{CoS}_{0.92} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与结晶态 Co_9S_8 电化学性能。 $\text{CoS}_{0.92} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 充放电反应机制与 Co_9S_8 基本相同,但循环性能大幅改善。 $\text{CoS}_{0.92} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 第 2 次放电容量约 700 mAh/g,20 次循环后仍大于 500 mAh/g。结晶态 Co_9S_8 第二次放电容量也在 700 mAh/g 左右,但循环 20 次后仅余 200 mAh/g。作者认为结合水的存在可以增强离子的移动能力,提高主、副电化学反应的可逆性,从而改善材料电化学性能。SEM 照片显示含结合水材料电极的密

实程度更高,表面更光滑。无定形材料颗粒较细小,颗粒间接触较好,也利于提高载荷子的移动性,改善电极性能。

Wang 等^[26]在氢气流下高温煅烧自制 WS_3 得到 WS_2 纳米管,产率约 80%,管内径约 4.6 nm。每摩尔 WS_2 纳米管可容纳 8.6 mol Li^+ ,而结晶态 WS_2 仅能嵌入 0.6 mol Li^+ 。 WS_2 纳米管电极放电时, Li^+ 插入 WS_2 层状结构中,还可进入管内部和管间空隙。 WS_2 纳米管的首次放电比容量高达 915 mAh/g,电压平台低于 1 V,第二次以后稳定在 2.0 V 左右,充电平台约 2.3 V。将其作为正极材料在 3.0~1.5 V 间循环时,可逆比容量约 200 mAh/g,高于 LiCoO_2 ,但比能量稍低。该材料也可作为负极材料与 5 V 级正极材料配合使用。

Wang 等^[27]发现 ZnS 纳米颗粒的嵌锂和脱锂过程均由多个电化学反应组成。 ZnS 电极的放电电压平台在 0.8~0 V(vs. Li^+/Li),首次放电容量约 1500 mAh/g,15 次循环后降至约 400 mAh/g,到第 40 次循环仍保持在此水平。

2 硫氧化物

二元金属硫化物理论比容量较高,但其氧化还原电势一般较低,作为锂电池正极材料时,电池工作电压一般低于 2.7 V,远低于 LiCoO_2 (3.7 V)。尽管二元金属氧化物具有较高的氧化还原电势,但多数层状的二元金属氧化物却难以稳定存在。硫氧化物电极材料可以使电池在比容量和工作电压间获得一定的平衡。

Ouvrard 等采用液相反应制备了 $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[28]。热重分析显示,完全除去结合水会导致材料的分解。化合物中的 V 和 S 分别为 +5 和 -2 价。 $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 电池的开路电压为 2.6 V,低于 $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池的 3.3 V,但高于一般的金属硫化物电池。以 C/8 电流在 1.5~3.6 V 间循环充放电,电池比容量和比能量分别为 120 mAh/g 和 300 Wh/kg,经 70 次循环后比容量基本无衰减。

Levasseur 所在课题组采用磁控射频溅射法制备了 WO_yS_z 和 TiO_yS_z 薄膜^[29,30]。研究表明 WO_yS_z 薄膜中含有处于不同化学环境的 W^{6+} 、 W^{5+} 、 W^{4+} 、以及 O^{2-} 、 S^{2-} 和 S_2^{2-} ,其中 W^{6+} 和 S_2^{2-} 是可逆嵌锂过程中氧化还原反应的主要参与者。每分子式 $\text{WO}_{1.05}\text{S}_2$ 和 $\text{WO}_{1.35}\text{S}_{2.2}$ 分别可嵌入 0.6 和 0.8 个 Li。 $37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度下, $\text{Li}/\text{WO}_y\text{S}_z$ 电池在 1.6~3 V 间循环性能良好^[31]。 TiO_yS_z 内存在大量 S_2^{2-} ,这些 S_2^{2-} 与 Ti 离子一起参与氧化还原反应,但 S_2^{2-} 的还原反应可逆性较差。放电时,在薄膜电极和电解质溶液间形成化学组成主要为 Li_2CO_3 的介质膜。随放电过程的深入,该膜不断加厚,

充电时, 这层膜又部分溶解, 导致电池容量的损失。

Yufit 等^[32]采用电化学沉积法分别在 Ni 箔和镀镍硅片制得厚度在亚微米级的无定形 MoO_yS_z 薄膜, 并与混合凝胶电解质(HGE)和固态聚合物电解质(SPE)一起, 组装了 $\text{Li/HGE/MoO}_y\text{S}_z$ 和 $\text{Li/SPE/MoO}_y\text{S}_z$ 电池。室温下, $\text{Li/HGE/MoO}_y\text{S}_z$ 电池在 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流密度下循环充放电 1000 次, 每循环的容量损失率为 0.05%。125 °C 下采用相同充放电体制, $\text{Li/SPE/MoO}_y\text{S}_z$ 电池每循环的容量损失率为 0.5%。容量损失率较高可能与全固态电池内电极与电解质的电接触差、离子移动能力弱等因素有关。借助 XPS 和 TOF-SIMS(time-of-flight secondary ions mass spectroscopy), 还进一步研究了不同电沉积条件对 MoO_yS_z 膜化学组成、形态、结构的影响^[33]。

Sun 等用 S 元素部分替代 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 中的 O, 得到一系列硫氧化物电极材料^[34-36]。掺 S 后电极材料的循环性能明显改善, 可能的原因有: S 的电负性比 O 小, 替代原材料中的 O 后增加了结构的弹性, 使 Li^+ 嵌入/脱出过程中的体积变化不致引起材料结构的瓦解; 与 O 相比, S 原子直径较大, 极化率高。掺 S 后, Li^+ 可以更容易在材料中移动, 减少了 Li^+ 嵌入/脱出过程中材料内部应力的形成。研究表明^[37-39], 与掺杂低价金属元素如 Al、Mg 等不同, 掺 S 不能提高材料在 4 V 区的循环性能, 但可以显著抑制 Jahn-Teller 畸变, 提高 3 V 区循环性能。如 $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ 电极以 C/3 电流循环, 室温、50、80 °C 下的初始比容量分别为 109、104、99 mAh/g。50 次循环后容量分别保持在初始容量的 99%、97%、95%, 高温性能良好^[40]。Molenda 等^[41]认为 S 离子削弱了八面体对称性, 这是掺 S 抑制 LiMn_2O_4 、 S_y 中 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 畸变的主要原因。

以上所列硫氧化物均可视作由氧化物掺杂 S 元素得到。 $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-0.5}\text{S}_{m+1}$ ($m = 1, 2, 3$) 的结构示意图见图 3。这是另一类型的硫氧化物, 该材料是由钙钛矿

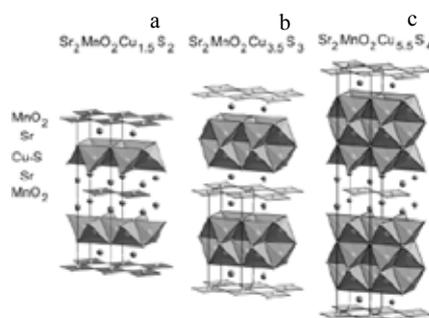


图 3 $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-0.5}\text{S}_{m+1}$ ($m = 1, 2, 3$) 的结构示意图^[42]

Fig.3 Structures of $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-0.5}\text{S}_{m+1}$ ($m = 1, 2, 3$): (a) $m=1$, (b) $m=2$, and (c) $m=3$

型 Sr_2MnO_2 层和类似 Cu_2S 的反萤石结构硫化物层 ($m=1, 2, 3$ 时, 该层分别由单层、双层、三层 CuS_4 四面体构成)交替叠加构成。Indris 等^[42]研究发现, 放电时, $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{2m-0.5}\text{S}_{m+1}$ 中的 Cu^+ 位置被 Li^+ 挤占。硫化物层具有电化学活性, 材料初始比容量随 m 增大而提高, 但循环性能变差。当 $m=1, 2, 3$ 时, 材料理论容量分别为 95.4、161.6 和 199.1 mAh/g。 Sr_2MnO_2 层对材料整体结构有稳定作用, 与稳定性较差的硫化物层结合, 使整个化合物能够承受 Li/Cu 取代时的结构变化。这也为设计兼具高容量和长寿命的电极材料提供了新的思路。

3 Chevrel 相化合物

三元硫钼化物 $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($A = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag}, \text{Ni}$ 等金属)又称为 Chevrel 相化合物, 其主要结构含 Mo_6S_8 原子簇。8 个 S 组成正六面体, 处于各面上的 6 个 Mo 组成一个八面体, 过渡金属 A 的原子处于两个相邻的 Mo_6S_8 原子簇之间。Chevrel 相化合物离子导电性好, 电导率高 ($10^2 \sim 10^3 \text{ S}/\text{cm}$), 密度大 ($5.5 \sim 6.0 \text{ g}/\text{cm}^3$), 作为电极材料可以提供较大的功率密度和能量密度。

Mo_6S_8 在室温下的稳定性较差, A 原子可稳定整个化合物的结构, 同时极大地影响化合物的物理化学性质。 $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 $\text{Ag}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 嵌 Li 时, Cu、Ag 以金属形式沉积出来, 破坏了材料的稳定性, 因而电极循环性能差^[43,44]。而 $\text{Fe}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 $\text{Ni}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 等嵌锂时不发生金属元素的沉积^[45,46], 循环性能较好。Uchida 等^[37]发现电流密度小于 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 每分子式 $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_7.9$ 可嵌入 4~5 个 Li^+ , 并且在此放电深度下, 未发现有 Ni 金属沉积。嵌锂过程中, $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_7.9$ 的晶格变化较小, 利于提高电极循环性能。 $\text{Li}/\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_7.9$ 电池在 1.5~2.7 V 间充放电循环 200 次后容量保持率大于 50%, 并且控制放电深度可提高电极循环寿命。

Wakihara 等^[47]以铜片为基底制作了 $\text{Cu}_{3.0}\text{Mo}_6\text{S}_7.9$ 多孔薄膜电极。首次放电时每分子式 $\text{Cu}_{3.0}\text{Mo}_6\text{S}_7.9$ 可嵌入约 18 个锂。放电截止电压设为 1.0 V 时, 理论比能量达 675 Wh/kg。Li 等^[48]采用高温固相反应制备 $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$, 并将其与 I_2 共混于乙腈中制备了含铜的 Mo_6S_8 。研究发现, 室温下 $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ 电池以 $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度在 1.5~2.6 V 间循环 100 次后, Cu 未从阴极中完全析出, 说明材料结构较为稳定。经 250 次循环, 除首次充放电外, 循环容量未出现大幅下降。 Mo_6S_8 作为阴极材料在 1.5~2.6 V 间充放电时, 比能量接近 200 Wh/kg, 循环寿命较好。

Suzuki 等研究了 $\text{Cr}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 正极材料的电化学性能^[49]。非化学计量比的 $\text{Cr}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_7.7$ 在 1.5~2.7 V 间充

放电,循环寿命大于 1000 次,比能量高于 140 Wh/kg。XRD 显示,循环后的电极中没有生成 Mo_6S_8 ,亦即没有 Cr 金属的沉积发生。该材料可以应用于 2 V 级锂离子电池中。

国内关于 Chevrel 相化合物用作锂离子电池电极材料的研究很少。翟大程等^[50]研究了 $\text{Ni}_{2.5}\text{Mo}_6\text{S}_{6.7}$ 电极在 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}(1:1)$ 中的充放电性能。30%充放电深度下,可循环 1000 次以上。放电过程中晶体结构稳定,无金属 Ni 析出。

4 尖晶石型硫化物

与尖晶石型氧化物类似,尖晶石型硫化物 AB_2S_4 中 BS_6 八面体和 AS_4 四面体交替连接形成坚固的三维网络结构,可以承受锂离子进出时晶格的体积变化。与 O 原子相比,S 原子直径较大,锂离子在尖晶石硫化物内部隧道中的扩散较快,同时可阻止电解液溶剂分子的共嵌,有利于改善电极性能。Eisenberg^[51] 首先指出 Cu、Ni、Co 等元素的尖晶石型硫化物能容纳 Li^+ ,可作为锂电池电极材料。此类嵌锂材料已成为当下研究的热点,并已取得丰硕成果。

$\text{Cu}_2\text{CoSn}_3\text{S}_8$ 和 $\text{CuCoSn}_3\text{S}_8$ 的阳离子分布可分别表示成 $(\text{Cu}_8)_{8a}[\text{Co}_4\text{Sn}_{12}]_{16d}\text{S}_{32}$ 和 $(\text{Cu}_4\text{□}_4)_{8a}[\text{Co}_4\text{Sn}_{12}]_{16d}\text{S}_{32}$ 的形式。Cochez 等^[52]发现 $\text{Li}/\text{CuCoSn}_3\text{S}_8$ 电池放电时,正极材料中的 Co^{3+} 被还原成 Co^{2+} ,而 $\text{Cu}_2\text{CoSn}_3\text{S}_8$ 材料中无此现象发生。对 $\text{Cu}_2\text{CoTi}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_8(x=0\sim 3)$ 的研究表明^[53],随着 Ti 掺入量的增加,材料晶格参数变小,这与 Ti 的直径较小,且掺入 Ti 时 Ti-S 键共价性不断增强有关。 $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{CoTi}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_8$ 电池在 0~2.3 V 电压区间循环 10 次,正极放电比容量保持在 400 mAh/g 左右。

Dedryvére 等^[54]研究了 $\text{CuInSnS}_4(\text{In}:\text{Sn}=50:50)$ 和 $\text{Cu}_{0.73}\text{In}_{1.82}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4(\text{In}:\text{Sn}=80:20)$ 两种负极材料的嵌锂机制和电化学性能。充电时,材料中金属离子相继被还原成单质,材料由尖晶石结构向岩盐结构转变,电极产生不可逆的容量损失。电压继续降低时, Li^+ 可嵌入新形成的金属单质中形成 Li/金属合金,此过程为材料提供了可逆嵌锂容量。将上述两种材料电极与 Li 片一起组装成电池,在 0.02~2.5 V 间充放电循环 20 次后容量均保持在 400 mAh/g 左右。

铜系尖晶石硫化物(AB_2S_4 , $A = \text{Cu}$)正极在放电过程中,铜离子(Cu^+ 、 Cu^{2+})通常以单质的形式脱出^[51-54]。通过研究 CuTi_2S_4 、 CuCr_2S_4 电化学行为,Bodenez 等^[55]提出了铜系尖晶石硫化物电极反应的 CDI(combination displacement/intercalation) 机制:电极材料中的 Cu 离子可以被 Li^+ “挤出”,以单质金属形式沉积出来, Li^+ 则占据 Cu 离子原来的位置;同时材料中已存

在的空位也可供 Li^+ 嵌入。当 Li^+ 脱出时,Cu 离子还“注回”电极材料中重新形成铜系尖晶石硫化物。作者指出,不同于传统的嵌入式机制,CDI 机制可能提供更高的能量密度。

Garg 等^[56]在 750 °C 下高温加热真空石英管中的纯金属和硫的混合粉末,制得四元尖晶石硫化物 $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ 。室温下, $\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ 电阻率为 $3.3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。 $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ 电池开路电压 2.9 V,放电时很快降至 1.5 V 左右。在 $\text{LiClO}_4/\text{THF}$ 电解液中放电时,比容量约 107.7 mAh/g,但容量衰减较快,认为这主要是由锂金属负极的性能变差导致。

真空石英管法制备尖晶石型硫化物操作复杂不易施行。Chen 等^[57]采用简便易行的水热法,将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲、蒸馏水的混合液置于密闭容器中,在 180 °C 下反应 12 h,合成出 FeIn_2S_4 多孔微球。研究发现,与反应时间相比,温度对合成的影响更大,温度低时(如 160 °C)反应不能生成所需材料。采用 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ 为电解液的 $\text{Li}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ 电池,以 0.2 mA/cm² 电流密度在 2.5~1.0 V 间放电时,比容量 108 mAh/g,放电电压平台 1.5 V。

5 磷硫化物

1997 年 Goodenough 等^[58]提出了聚阴离子型化合物 LiFePO_4 ,宣告第三代正极材料的诞生。 LiFePO_4 晶体结构稳定、热稳定性好、安全性能优异。但因结构所限, LiFePO_4 电子和离子导电率较低,难以满足动力型电池大功率放电的要求。S 与 O 为同族非金属元素,化学性质相似,但 S 的半径大,易发生极化,所以用 S 取代 O 形成的磷硫化物可望具有更开敞的结构,晶体内部的离子迁移性更好,材料具有更高的导电性。聚阴离子型磷硫化物良好的嵌锂性能已经引起国内外学者的关注。

$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ 可视为 Li^+ 部分取代 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 中 Fe^{2+} 所得的产物,其晶体结构介于 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (单斜晶系)和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (六方晶系)之间,具有 CdI_2 型层状结构。Takada 等^[59]将 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 固体电解质均匀混合制成正极,以 In-Li 合金为负极,在上述电解质体系下进行电化学测试,发现 $\text{Li}_{2-x}\text{FeP}_2\text{S}_6$ 的充电电压平台在 3.0 V (vs. Li^+/Li) 左右,是目前硫化物正极中最高的,认为这可能与 P-S 之间的强化学键提高了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位有关。

研究表明^[60], $\text{ATi}_2(\text{PS}_4)_3(A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag})$ 中(见图 4), PS_4 四面体与 TiS_6 共边,一个 TiS_6 对应 3 个 PS_4 单元,而一个 PS_4 对应 2 个 TiS_6 单元。在晶体内沿 c 轴方向形成开敞的隧道结构,可供 Li^+ 进出。尽管

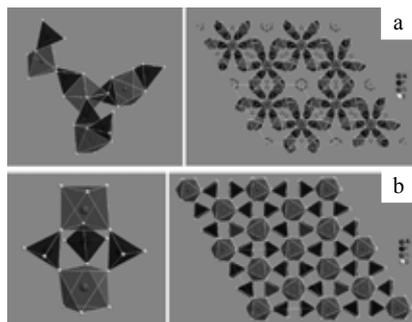


图4 $ATi_2(PS_4)_3$ 和 $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, Ag$) 的结构单元及沿 c 轴方向的结构示意图^[60]

Fig.4 Structural units and structures along c -axis: (a) $ATi_2(PS_4)_3$ and (b) $ATi_2(PO_4)_3$ ($A = Li, Na, Ag$)

$ATi_2(PS_4)_3$ 中各元素的化学计量比与 NASICON 型的 $AM_2(PO_4)_3$ 相同, 但其晶体结构却不同于 NASICON, 而是一种全新的磷硫化物。每单位分子式 $ATi_2(PS_4)_3$ 能可逆的嵌入 7~10 个 Li^+ , 而 $ATi_2(PO_4)_3$ 仅能可逆嵌入 4 个 Li^+ , 理论容量可达后者的两倍以上。Cieren 等^[61] 在密闭石英管中于 600 °C 下合成了黑色针状 $NaTi_2(PS_4)_3$ 晶体。该材料最值得关注的是它的开敞结构, 其 c 轴方向的通道很宽, 可容纳更多可移动的 Na^+ 。Youngsik Kim 等^[62] 研究 $LiTi_2(PS_4)_3$ 发现, $Li/Li_{1+x}Ti_2(PS_4)_3$ 电池在 0.1 mA/cm² 下于 3.0~1.0 V 间循环充放电时, 首次放电比容量约 600 mAh/g。

6 其它无机硫化物

Wada^[63] 等研究了 $Ag_4Hf_3S_8$ 电极在不同电解液中的充放电过程及相伴的材料结构变化。作者发现, 电化学嵌锂与采用 n -丁基锂化学嵌锂均形成 $Li_5Ag_{2.5}Hf_3S_8$ 。但化学嵌锂时伴随有金属 Ag 的沉积, 电化学嵌锂时不发生 Ag 金属沉积, 而是形成一些杂质相。分别采用 LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 的 PC 溶液作为电解液时, $Li/Ag_4Hf_3S_8$ 电池的开路电压依次为 2.4、2.4、3.0 V。随电解质盐不同, 充放电过程中的物相结构有所差异, 表明 $Ag_4Hf_3S_8$ 电极的嵌锂机制与电解质盐的种类有关。

Wu 等^[64] 合成了均匀分散的 I-IV-VI 型三元硫化物 Cu_2SnS_3 。该材料属六方晶系, 具有独特的金属特性, 室温电导率高达 3.4 S/cm。 $M(I)_2SnS_3$ ($M=Ag, Au, Rb, Cs$) 是一个潜在的导电硫化物家族。 Cu_2SnS_3 晶体具有层状和隧道结构, 层间距约 0.2280 nm, 隧道大小为 0.3921 nm×0.5587 nm×0.4210 nm, 远大于 Li^+ 直径 (0.1360 nm), 利于 Li^+ 的快速移动。 Li/Cu_2SnS_3 电池有良好的循环稳定性和倍率性能。

7 结 语

含硫无机化合物种类繁多, 提高现有材料的氧化还原电位和循环性能是目前研究的主要着力点。硫氧化物和聚阴离子型磷硫化物较一般二元金属硫化物的氧化还原电位均有所提高。含硫无机电极材料循环性能差的一大原因在于充放电时容易生成溶于电解液的 Li_2S , 造成电极活性物质流失。采用凝胶电解质和固体电解质可以抑制这一现象, 提高电极寿命。因此, 开发新型电解质尤其是与硫化物电极相容性好的硫化物电解质, 对含硫无机电极材料的应用有重要意义。

以 $Li_2FeP_2S_6$ 和 $ATi_2(PS_4)_3$ ($A=Li, Na, Ag$) 为代表的聚阴离子型磷硫化物是一类崭新的电极材料, 目前还处于材料合成和性能评估的初步阶段, 电化学性能尚有很大的提升空间。聚阴离子型氧化物电极材料中, 磷酸盐和硅酸盐都有良好表现。因此, 深入研究磷硫化物的同时, 对聚阴离子型硅硫化物的研究同样具有诱人前景。

参考文献 References

- [1] Whittingham M S. *Science*[J], 1976, 192(4224): 1226
- [2] Rao B M L *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1977, 124(10): 1490
- [3] Stiles J A R. *Journal of Power Sources*[J], 1989, 26(1-2): 233
- [4] Gabano J P *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1972, 119(4): 459
- [5] Heredy L A *et al.* *Advances in Chemistry Series*[J], 1974, 140: 203
- [6] Sudar S *et al.* *Welding Research Council Bulletin*[J], 1975, 642
- [7] Knöler R *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1979, 126(11): 1853
- [8] Morales J *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1996, 143(9): 2847
- [9] Lefebvre I *et al.* *Chem Mater*[J], 1997, 9(12): 2805
- [10] Takada K *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1999, 117: 273
- [11] Yufit V *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2004, 50: 417
- [12] He Xiangming(何向明) *et al.* *J Yunnan Univ(Sci & Tech)*(云南大学学报, 自然科学版)[J], 2005, 27(3A): 253
- [13] Han S C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 361: 247
- [14] Wang J *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 1877
- [15] Zhu X J *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2006, 153(3): A504
- [16] Matsumura T *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2007, 174: 632
- [17] Cho G B *et al.* *Materials Letters*[J], 2006, 60: 643
- [18] Kim H S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2008, 178: 758
- [19] Cho G B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 449: 317

- [20] Momma T *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2001, 97-98: 198
- [21] Gou X L *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 93: 557
- [22] Hayashi A *et al.* *Research on Chemical Intermediates*[J], 2006, 32(5-6): 497
- [23] Dusheiko V A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1995, 54: 264
- [24] Wang J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159: 287
- [25] Gómez-Cámer J L *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2008, 155(3): A189
- [26] Wang G X *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2004, 7(10): A321
- [27] Wang J Z *et al.* *J Solid State Electrochem*[J], 2006, 10: 250
- [28] Ouvrard G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1995, 54: 246
- [29] Martin I *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1999, 81-82: 306
- [30] Lindic M H *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 1529
- [31] Martin I *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2001, 97-98: 545
- [32] Yufit V *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2003, 122: 169
- [33] Yufit V *et al.* *J Solid State Electrochem*[J], 2008, 12: 273
- [34] Sun Y K *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 1999, 1: 597
- [35] Park S H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47: 1721
- [36] Park S H *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2003, 5: 124
- [37] Park S H *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(6): 2116
- [38] Park S H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2001, 92: 244
- [39] Sun Y K *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2001, 94: 132
- [40] Sun Y K *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(9): A994
- [41] Molenda M *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2006, 67: 1347
- [42] Indris S *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2006, 128: 13354
- [43] Takeda Y *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 1985, 20(1): 71
- [44] Tarascon J M *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1988, 135(4): 804
- [45] Wakihara M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1989, 34(6): 867
- [46] Uchida T *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1990, 137(1): 7
- [47] Wakihara M *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1986, 133(10): 2104
- [48] Li G H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1995, 54(2): 519
- [49] Suzuki K *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1998, 109(3-4): 311
- [50] Zhai Dacheng(翟大程) *et al.* *Battery Bimonthly(电池)*[J], 1994, 24(4): 163
- [51] Eisenberg M. *J Electrochem Soc*[J], 1980, 127(11): 2382
- [52] Cochez M A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1996, 62: 101
- [53] Lavela P *et al.* *Chem Mater*[J], 1999, 11: 2687
- [54] Dedryvère R *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2000, 46: 127
- [55] Bodenez V *et al.* *Chem Mater*[J], 2006, 18: 4278
- [56] Garg G *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2003, 164: 205
- [57] Chen X Y *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2005, 277: 524
- [58] Padhi K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144: 1188
- [59] Takada K *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2003, 159: 257
- [60] Kim Y *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10(4): 497
- [61] Cieren X *et al.* *J Solid State Chemistry*[J], 1996, 121(1): 230
- [62] Youngsik Kim Y S *et al.* *Chem Mater*[J], 2008, 20: 470
- [63] Wada H *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2000, 136-137: 469
- [64] Wu C Z *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(14): 143104

Research Progress of Inorganic Sulfides Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

Huang Zhenlei, Ying Jierong, Sun Wanning, Jiang Changyin, Wan Chunrong

(Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: Recent research progress of inorganic sulfides electrode materials for lithium-ion batteries, including binary metal sulfides, oxysulfides, Chevrel phase compounds, thiospinels and thio-phosphates, is summarized. The prospect of the electrode materials in future is previewed. Thio-phosphates and other polyanion sulfides are considered as promising electrode materials.

Key words: sulfides; inorganic materials; electrode materials; lithium-ion batteries

Corresponding author: Huang Zhenlei, Candidate for Ph. D., Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, P. R. China, Tel: 0086-10-89796085, E-mail: huangzlj07@mails.tsinghua.edu.cn