

二硫化钼包覆聚丙烯隔膜在锂硫电池中的应用

许庆凯¹, 田少康¹, 李陶然¹, 王志群¹, 李磊^{1,2}

(上海交通大学 1. 化学化工学院; 2. 上海市电气绝缘与热老化重点实验, 上海 200240)

摘要: 采用水热法合成片层状二硫化钼 (MoS_2), 不添加粘结剂, 通过简单真空抽滤将 MoS_2 包覆在聚丙烯微孔隔膜 (Celgard) 上, 提高锂硫电池的性能。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、比表面积孔隙度及化学吸附分析仪 (BET) 对 MoS_2 进行了形貌和物性测试, 使用电化学工作站和电池测试系统对电池进行了电化学性能表征, 研究了 MoS_2 包覆隔膜对锂硫电池穿梭效应的抑制效果。结果表明: MoS_2 包覆 Celgard 隔膜通过吸附多硫化锂和阻挡多硫化锂的穿梭, 可以有效地抑制锂硫电池的穿梭效应, 在 400 mA/g 的电流密度下, 首圈容量达到 1010 mAh/g, 循环 150 圈后容量为 432 mAh/g, 性能明显优于使用空白商用 Celgard 隔膜的锂硫电池。

关键词: 锂硫电池; 穿梭效应; 二硫化钼; 隔膜

中图分类号: O61 **文献标志码:** A

Polypropylene Separator Coated with Molybdenum Disulfide for Lithium Sulfur Batteries

XU Qing-kai¹, TIAN Shao-kang¹, LI Tao-ran¹, WANG Zhi-qun¹, LI Lei^{1,2}

(Shanghai Jiao Tong University 1.School of Chemical and Chemical Engineering; 2.Shanghai Key Laboratory of Electrical Insulation and Thermal Ageing, Shanghai 200240, China)

Abstract: A strategy was reported to obtain high capacity with long cycle life by introducing a molybdenum disulfide (MoS_2) coating on the separator. MoS_2 which was synthesized by a facile, one-pot hydrothermal method was coated on the separator by simple pumping filtration without any binder to inhibit the polysulfide shuttling effect. The morphology and physical property of MoS_2 and the separator coated with MoS_2 were characterized by SEM, XRD and BET. The electrochemical performances of lithium sulfur batteries (Li-S batteries) were studied by electrochemical workstation and battery test station. In spite of the use of a simple sulfur-carbon black mixture as cathode, the Li-S cell with a MoS_2 -coated separator offered outstanding performances with an initial capacity of 1010 mAh/g and 432 mAh/g after 150 cycles at 400 mA/g. In the

收稿日期: 2018-03-05

基金项目: 福建省清洁能源材料重点实验室开放基金 (QJNY-201703)

作者简介: 许庆凯 (1992-), 男, 山东省, 硕士, 主要研究方向为储能锂电。E-mail: 1522300680@qq.com

通信联系人: 李磊, E-mail: lilei0323@sjtu.edu.cn

same conditions, the Li-S cell with a Celgard separator offered performances with an initial capacity of 816 mAh/g and 297 mAh/g after 150 cycles at 400 mA/g. The improved results could be owned to the MoS₂ coating, which not only reduced the cell resistance but also blocked the diffusion of soluble polysulfides avoiding shuttle effect during cycling. This study demonstrated a viable and low cost approach to address the long-life cycling challenge for Li-S batteries.

Key words: Li-S batteries; shuttling effect; molybdenum disulfide; separator

传统化石能源与环境之间的矛盾日益突出,随着电动领域的迅猛发展,人类迫切需要发展具有更高能量密度的绿色储能系统^[1-2]。锂硫电池中硫正极理论比容量高达 1672 mAh/g,远远高于目前常见的锂离子电池,是锂离子电池的 5 倍^[3]。同时,硫元素在地球上有丰富的储量,而且硫的成本较低,对环境友好^[4],因此锂硫电池也具有较高的商业价值,近年来受到广泛关注。

然而,充放电过程中产生的可溶性多硫化锂导致的穿梭效应限制了锂硫电池的商业应用^[5]。放电过程中,由于高价态的中间产物多硫化锂会在电解液中溶解,同时浓度梯度会导致多硫化锂穿过隔膜在电解液中来回迁移扩散,并在硫电极和锂电极上发生一系列的副反应,从而导致硫活性物质损失和电池容量衰减。锂硫电池充放电过程中,单质硫得到电子还原为长链多硫化锂(Li₂S_n, 4≤n≤8),多硫化锂在电解液中是可溶的,可以穿过隔膜扩散到锂负极,与金属锂发生氧化还原反应生成短链多硫化锂(Li₂S_n, 1≤n≤4),且有一小部分短链多硫化锂继续还原为不溶的 Li₂S₂ 和 Li₂S,沉积在锂金属表面^[6]。这些短链多硫化锂(Li₂S_n, 1≤n≤4)也会扩散回到硫正极被氧化成长链的多硫化锂(Li₂S_n, 4≤n≤8),造成多硫化锂在正负极之间来回穿梭,从而产生的穿梭效应直接导致了锂硫电池的循环性能较差以及库伦效率较低^[7-8]。

目前有很多方法克服锂硫电池的缺陷。锂硫电池由于正极活性物质单质硫导电性较差,不能单独作为正极进行循环充放电,所以通常将纳米材料添加到硫电极内,如多孔碳^[6]、碳纳米纤维^[9]、碳纳米管^[10]、石墨烯^[11]、核-壳结构 TiO₂ 球^[12]、导电聚合物^[13]等,这些材料的加入可以提高正极的导电性能并且改善结构形貌,同时起到抑制穿梭效应的效果,进而提高活性物质单质硫的利用率,改善电池循环性能。另外电解液中也会加入一些添加剂提高库伦效率,如硝酸锂^[14]、硫化磷^[15]等,但是,这些添加剂的加入会导致极片硫含量的降低,电池整体能量密度降低,失去锂硫电池高能量密度的优势,会使电极变得复杂,成本也会变得更高,限制了锂硫电池的商业化应用。因此,寻找低成本、简便化的锂硫电池改性方法一直是科研工作者关心的问题^[16]。

通常,锂硫电池隔膜是多孔结构(如聚丙烯,聚乙烯,玻纤等)。隔膜位于正极和负极之间,是电子绝缘体,防止正负极直接接触电池发生短路,其微孔允许锂离子自由通过。但是,传统锂硫电池隔膜无法阻止可溶性的多硫化锂穿过微孔扩散到锂负极,多硫化锂会和锂金属发生反应,造成活性物质的损失。如

果隔膜可以阻止多硫化锂的扩散, 就会抑制锂硫电池的穿梭性能, 提高电池性能。目前, 最常用的包覆物质包括石墨烯, 氧化石墨烯^[17], 层状石墨烯^[18], 石墨烯球^[8]等。然而, 这些改性隔膜对于多硫化锂的阻挡效果有限。

本文使用水热法一步合成的 MoS_2 包覆在商用 Celgard 隔膜上, 设计了一种新的功能性复合隔膜。由于 MoS_2 的二维层状结构, 其可以很容易的通过真空抽滤获得 MoS_2 包覆的复合隔膜。 MoS_2 包覆的复合隔膜可以吸附和阻挡多硫化锂, 进而抑制锂硫电池的穿梭效应。和使用商用隔膜的锂硫电池相比较, 使用 MoS_2 复合隔膜的电池有更高的比容量和更好的循环性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

Celgard 隔膜: 聚丙烯, 日本东丽; 单质硫: 分析纯, 国药化学公司; 导电炭黑: BP2000, 美国卡博特公司; 聚偏氟乙烯 (PVDF): 分析纯, 美国苏威; N-甲基吡咯烷酮 (NMP): 分析纯, 国药化学公司; 钼酸钠 (Na_2MoO_4): 99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫代乙酰胺 (TAA): 99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司; 硫化锂 (Li_2S): 99.9%, Aladdin; 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI): 99.99%, Sigma-Aldrich; 1, 3-二氧五环, 乙二醇二甲醚 (DOL, DME): 分析纯, Aladdin; 硝酸锂 (LiNO_3): 99.99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

扫描电子显微镜(美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450 型): 观察 MoS_2 以及 MoS_2 包覆复合隔膜的形貌;

X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司 D/max-2200 型): 表征 MoS_2 特征峰, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $0.1^\circ/\text{s}$;

比表面积孔隙度及化学吸附分析仪(美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 M+C 型): 分析 MoS_2 比表面积及孔隙度;

电池测试系统(中国武汉蓝电电子股份有限公司 LAND-CT 2001A 型): 电池充放电测试。循环性能条件为室温, 电流密度 400 mA/g , 电压范围 $1.7\sim 2.6\text{ V}$ 。电池的倍率性能条件为室温, 电流密度 400 mA/g , 900 mA/g , 1800 mA/g , 3500 mA/g , 1800 mA/g , 900 mA/g 和 400 mA/g ;

电化学工作站(中国上海辰华有限公司 CHI604D 型): 测试电池的交流阻抗, 频率 $0.1\sim 2\times 10^5\text{ Hz}$, 振幅 10 mV ; 测试电池的循环伏安, 扫描速度为 0.1 mV/s 。

1.3 实验步骤

MoS_2 的合成: MoS_2 采用水热法合成。先将 $300\text{ mg Na}_2\text{MoO}_4$ 和 900 mg TAA 分别溶解在 20 mL 去离子水中, 然后将溶解有 Na_2MoO_4 和 TAA 的溶液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜中待用。接下来将高压反应釜置于 200°C 的烘箱中加热 16 h 。待高压反应釜冷却之后, 使用离心机对反应后溶液离心, 分离出

黑色沉淀产物。由于产物中含有杂质,所以分别用乙醇和去离子水洗涤3遍。最后将烘干后的黑色沉淀产物放在氩气氛下700℃煅烧3h,除去MoS₂表面的功能性基团,就得到水热产物MoS₂;

MoS₂包覆复合隔膜的制备:首先将少量MoS₂加入乙醇溶剂中,超声2h使MoS₂充分分散。然后将MoS₂悬浊液真空抽滤在商用Celgard隔膜上,制备出MoS₂包覆复合隔膜。最后将MoS₂包覆复合隔膜放在60℃真空烘箱里过夜烘干,切成圆片放入手套箱待用。MoS₂层的厚度可以通过溶液的浓度和体积进行控制;

多硫化锂溶液的合成:将单质硫和Li₂S溶解于DOL/DME(体积比为1:1,加入质量分数5%的LiNO₃)溶液中,搅拌加热可以获得多硫化锂溶液。以准备0.5 mol/L的多硫化锂溶液为例子,首先将0.056 g硫粉和0.0115 g Li₂S加入4 mL DOL/DME(1,3-二氧五环/乙二醇二甲醚,体积比为1:1,加入质量分数5%的LiNO₃)溶液中。接下来将悬浊液在80℃下加热搅拌12h,最后就可以得到深红棕色的多硫化锂溶液;

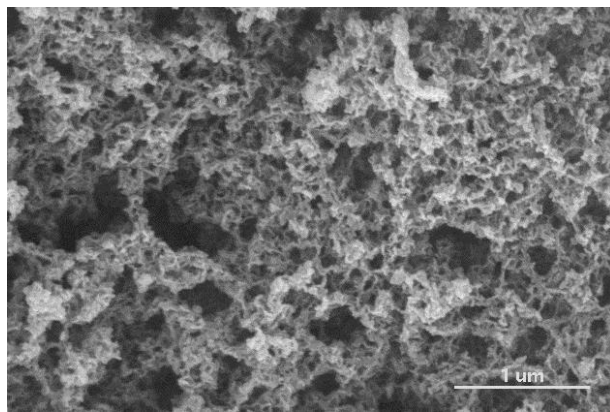
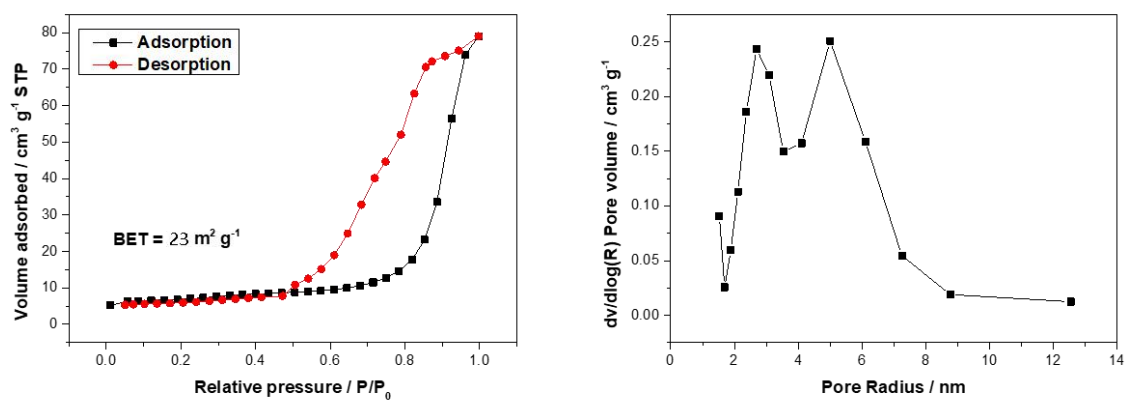
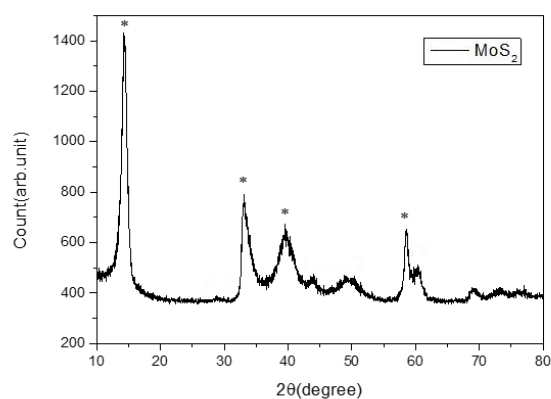
离线测试:使用H型电解池离线测试MoS₂复合隔膜对多硫化锂的阻挡效果,H型电解池左侧为0.05 mol/L多硫化锂溶液(溶剂为体积比1:1的DME和DOL),呈深红棕色,右边是不含多硫化锂体积比为1:1的DME和DOL混合溶液,呈无色,中间放入隔膜,观察两侧的颜色变化(为了隔绝水氧的影响,全部实验操作在手套箱中完成);使用小玻璃瓶测试MoS₂对多硫化锂的吸附效果,具体做法是将MoS₂加入深黄色的多硫化锂溶液离线测试MoS₂对多硫化锂的吸附,溶剂为体积比1:1的DME和DOL混合溶液,多硫化锂的浓度约为0.01 mol/L。静置1h,观察溶液颜色变化。

极片制备及电池组装:通过传统的浆料刮涂方法制备硫电极。按照质量比7:2:1将单质硫、导电炭和PVDF混合在NMP中,磁力搅拌12h。然后用刮刀将浆料刮涂在涂炭铝箔上,最后放在60℃真空烘箱中烘干6h后备用。使用CR2016型电池壳、硫极片、锂片、商用Celgard隔膜或者MoS₂包覆商用Celgard隔膜组装扣式电池。电解液为浓度为1 mol/L LiTFSI体积比1:1的DME/DOL溶液,并且加入质量分数1%的LiNO₃添加剂。

2 结果与讨论

2.1 MoS₂表征

图1为MoS₂的SEM图,可以看出,采用水热法合成的MoS₂,是由片状的MoS₂片层杂乱的堆叠在一起的,MoS₂单片层堆叠成微米级别的团聚体,其表面积和孔隙率都比较大。图2是MoS₂的等温吸附-脱附曲线和孔径分布。由图2可知,MoS₂具有较大的比表面积,约为23 m²/g,总孔隙体积约为5 mm³/g,可以看出,MoS₂,可以更有效地吸附多硫化锂,抑制穿梭效应。图3为MoS₂的XRD谱图,图中可以看出,在14°,33°,40°和59°左右出现了MoS₂的明显特征峰,分别对应于MoS₂的(002)(100)(103)(110)晶面。

图 1 MoS₂ 的 SEM 图Fig.1 SEM images of MoS₂图 2 MoS₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore-size distributions of MoS₂图 3 MoS₂ 的 XRD 衍射图谱Fig.3 X-ray diffraction patterns of MoS₂

2.2 表面特征

图 4 是使用 MoS₂ 包覆复合隔膜锂硫电池的原理示意图。包覆 MoS₂ 的一面面相硫电极, MoS₂ 包覆复合

隔膜可以阻挡和吸附多硫化锂，防止多硫化锂穿过隔膜扩散到锂电极，造成活性物质损失。图 5 为 MoS_2 包覆复合隔膜和空白商用 Celgard 隔膜对比示图，如图所示，通过简单的真空抽滤， MoS_2 可以非常牢固的包覆在 Celgard 隔膜上，从而获得 MoS_2 包覆的 Celgard 复合隔膜。图 6 是 MoS_2 包覆复合隔膜折叠/展开测试，经过折叠再展开，复合隔膜没有出现掉料，该测试表明 MoS_2 可以非常牢固的包覆在 Celgard 隔膜上^[19]。图 7 为经过热处理之后的空白商用 Celgard 隔膜和 MoS_2 包覆复合隔膜。经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 0.5 h 后，空白商用 Celgard 隔膜出现了非常明显的收缩，变为椭圆形，面积保持率为 71.4%，而 MoS_2 包覆复合隔膜为圆形，面积保持率为 86.2%，并且没有掉料现象，该测试表明 Celgard 隔膜包覆 MoS_2 之后可以提高隔膜的热稳定性。

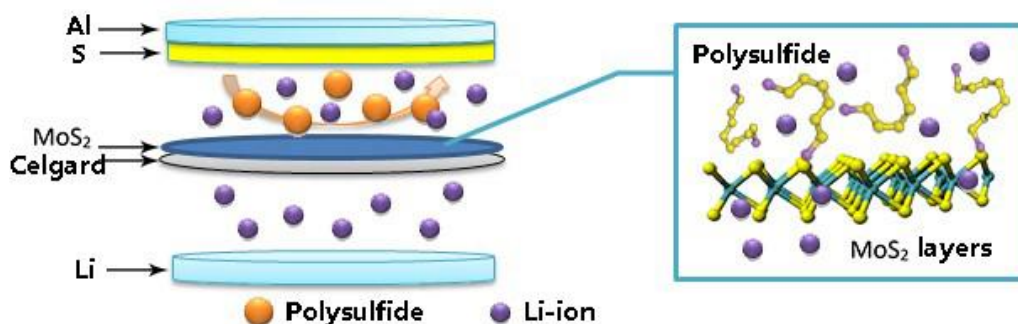


图 4 使用 MoS_2 包覆复合隔膜锂硫电池原理示意图

Fig.4 Schematic diagram of Li-S batteries using the MoS_2 -coated separator

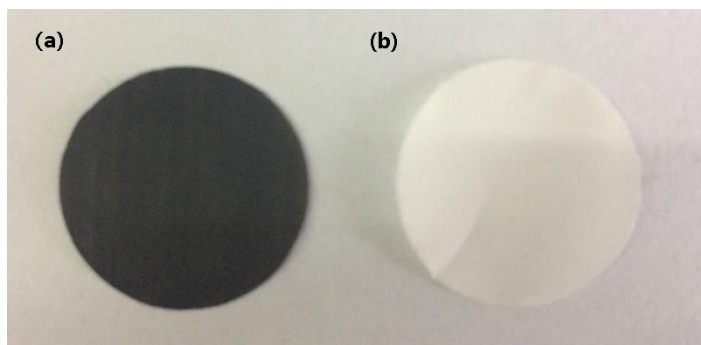


图 5 MoS_2 包覆复合隔膜(a)和空白商用 Celgard 隔膜(b)照片

Fig.5 Photos of the MoS_2 -coated separator and commercial Celgard separator

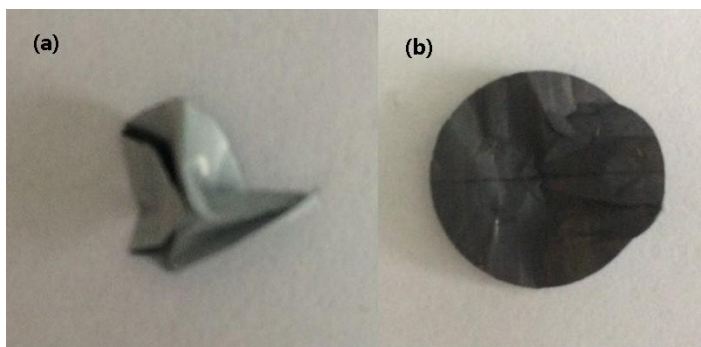


图 6 折叠(a)和展开(b)的 MoS_2 复合隔膜照片

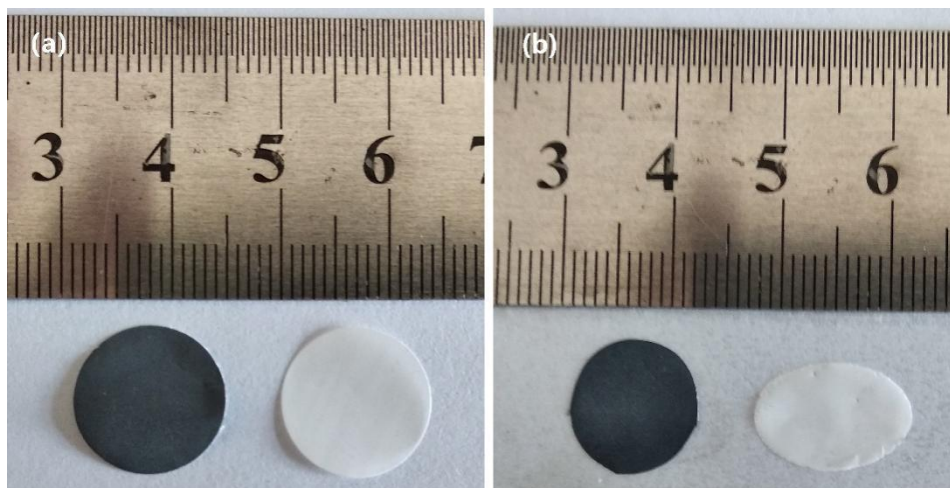
Fig.6 Photos of the folded and unfolded MoS₂-coated separator图 7 高温处理前(a)和高温处理后(b)的 MoS₂ 复合隔膜和空白商用 Celgard 隔膜照片Fig.7 Photos of the MoS₂-coated separator and commercial Celgard separator before and after heated

图 8(a)和图 8(b)分别是商用 Celgard 隔膜和 MoS₂ 包覆的复合隔膜表面的扫描电子显微镜示意图。可以看出, 商用 Celgard 隔膜表面有大量直径 200 nm 的微孔。而与之形成对比的是, 经过 MoS₂ 包覆后, 商用 Celgard 隔膜表面的这些微孔全都被 MoS₂ 覆盖。图 8(c)是 MoS₂ 包覆的复合隔膜的断面图, 图中可以看出 MoS₂ 的包覆厚度为 3000 nm 左右。

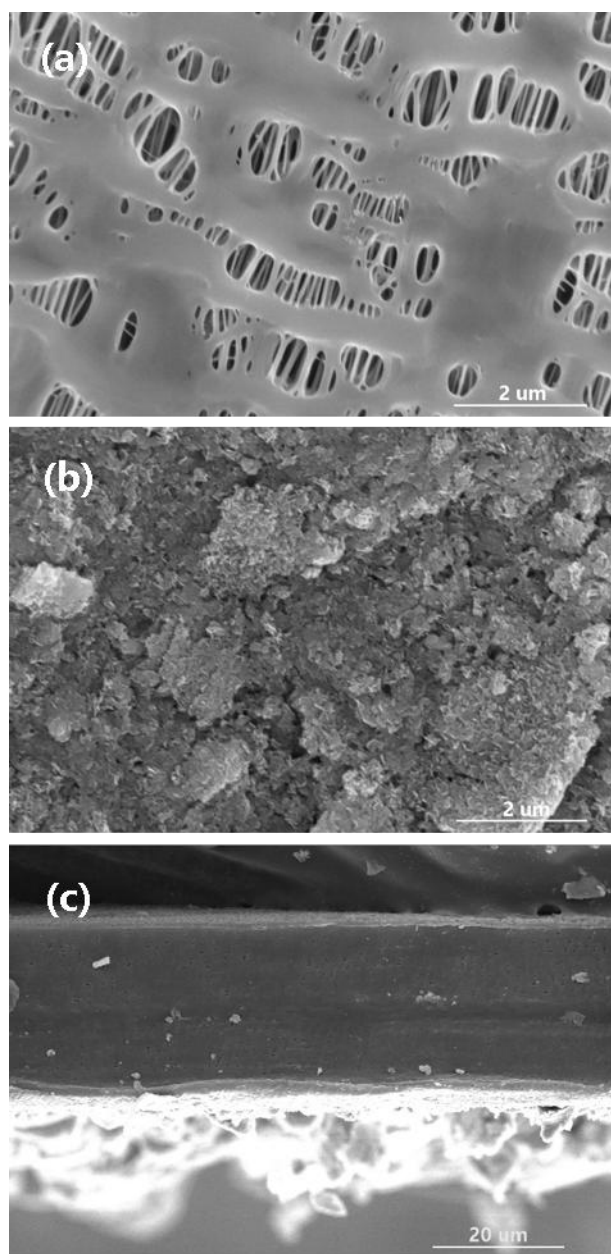


图 8 空白商用 Celgard 隔膜(a)和 MoS₂ 包覆复合隔膜(b)的表面电镜图；MoS₂ 包覆复合隔膜断面图(c)

Fig.8 SEM images of commercial Celgard separator(a)、MoS₂-coated separator(b) and cross section of MoS₂-coated separator (c)

2.3 离线测试

为了更直观的看到 MoS₂ 对穿梭效应的抑制作用，图 9 是使用 H 型电解池测试 MoS₂ 包覆复合隔膜的实验过程。商用 Celgard 隔膜 (a) 和 MoS₂ 包覆复合隔膜 (b) 分别被放于 H 型电解池中间，观察颜色变化。图 9(a)可以看出左边多硫化锂穿过商用 Celgard 隔膜，扩散到右边使其逐渐呈现黄色，这个现象说明使用商用 Celgard 隔膜，会有明显的穿梭效应。与之对比，图 9(b)看出中间放入 MoS₂ 包覆复合隔膜的 H 电解池，右边的颜色没有明显变化。这表明 MoS₂ 包覆复合隔膜可以有效的阻挡多硫化锂的扩散，抑制穿梭效应。

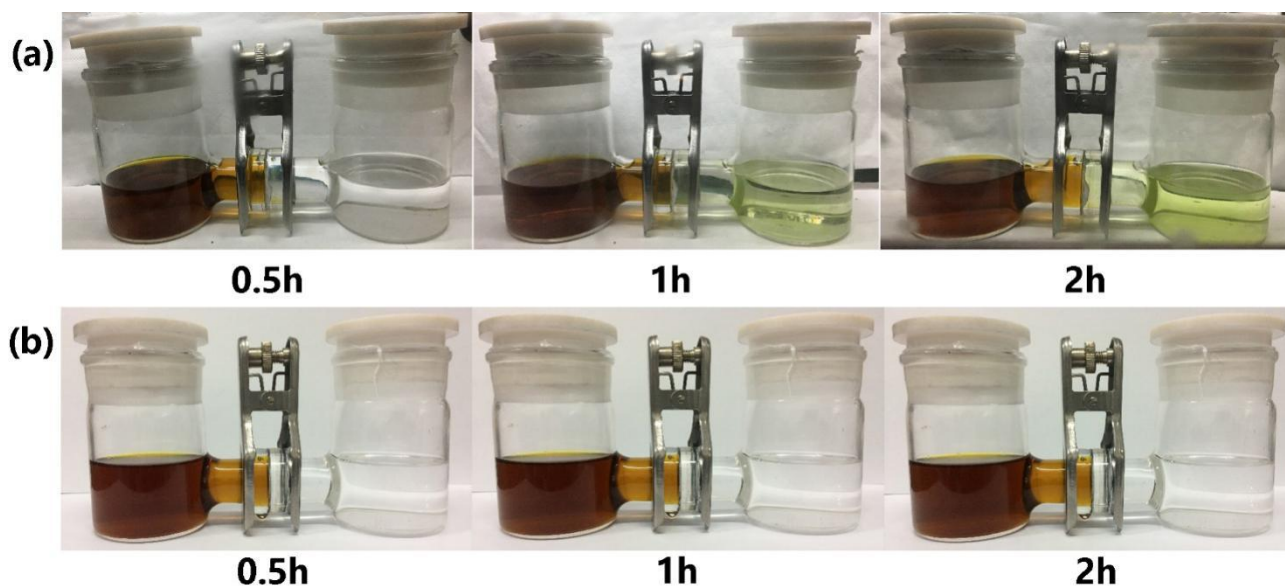


图 9 空白 Celgard 隔膜(a)和 MoS₂ 包覆复合隔膜(b)离线测试

Fig.9 Off-line test of commercial Celgard separator(a) and MoS₂-coated separator(b)

图 10 为 MoS₂ 对多硫化锂的吸附实验。图片左侧为深黄色的多硫化锂溶液 (0.01 mol/L)。图 10 可以看出, 将 MoS₂ 放入左侧多硫化锂溶液中后, 溶液由左侧深黄色变为右侧无色。这个现象表明水热法合成的 MoS₂ 可以吸附电解液中的多硫化锂。

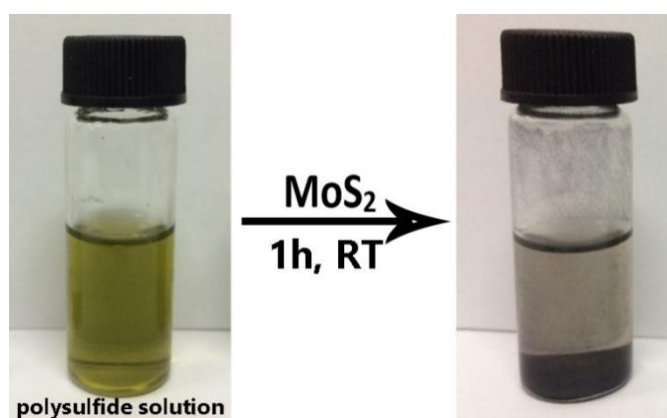


图 10 MoS₂ 对多硫化锂的吸附实验

Fig.10 Adsorption of polysulfides by MoS₂

2.4 电化学性能

基于以上实验结果, MoS₂ 复合隔膜对穿梭效应的抑制已经被证实。因此, 将此复合隔膜组装锂硫电池, 测试电池电化学性能。按照传统制备纯硫电极的方法, 测试电化学性能时使用含硫量 70% 的硫碳极片, 可以充分发挥出锂硫电池容量大的优势并且便于观察 MoS₂ 复合隔膜对穿梭效应的抑制效果。

图 11 为空白 Celgard 隔膜和 MoS₂ 包覆复合隔膜电池交流阻抗谱图。图中半圆和横坐标的交点表示电解液和电池极片间的阻抗^[20]。可以看出, 采用商用 Celgard 隔膜和 MoS₂ 包覆复合隔膜的锂硫电池的电极阻抗相差不多, 分别为 7.2 Ω 和 6.5 Ω 。这表明电池的组装和测试环境大致相同^[20]。另外, 图中半圆的直径代表

电荷转移电阻, 其数值存在明显的差别^[21]。其中使用商用 Celgard 隔膜的锂硫电池具有较高的极化电阻, 为 $75.2\ \Omega$, 与之相比较, 使用 MoS_2 复合隔膜的锂硫电池则具有较低的极化电阻, 为 $58.7\ \Omega$ 。较低的极化电阻可以有效的提高锂硫电池的电化学性能。

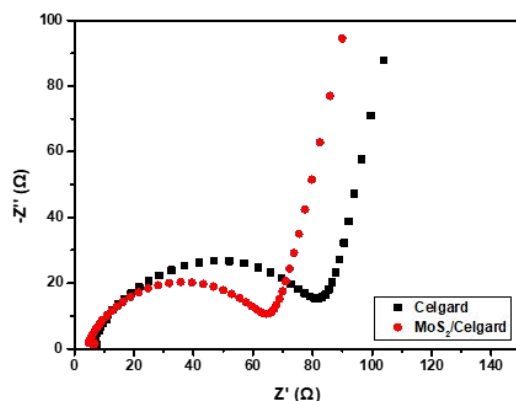


图 11 空白 Celgard 隔膜和 MoS_2 包覆复合隔膜电池交流阻抗谱图

Fig.11 Nyquist plot of the batteries with commercial separator and MoS_2 -coated separator

图 12(a)为使用 MoS_2 包覆复合隔膜锂硫电池的循环伏安曲线, 扫描速度为 $0.1\ \text{mV/s}$ 。在负扫描阶段, 图中可以看到两个明显的峰, 分别在 $2.3\ \text{V}$ 和 $2.0\ \text{V}$ 左右。 $2.3\ \text{V}$ 的峰代表硫元素转变为可溶性多硫化锂(Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$) 的反应, $2.0\ \text{V}$ 的峰则表示多硫化锂发生进一步的反应, 生成不可溶的硫化锂 ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)^[22]。在正扫描阶段, 图中 $2.5\ \text{V}$ 出现一个氧化峰, 其代表多硫化锂生成硫元素的反应。图 12(b)是使用 MoS_2 包覆复合隔膜锂硫电池的恒电流充放电循环曲线, 电流密度为 $400\ \text{mA/g}$ 。和循环伏安曲线一样, 在充放电过程中, $2.3\ \text{V}$ 和 $2.0\ \text{V}$ 分别有两个还原平台, $2.5\ \text{V}$ 有一个氧化平台, 这些平台对应于锂硫电池充放电过程中的氧化还原反应。

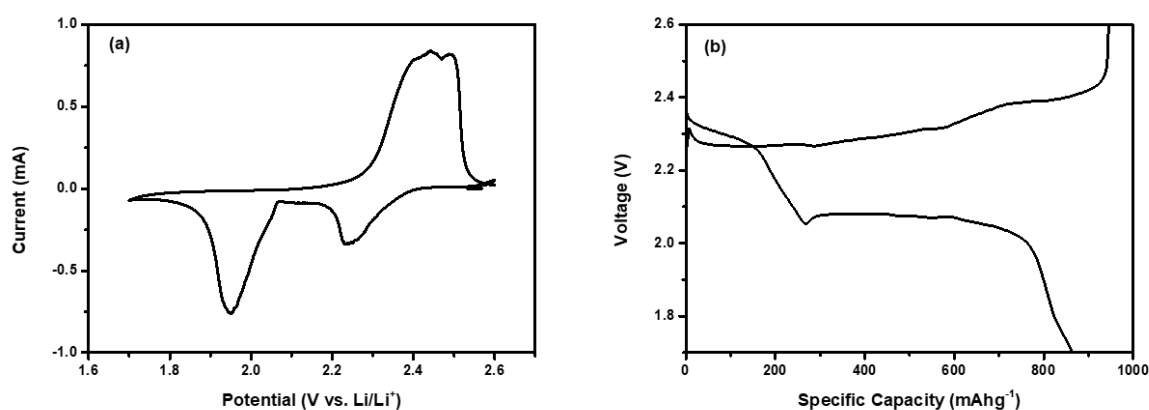


图 12 MoS_2 包覆复合隔膜锂硫电池循环伏安曲线(a)和充放电曲线(b)

Fig.12 Cyclic voltammogram profile(a) and galvanostatic charge-discharge curves(b) of the battery with the MoS_2 -coated Celgard separator

图 13(a)是使用商用 Celgard 隔膜和 MoS_2 包覆复合隔膜的锂硫电池在电流密度 400 mA/g 下的循环性能测试曲线。从图中可以看出, 无论是使用商用 Celgard 隔膜还是 MoS_2 包覆复合隔膜, 电池比容量都会随着充放电次数的增加而下降。使用商用 Celgard 隔膜的锂硫电池初始比容量为 816 mAh/g , 循环 150 圈后, 其比容量下降为 297 mAh/g 。但是使用 MoS_2 包覆复合隔膜, 锂硫电池初始比容量可以达到 1010 mAh/g , 循环 150 圈后, 其比容量下降为 432 mAh/g 。这是因为隔膜包覆 MoS_2 可以使锂硫电池界面阻抗下降, 同时 MoS_2 包覆层可以吸附和阻挡多硫化锂, 所以在比容量和循环性能上提升明显。由于 MoS_2 涂层对多硫化锂的阻挡效应, 随着充放电的进行, 使用 MoS_2 复合隔膜锂硫电池的库伦效率高于使用商用 Celgard 隔膜。图 13(b)是电池的倍率性能。随着电流密度从 400 mA/g 增加到 3500 mA/g , 使用两种隔膜的锂硫电池的比容量均出现下降。但是当电流密度再次依次下降时, 使用 MoS_2 包覆复合隔膜的锂硫电池可以恢复更多比容量。电池性能提高的主要原因是, MoS_2 涂层通过吸附和阻挡作用, 将多硫化锂限制在硫电极和隔膜之间的区域。另外, 本文还使用折叠/展开实验后的 MoS_2 复合隔膜在 400 mA/g 的电流密度下进行了循环性能测试, 图 13(c)为使用折叠/展开实验后的 MoS_2 包覆复合隔膜的电池循环曲线, 可以看出使用折叠/展开实验后的 MoS_2 包覆复合隔膜的电池, 其初始比容量可以达到 1005 mAh/g , 循环 150 圈后, 其比容量下降为 435 mAh/g , 与未进行折叠/展开实验的 MoS_2 复合隔膜性能基本一致, 进一步表明 MoS_2 可以非常牢固的包覆在 Celgard 隔膜上, 抑制穿梭效应。

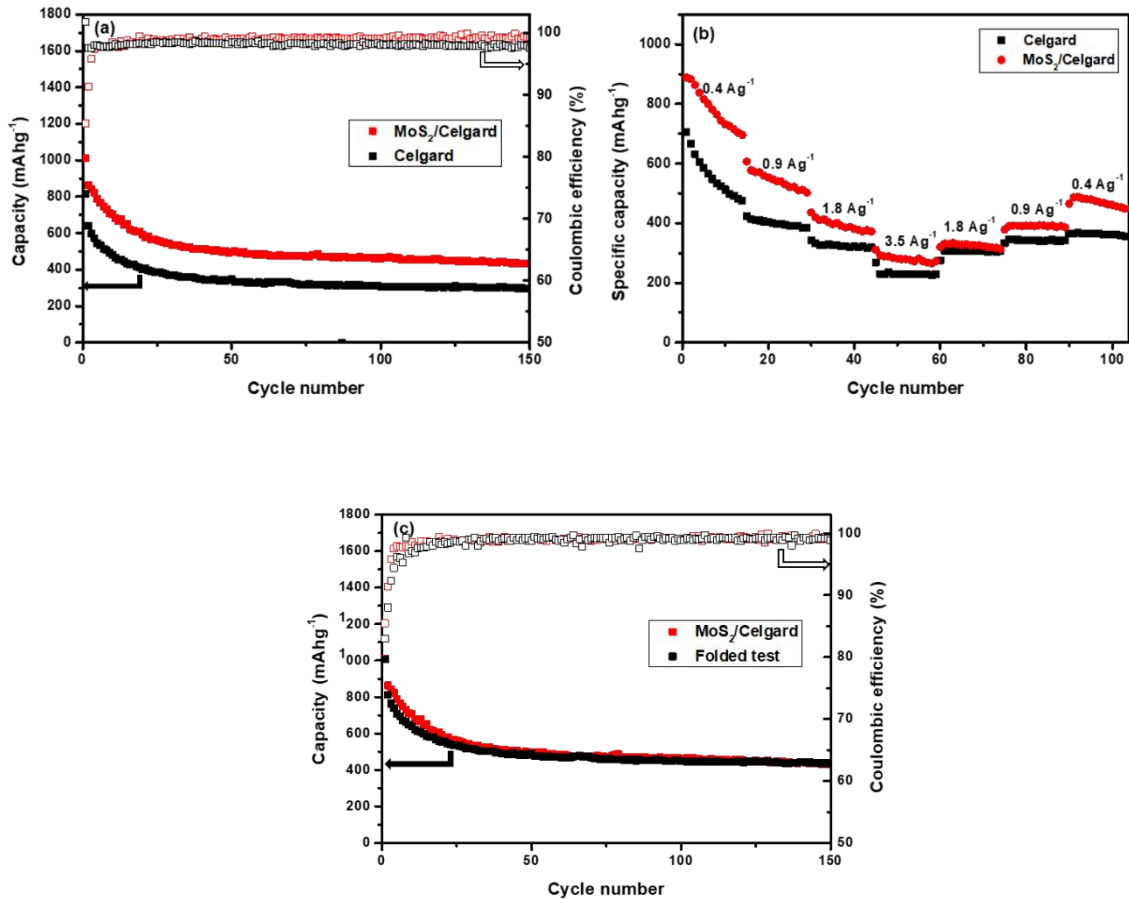


图 13 MoS₂ 包覆复合隔膜锂硫电池循环性能(a), 倍率性能(b)和折叠/展开实验后循环性能(c)

Fig.13 Cycle performance(a) , rate performances(b) and cycle performance after folded test(c) of the battery with the MoS₂-coated Celgard separator

3 结 论

- (1) 通过水热法合成的片状 MoS₂, MoS₂ 片层杂乱的堆叠在一起。MoS₂ 具有较大的比表面积和孔隙率。
- (2) 不添加任何粘结剂, 通过简单的真空抽滤将片层 MoS₂ 包覆在商用 Celgard 隔膜上, 得到了 MoS₂ 包覆复合隔膜。这种 MoS₂ 包覆复合隔膜可以通过吸附和阻挡多硫化锂, 有效的防止多硫化锂穿过隔膜进行扩散, 减少活性物质损失。
- (3) 使用 MoS₂ 包覆复合隔膜装配锂硫电池, 其初始比容量为 1010 mAh/g, 循环 150 圈后, 其比容量下降为 432 mAh/g, 电池性能高于使用商用 Celgard 隔膜的锂硫电池。

参考文献:

- [1] LI N, WENG Z, WANG Y, et al. An aqueous dissolved polysulfide cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(10): 3307-3312.
- [2] BRESSER D, PASSERINI S, SCROSATI B. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries-a review[J]. Chemical Communications, 2013, 49(90): 10545-10562.
- [3] MANTHIRAM A, FU Y, CHUNG S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [4] BALACH J, JAUMANN T, KLOSE M, et al. Functional mesoporous carbon-coated separator for long-life, high-energy lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(33): 5285-5291.
- [5] PENG H J, ZHANG Q. Designing host materials for sulfur cathodes: from physical confinement to surface chemistry[J]. Angewandte Chemie, 2015, 54(38): 11018-11020.
- [6] JAYAPRAKASH N, SHEN J, MOGANTY S S, et al. Porous hollow carbon@ sulfur composites for high-power lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie, 2011, 123(26): 6026-6030.
- [7] GHAZI Z A, HE X, KHATTAK A M, et al. MoS₂/Celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(21):1606817.
- [8] ZHOU G, PEI S, LI L, et al. A grapheme-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(4): 625-631.

- [9] ZHENG G, YANG Y, CHA J J, et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4462-4467.
- [10] HUANG J Q, ZHANG Q, ZHANG S M, et al. Aligned sulfur-coated carbon nanotubes with a polyethylene glycol barrier at one end for use as a high efficiency sulfur cathode[J]. *Carbon*, 2013, 58: 99-106.
- [11] HUANG J Q, LIU X F, ZHANG Q, et al. Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium-sulfur batteries with high rate performance from -40 to 60 °C[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 314-321.
- [12] ZHI W S, LI W, CHA J J, et al. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(4):1331.
- [13] YANG Y, YU G, CHA J J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9187-9193.
- [14] ZHANG S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 153-162.
- [15] LIN Z, LIU Z, FU W, et al. Phosphorous pentasulfide as a novel additive for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 1064-1069.
- [16] ZHU J, GE Y, KIM D, et al. A novel separator coated by carbon for achieving exceptional high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 176-184.
- [17] HUANG J Q, ZHUANG T Z, ZHANG Q, et al. Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(3): 3002-3011.
- [18] ZHOU G, LI L, MA C, et al. A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 356-365.
- [19] SUN J, SUN Y, PASTA M, et al. Entrapment of polysulfides by a black-phosphorus-modified separator for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9797-9803.
- [20] KIM J H, LEE S, LEE J W, et al. 3D-interconnected nanoporous RGO-CNT structure for supercapacitors application[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 125: 536-542.
- [21] KIM J H, SEO J, CHOI J, et al. Synergistic ultrathin functional polymer-coated carbon nanotube interlayer for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(31): 20092-20099.
- [22] GAO X, LI J, GUAN D, et al. A scalable graphene sulfur composite synthesis for rechargeable lithium batteries with good capacity and excellent columbic efficiency[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6):4154.