

锂硫电池中有机硫化物的结构设计及最新进展

王 磊, 崔 香, 董行行, 彭倩倩, 齐 硕, 余期捷, 余 璇, 孙炜伟, 吕丽萍, 王 勇, 陈双强

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘 要: 目前, 有机硫化物因具有容量大、资源丰富和结构可调等优点, 已成为锂硫电池中最具发展前景的正极材料, 其中, 有机硫化物因具有丰富的结构设计、优良的储锂性能和特殊的反应机制而备受关注。基于此, 回顾了有机硫化物在锂硫电池中的发展历程, 综述了小分子多硫化物、聚多硫化物和硫化聚合物的最新研究进展。同时阐明了它们的结构特性和电化学机理, 总结了有机硫化物的电池性能与其结构设计和官能团调节的相互关系与优化策略, 并对有机硫化物的发展前景进行了探讨。

关键词: 锂硫电池; 有机硫化物; 储锂机制; 柔性电极; 结构设计

中图分类号: TQ15 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0134-14

网络出版时间: 2021-12-27



Structural Design of Organic Sulfides for Lithium Sulfur Batteries and Its Relative Scientific Issues

WANG Lei, CUI Xiang, DONG Hanghang, PENG Qianqian, QI Shuo, YU Qijie, YU Xuan, SUN Weiwei,
LYU Liping, WANG Yong, CHEN Shuangqiang
(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Organic sulfides are recognized as the most promising cathode materials for lithium-sulfur batteries due to their high capacities, abundant resources and adjustable structures. Organic sulfides have a variety of superior features with respect to the diversity of structural designs, superior lithium storage properties and reaction mechanisms. In this review, recent development on organic sulfides in lithium sulfur batteries was represented, the latest progress of researches on small molecule polysulfides, polysulfides and vulcanized polymers was described, and their structure characteristics and electrochemical mechanisms were illustrated. In addition, the relationship between electrochemical performance of organic sulfides and their structure design as well as functional groups was also summarized. The future prospect of organic sulfides was given for next generation energy storage systems.

Keywords: lithium-sulfur battery; organic sulfides; lithium storage mechanism; flexible electrode; structural design

随着化石燃料的大量消耗和环境污染的日益加剧, 各国在可再生能源储存与能源转换方面都展开了重要的研究工作^[1-3], 其中, 锂硫电池因具有较高的能量密度(2 600 W·h/kg)和较低的材料成本而成为新型储能系统的重要研究体系。据估计, 每年全球在石油提炼的加氢脱硫过程中会产生单质硫副产品约 700 亿 kg, 它们大部分都储存于地上的沉积物中而无法被消耗, 可见单质硫的储量极为丰富, 这为

锂硫电池的研究提供了强大的动力。

1962 年, Herbet 首次提出了以单质硫作为电极材料的设想, 由此开启了锂硫电池的研发之路^[4]。不同于其他电池体系的储能机制, 锂硫电池的 electrochemical 过程是中正极硫(S₈, 以单斜硫形式存在)和负极锂通过不同价态多硫离子转化的多步电极反应过程, 经历了“固-液-固”的状态转变^[5]。这种与众不同的储能机制也伴随着一些挑战和难题, 包括: 硫的导

收稿日期: 2021-08-05。 修订日期: 2021-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21975154, 22179078)。

第一作者: 王 磊(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 陈双强(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-05. Revised date: 2021-09-23.

First author: WANG Lei (1994—), female, Doctoral candidate.

E-mail: wangleilei928@163.com

Correspondent author: CHEN Shuangqiang (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chensq@shu.edu.cn

电性差、体积膨胀、多硫化物的溶解、穿梭效应、过充行为、自放电和锂枝晶的安全问题等。直至 2009 年, Ji 等^[6]利用介孔碳与单质硫的混合开创了功能化碳材料包覆硫的先河。随后, 碳纳米管、石墨烯、碳纳米棒等功能化碳材料在锂硫电池中相继出现, 这才进一步缓解了锂硫电池存在的各种缺陷问题。同时, 研究者开发利用了多种无机合成手段, 包括杂原子(N、P、S 等)掺杂、各类导电聚合物包覆、金属氧/硫/氮化物或氢氧化物与功能化碳材料复合等策略, 可将锂硫电池的初始比容量提升至 1 000 mA·h/g 以上, 但其循环稳定性仍需进一步改善。这是由于功能化碳材料本身具有疏硫性质、制备成本高且吸附性能有限等限制因素, 不能从根本上克服无机硫材料在锂硫电池应用中存在的多硫化物溶解和穿梭效应等固有缺陷。

与无机硫材料相比, 有机硫材料在锂硫电池中具有电子/离子传输快、结构可控和低成本等优点, 这些都是无机硫材料无法比拟的, 特别是结构调控方面, 无机硫材料只能通过功能化碳材料的变化来调节, 而有机硫化物材料可以通过改变硫链长度、不饱和度和官能团等方面精确调控材料的容量、反应电压、锂化位点等方面。在充放电过程中, 它主要是基于硫键的断裂/重组与 2 个或多个电子传递进行存储/释放能量, 从而表现出高工作电压和高容量。最重要的是, 有机硫化物可以通过改变连接的官能团种类实现对其物理和化学性质的调控。但在研究初期, 由于有机硫化物的导电性差、放电容量低、循环性能较差, 导致其在锂硫电池中失去了竞争力而并未得到深入的研究。近几年, 随着锂硫电池的不断发 展, 研究人员又将目光转移到了具有独特结构和性质可调的有机硫化物中, 通过聚合、改变表面基团以及杂原子掺杂等手段对其进行了多种合理化的结构设计, 有效地改善了有机硫化物作为锂硫电池正极材料的电化学性能, 并对其储锂机制等相关科学问题进行了深入研究, 目前已取得了诸多突破性成果, 大大加速了锂硫电池的商业化进程。

基于此, 本文详细阐明了有机硫化物在锂硫电池中的发展历程, 特别是最新的研究进展, 包括结构的设计策略、可逆反应机制、倍率与循环性能的影响因素, 同时介绍和讨论了通过调节有机硫化物结构以改善电池性能的有效策略, 并提出了有机硫化物在当前面临的机遇与挑战, 还有未来的发展方向。希望能够进一步推动有机硫化物在锂硫电池中的研究与应用, 同时深化有机电极材料在储能领域

的深层次理解和发展。

1 有机硫化物的发展历程

有机硫化物作为锂硫电池正极材料的发展历程可以依次分为主链型有机二硫化物、侧链型有机二硫化物及新型有机硫化物 3 个阶段, 它们的电化学反应通式如图 1 所示^[7]。从图 1 可见, 根据不同的接受/提供电子和离子的氧化还原反应机理, 大多数有机硫化物的反应机理是通过接受电子到带负电状态而被还原, 即为亲核(n 型)有机材料, 少部分则机理相反为亲电(p 型)材料。1987 年, Visco 等^[8]首次提出了将四乙基秋兰姆二硫化物作为锂硫电池正极材料的设想, 他们在研究中发现 S—S 键会在充放电过程中进行可逆地断裂与复合, 这种双电子氧化还原反应能够提供较高的可逆容量。

研究初期, 有机二硫化物因具有理论容量高、工作温度低、物理化学性质稳定及环境友好等优点受到了广泛关注, 主要的关注点集中于 S—S 键的断裂与复合的可逆性、特殊的反应机理和较快的动力学特性。最早出现的是主链型有机二硫化物, 即主链上带有硫醚基团的有机二硫化物, 虽然它们具有较高的初始可逆容量, 但其放电产物依然易溶解于电解液中, 氧化还原动力学也较为迟缓, 从而导致了循环性能的快速衰减。同时, 这类有机硫化物的含硫量很难达到一半以上, 无法进一步提高材料的能量密度。随后, 为克服以上难题, 科研人员提出了将 S—S 键接枝于侧链的想法, 即为侧链型有机二硫化物, 进一步改善了有机二硫化物的循环性能。这主要依托于侧链二硫键在发生电化学反应时不会影响其分子骨架的结构, 形成了“主链导电、侧链储能”的反应结构。但该类材料无法在高电流密度下进行放电, 这大大限制了它们的实际应用。此外, 不论是主链型还是侧链型有机二硫化物, 它们的有机官能团所占质量比都比较大, 硫原子易从有机链上脱落, 致使其在循环过程中易失去电化学活性, 直接造成电池的比容量较低和循环性能的快速衰减。故之后对于有机硫化物正极材料的研究几乎进入停滞期, 发展极为缓慢。

2016 年, 以付永柱为代表的科研团队开始探索了一系列用于锂硫电池的小分子有机硫化物, 由此开创了有机硫化物的新时代。在近 5 年的研究报道中出现了小分子有机多硫化物、聚多硫化物和硫化聚合物等多种新型有机硫化物, 它们通常具有长链 $S_n(n>2)$ 和线性碳骨架, 较高的硫碳含量比有效

抑制了放电产物的穿梭效应,大幅度提升了锂硫电池的充放电容量和循环稳定性,充分证实了有机硫化物在锂硫电池中应用的可行性。并且,研究者们还采用了诸多先进的表征手段和理论计算方法对

新型有机硫化物的电化学行为进行了深入剖析,探究了影响有机硫化物电化学性能的重要因素,同时也在不断寻找可以进一步优化电化学性能的方法和手段。

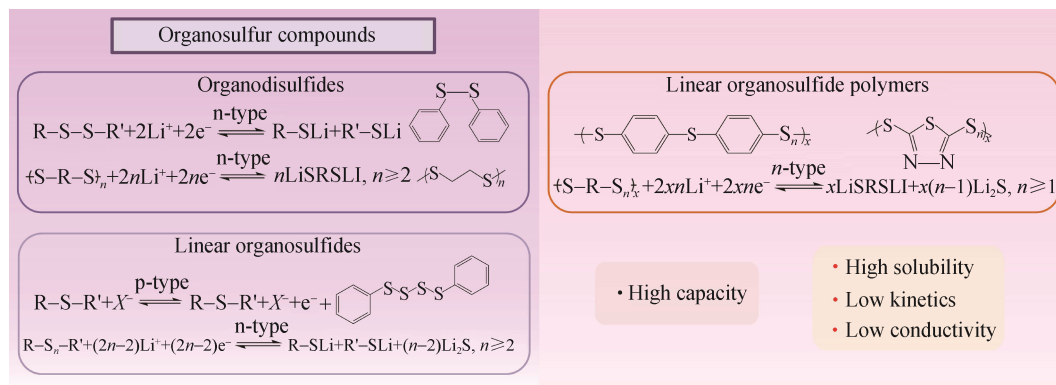


图1 不同有机硫化物的电化学反应通式^[7]

Fig. 1 General reaction equations of electrochemical reaction of different organosulfur compounds^[7]

2 有机硫化物的最新研究进展

众所周知,有机硫化物的结构对其电化学性能具有至关重要的作用。基于此,研究人员在充分考虑放电电压、极化性质、循环性能和理论容量等相互关联的因素后,通过商品化购置、缩合反应、硫化物和逆硫化等方式获得了多种具有优异电化学性能的新型有机硫化物。基于有机硫化物不同的结构组成,将现有的有机硫化物分为小分子有机多硫化物、聚多硫化物和硫化聚合物3大类,详细介绍了它们的典型结构、反应机理、优缺点和近期的研究进展。

2.1 小分子有机多硫化物

小分子有机多硫化物($R-S_n-R$, $3 \leq n \leq 6$)是指分子量较小且硫原子以共价键相连的一类有机物。从结构简式中可见, S 越多, R 基团所占质量就越少,这可以增强材料的电子存储能力,使其具有较高的理论比容量。同时 R 基团的灵活度也能进一步增强材料电化学性能的可控性。早在1997年,Naoi等^[9]就发现小分子有机多硫化物是可以进行多电子的氧化还原反应,但当时他们认为其只适合于一次电池,故并未在锂硫电池中进行深入研究。

直至2016年,Wu等^[10]直接采用商业化的二甲基三硫化物(DMTS)作为正极材料,将有机硫化物的研究推向了新高潮。Li/DMTS电池是可以进行可逆充放电的。在充放电过程中伴随着 $4e^-$ 转移和自由基反应,中间硫原子的存在不仅增加了 $S-S$ 键的比容量,还降低了 $S-S$ 键的离解能,从而使其具有

高的初始容量($720 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)和良好的循环稳定性($C/10$, 循环50圈后依然保持 $590 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的比容量)。但DMTS是一种可挥发性化合物,这直接导致电池具有较低的放电电压和Coulombic效率。随后,Wu等^[11]又通过二苯基二硫化物(DPDS)和单质硫在电解液中加热进行偶联反应得到了二苯基三硫化物(DPTS),其充放电过程与DMTS相似($DPTS \leftrightarrow 2C_6H_5SLi + Li_2S + 4e^-$),但苯环的存在使DPTS电极材料表现出了比DMTS更高的放电电压和更稳定的循环性能。这充分说明官能团的改变会对有机硫化物的电化学性能产生巨大的影响。由于苯环是一种具有共轭 $\pi-\pi$ 双键体系的小分子,当硫原子与苯环结合,其 p 轨道与苯环的大 π 键形成 $p-\pi$ 共轭体系,从而增强了电子在整个分子的离域能力,促进电子转移,最终提高有机电极的循环稳定性,另外苯环还可以提供官能团的修饰位点。因此,Guo等^[12]研究了苯环上带有不同官能团(CH_3O 、 H 和 CF_3)的二苯基四硫化物(PTS),它们均可发生 $6e^-$ 转移而具有较高的理论比容量。由图2a的性能对比可见, CH_3O 和 CF_3 基团分别可以降低和提高放电电压平台,但都降低了PTS的比容量,而 CH_3O 可以提高其与电解质的相容性,从而增强了电极的循环稳定性,这进一步阐明了不同类型的官能团对有机硫化物电化学性能影响的规律性。另外,该研究通过密度泛函理论(DFT)计算了不同位置的 $S-S$ 键能,其中, S_α 和 S_β 分别指硫直接与苯环成键和硫与硫成键,计算表明PTS在放电过程是 $S_\beta-S_\beta$ 先断裂,其次是

$S_{\beta}-S_{\alpha}$, 这为后续有机多硫化物的氧化还原过程提供了理论依据。之后, Bhargav 等^[13]利用苯硫酚和元素硫的缩合反应合成了二苯基四硫化物(PTS)、二苯基五硫化物(PPS)和二苯基六硫化物(PHS), 再次增加了有机多硫化物中硫链的长度。与预期结果一致, 它们均具有较高的比容量、放电电压平台和 Coulombic 效率(图 2b), 这主要归功于硫酚酸盐离子的介导作用, 促使有机多硫化物生成了稳定的放电产物, 实现了穿梭效应的最小化。并且材料在循环过程中的体积变化较小, 显著减弱了电极的应力变化, 进而提高了活性材料的利用率。截止目前, 在小分子有机多硫化物电极材料的研究中, 硫链上最多只能含有 6 个硫原子, 如若继续增加, 元素硫会在静置过程中沉淀出来, 从而出现不稳定的物理化学性质, 故未曾被广泛研究。

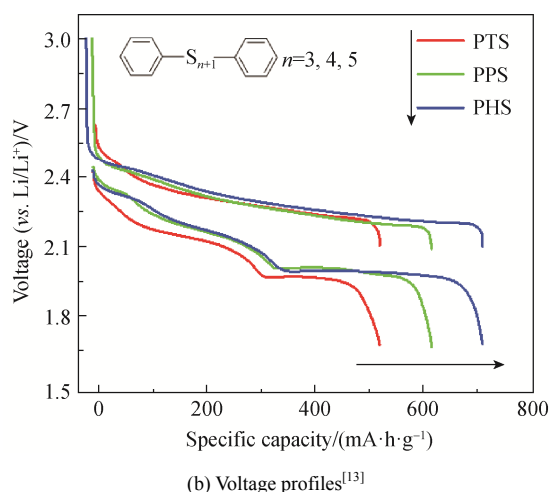
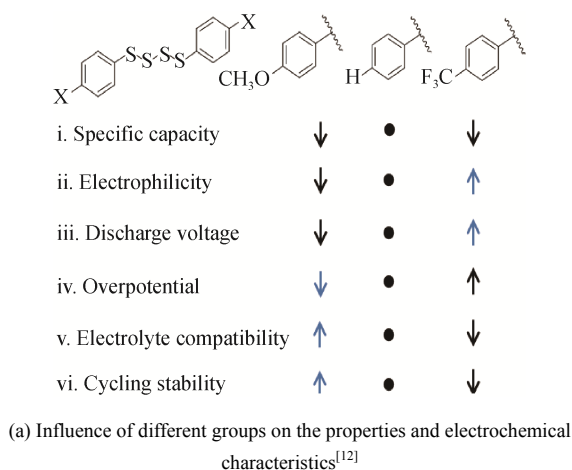


图 2 不同基团对 PTS 性质和电化学特性的影响以及 PTS、PPS 和 PHS 的电压曲线

Fig. 2 Influence of different groups on the properties and electrochemical characteristics of phenyl tetrasulfide (PTS) and voltage profiles of PTS, diphenyl pentasulfide (PPS) and diphenyl hexasulfide (PHS)

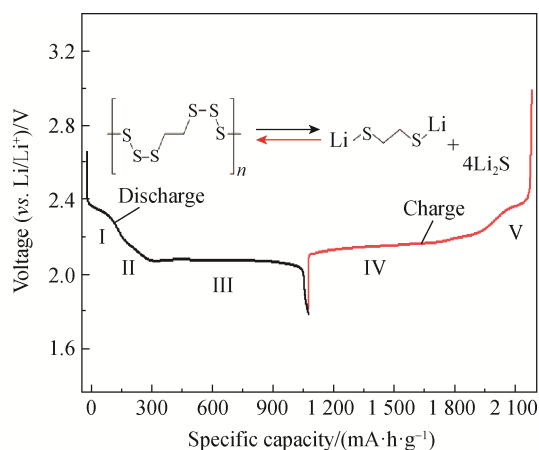
除了上述线性小分子有机多硫化物外, Li 等^[14]针对环状小分子多硫化物进行了相关研究。他们通过 1,3-苯二硫醇和单质硫的简单缩聚反应成功合成了以 2,3,4,6,7,8-六硫-1,5(1,3)二苯环辛烷(HDBCO)为主要产物的分子间环状多硫化物(ICPSs)。该材料在循环过程中经历了 $8e^-$ 转移而具有较高的初始容量, 在放电过程中会转化为 1,3-苯二硫酸锂(1,3-LBDT)和 Li_2S , 而 1,3-LBDT 会发生结构旋转, 直接导致材料在充电过程较为缓慢, 从而造成容量的快速衰减。即便如此, 该项研究也为小分子有机多硫化物的发展贡献了新思路, 值得科研人员进行深入的研究和探索。

2.2 聚多硫化物

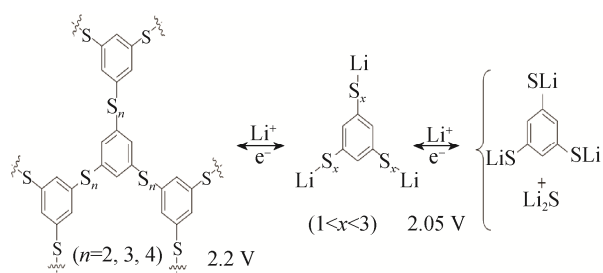
聚多硫化物是由多个 $S-S$ 键和有机小分子或聚合物组成的富硫材料, 因含有的较低 $S-S$ 键能 (265 kJ/mol) 可以提高硫与原子成链和成环的倾向性而极易合成。聚多硫化物通常具有优异的机械性能, 广泛应用于传统橡胶、密封胶和胶黏剂等行业。在锂硫电池的研究中, 聚多硫化物因具有动态的 $S-S$ 键、高硫含量 (50%~90%, 质量分数)、良好的氧化还原活性而备受关注。聚多硫化物作为正极材料时, 聚合物的碳链网络框架可以通过化学键合或物理吸附作用容纳约 20% 的电极体积膨胀, 聚合物与多硫化物间的相互吸引力可以阻止多硫化物在电解液中的溶解, 而聚多硫化物的高分散性也促进了材料的界面相互作用。这都促进了聚多硫化物电化学性能的进一步提升。

目前, 聚多硫化物主要可分为线型和交联型两种, 二者最常见的合成方法是通过硫醇类有机物与单质硫进行缩合反应。在反应过程中 $-SH$ 基团会失去电子生成 S 自由基, 而单质硫很容易与 $-SH$ 基团相连, 促使聚多硫化物主体中含有均匀分布的硫原子, 从而提高活性硫的负载量。该方法的另一个优势在于聚硫链的长度易于控制, 便于调节材料的电化学性能。例如, Bhargav 等^[15]通过 1,2-乙二硫醇与硫的缩合获得了聚乙烯六硫化物(PEHS), 含硫量高达 87%。如图 3a 所示, 该线型聚多硫化物在放电过程中 $S-S$ 键因键能较低而首先断开, 最终形成 1,2-乙二硫代酸锂 ($Li-SC_2H_4S-Li$) 和硫化二锂 (Li_2S), 同时具有 1217 mA·h/g 的高初始放电容量 ($C/20$)。随后, Bhargav 等^[16]和 Sang 等^[17]也采用了相同的方法, 先后选用 1,4-苯二硫醇和 4,4'-硫代双苯硫醇为原料合成了聚苯四硫化物(PPTS)和新型的线型聚多硫化物, 它们均表现出了优异的循环性能, 这主要归功

于硫醇盐的介导作用限制了多硫化锂的形成。最近, Sang 等^[18]又通过 1,3,5-苯三硫醇(BTT)与单质硫的缩合反应形成了超支化聚合物(BTTP), 它同时也是一种交联型聚多硫化物, 通过深入的表征分析证实了聚多硫化物中 S—S 键在充放电过程会发生断裂和复合, 其中, 3 种不同摩尔比的 BTTP 材料在 2.1 V 均出现在电压波动, 这是因为它们在放电过后均会生成 Li_2S 和 PhS_3Li_3 , 而部分 PhS_3Li_3 会溶解于电解液中所造成的(图 3b)。此外, 最为典型的交联型聚多硫化物是由 Preefer 等^[19]合成的交联二硫聚合物, 该结构最大限度地提高了材料的理论容量 ($609 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$), 而在实际循环过程中, 由于硫的利用率较低, 它只能提供约 $150 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ($\text{C}/10$) 的比容量。但不可否认的是, 该篇报道为后续交联型聚多硫化物的结构设计提供了新方向。



(a) First charge-discharge curve and reaction mechanism^[15]



(b) Oxidation-reduction reaction^[18]

图 3 PEHS 在 C/20 下的首次充放电曲线及反应机理和 BTTPs 的氧化还原反应

Fig. 3 First charge-discharge curve at C/20 rate and reaction mechanism of poly(ethylene hexasulfide) (PEHS) and oxidation-reduction reaction of 1,3,5-benzenetriethiol polymers (BTTP)

现如今, 最具吸引力的合成聚多硫化物方法是 Chung 等^[20]提出的逆硫化策略, 即硫在 $159\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上

形成的双自由基硫链与不饱和有机分子之间发生的共聚反应。它具有合成简单、原料可再生、成本低廉且有利于大规模生产的独特优势。该方法的提出主要源于单质硫的储量丰富, 其结构也会随温度的变化而发生改变。如图 4a 所示, 单质硫在室温主要以八元环(S_8)的形式存在, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右熔化形成具有 8~35 个硫原子的环, 在 $159\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上 S_8 单体开环聚合(ROP)生成具有双自由基链端的线性聚硫烷, 随后聚合成高分子量的聚合硫^[21]。聚硫代二异丙烯基苯[聚(S-r-DIB)]是逆硫化合成的首个研究成果^[22], 它具有超过当时所有聚合物材料的最高初始容量 ($1\,225 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 和容量保持能力, 在 500 次循环后依然可以保留 $635 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量 ($\text{C}/10$), 这主要归因于聚合物中的 DIB 有机单元可以作为“增塑剂”与多硫化物放电产物密切混合, 阻止它们的不可逆沉积。在之后的研究报道中, 出现了许多基于逆硫化方法合成的多种类型的聚多硫化物(表 1), 这些聚多硫化物中的有机单元与共聚物网络之间存在的共价键可以保证硫在共聚物基体中的均匀分布, 并对多硫化物起到限制作用, 因此它们都表现出了优异的电化学性能。逆硫化概念的最主要学术价值在于它实现了可再生有机硫化物在锂硫电池领域的应用。Shukla 等^[23]将来自农业废弃物的含有 Ca 单体的腰果酚苯并恶嗪与单质硫逆硫化形成了聚(S-r-Ca), 该共聚物具有约 98.5% 的高 Coulombic 效率。紧接着, Hoefling 等^[24]利用植物油的不饱和脂肪酸特性与硫进行了逆硫化反应, 制备了以亚麻籽油(LSO)、橄榄油(SFO)、葵花油(OO)等为原料的有机硫化物正极材料, 它们在循环过程中均展示了高的初始比容量和循环稳定性。随后, Wu 等^[25]通过单质硫与柠檬烯进行逆硫化得到了多硫化柠檬烯(SLP)材料。柠檬烯可以从桔子皮或柠檬皮中提取, 是一种价格低廉且含量丰富的可再生资源。SLP 材料在循环过程中可以抑制多硫化物的溶解和穿梭效应, 从而表现出了优异的储锂性能。图 4b 是他们得出的 SLP 充放电过程中可能的反应机理。SLP 在首次放电后会生成 R-SLi 和 Li_2S , 充电后则氧化成单斜硫和 R—SS—R 结构, 随后的反应为单斜硫和 R—SS—R 结构与 Li^+ 之间的可逆反应。上述这些共聚物的合成显著地满足了经济发展和生态保护的双重效果, 充分证实了利用可再生资源制备有机硫化物的科学性、创新性和可行性。

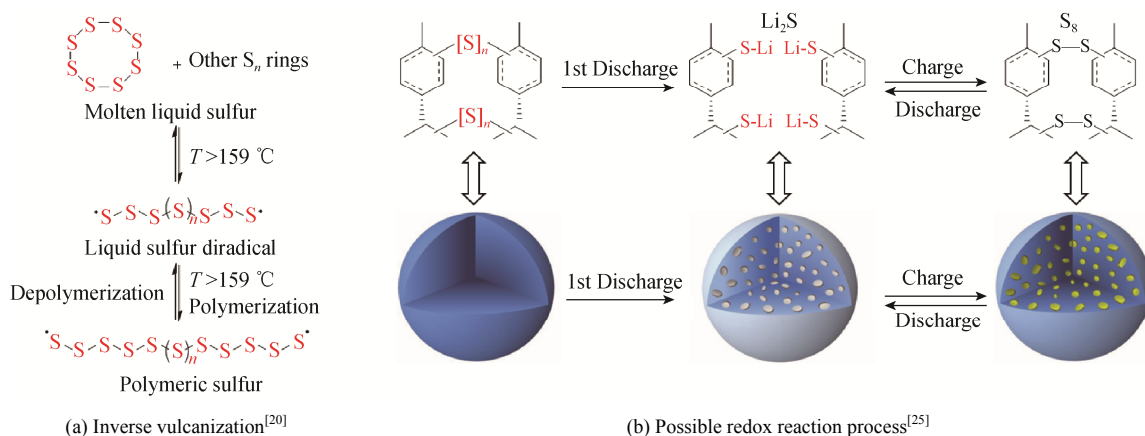


图 4 逆硫化的反应过程和 SLP 的可能氧化还原反应过程

Fig. 4 Reaction process of inverse vulcanization and possible redox reaction process of sulfur-limonene polysulfide (SLP)

表 1 通过逆硫化方式合成的典型聚多硫化物的电化学性能总结

Table 1 Summary of electrochemical performance of typical polysulfide synthesized by inverse vulcanization

Polysulfide name	Abbreviation	Initial capacity/ (mA·h·g ⁻¹) (Current rate/C)	Capacity retention/ (mA·h·g ⁻¹) (Number of cycles)	Rate capacity/ (mA·h·g ⁻¹) (Current rate/C)	Reference
Poly(sulfur-random-1,3-diisopropenylbenzene)	Poly(S-r-DIB)	1 225.0(0.10)	635(500)	>800(1)	[22]
Poly(sulfur-random-cardanol benzoxazine monomer (Ca))	Poly(S-r-Ca)	>1 100.0(0.12)	1 006(75)		[23]
Poly(sulfur-divinylbenzene)	Poly(S-DVB)	>950.0(0.25)	700(500)	400(1)	[26]
Poly(sulfur-diallyl sulfide)	Poly(S-DAS)	770.0(0.20)	>600(200)	405(1)	[27]
Poly(sulfur-myrcene)	Poly(S-Myr)	790.0(0.20)	>650(200)	390(1)	[27]
Sulfur-based vegetable oil composites	SVOCs	>880.0(0.10)	500(100)		[24]
Poly(sulfur-co-eugenol allyl ether)	Poly(S-co-EAE)	870.0(0.10)	557(100)		[28]
Copolymer of thiourea aldehyde resin	Cp(S-TAR)	969.0(0.20)	732(300)	535(5)	[29]
Sulfur-limonene polysulfide	SLP	956.0(0.50)	932(300)	510(5)	[25]
Poly(sulfur-tetra(allyloxy)-1,4-benzoquinone)	Poly(S-TABQ)	1 346.0(0.10)	1194(100)	833(10)	[30]
Poly(sulfur-co-1-vinyl-3-allylimidazoliumbromide)	Poly(S-co-DVIMBr)	701.0(1.00)	638(150)	540(2)	[31]
Poly(S-random-phenoxy)cyclotriphosphazene	Poly(S-r-p)p	768.0(0.50)	365(120)	205(2)	[32]
Poly(sulfur-styrene-peanut oil)	Poly(S-Sty-P)	1 008.4(0.20)	611.4(100)	387(5)	[33]
Poly(vanillin-benzoxazine-S-ionone)	Poly(Va-Bz-S-ionone)	1 040.0(0.20)	400(78)	240(5)	[34]
Poly(sulfur-random-squalene)	Poly(S-r-squalene)	>419.0(0.10)	341(400)		[35]

2.3 硫化聚合物

硫化聚合物一般是指单质硫在 200~400 °C 将聚合物硫化所形成的含硫聚合物。在该温度, 单质硫会转化为含有较少硫原子的链状自由基, 它们易与聚合物中的官能团发生反应, 从而达到硫化的目的。硫化聚合物的电化学特性与聚多硫化物相似, 也可以抑制多硫化物的产生和溶解、容纳材料的体积膨胀和提高活性硫的利用率。硫化聚合物的合成起源于 1999 年, Trofimov 等^[36]报道的聚二乙基硅氧烷(PDES)的硫化, 硫化后得到的硫化聚合物具有较高的导电性, 同时表现出了优异的循环稳定性。之后, 科研人员开始对聚碳炔、聚吡咯和聚苯胺等聚合物进行了硫化处理和硫化后的电化学性能研究, 虽然

它们都在一定程度上改善了锂硫电池的充放电性能, 但大多数硫化聚合物依然存在不可逆容量较大的问题, 这直接导致大量科研学者对该类材料失去了研究兴趣。

而硫化聚丙烯腈(SPAN)体系因具有循环稳定性高、放电比容量高、与碳酸酯类电解液的化学相容性好、Coulombic 效率高(接近 100%)和自放电率低(可至 0.8%)等优势而一直受到科研界的广泛青睐, 目前已成为锂硫电池研究中最广泛且最具前途的硫化聚合物。在 SPAN 的形成过程中, PAN 侧链被硫自由基脱氢形成类似聚乙炔的导电主链, 与此同时, 高极性的—CN 官能团在熔融状态下环化形成热稳定的杂环化合物, 最后硫自由基再嵌入其

中,从而获得目标产物。通过硫化的方式赋予了 PAN 非导电聚合物导电性,实现了“主链导电,侧链储能”的设计目标。2002 年, Wang 等^[37]首次将硫嵌入至 PAN 中形成了 SPAN, 该材料不仅具有较高的充放电容量,还表现出了出色的循环稳定性。随着科研人员对 SPAN 材料的不懈研究和表征技术的不断发展, Wang 等^[38]通过 $^{13}\text{C}/^7\text{Li}$ 固态核磁共振(ssNMR)和量子化学模拟相结合的方法明确了 SPAN 的分子结构和储锂机制(图 5a)。他们认为 SPAN 分子的 S—S 键会在首次循环中断裂而形成噻吩基,由于吡啶主链上噻吩基的电子离域形成共轭结构,该结构可以通过锂耦合在电子转移过程中容纳更多的锂离子和电子,并可逆地形成离子配位键。这种独特的氧化还原过程不会产生常见的多硫化锂中间产物,当然也就不存在穿梭效应,所以 SPAN 正极材料才能够表现出优异的锂储存能力和循环稳定性。随后, Weret 等^[39]通过高分辨率交叉极化/魔角自旋(CP-MAS)和固态核磁共振($^{13}\text{C}/^7\text{Li}/^{15}\text{N}$ ssNMR)等表征分析手段,发现 SPAN 中除含有 C—S 和 S—S 键外,还含有 N—S 和 N=C—S 键,具体的分子结构如图 5b 所示。因此,较高的初始放电比容量和电压极化

可能是 SPAN 在循环过程中的共价键的电化学裂解而产生的,而且共价键裂解后会生成具有推电子效应的 Li—C 和 Li—N 键,导致共轭结构电子密度的增加,进而有效地缓解了后续充放电过程的极化现象。最近, Perez 等^[40]又利用第一性原理计算方法对 SPAN 的锂化过程进行了更加深入的分析,得知硫在放电至 1.0 V 的过程中被还原,不存在多硫化锂的生成。当放电至 1.0 V 以下, C—Li 和 N—Li 的相互作用会提升主链的电化学活性,主要是 Li^+ 与边缘 C 和吡啶 N 之间的相互作用。此外,通过确定整个主链的 Li^+ 结合位点推测该放电过程中可能伴随不可逆 Li^+ 的嵌入,进而造成首次不可逆容量的损失。紧接着, Huang 等^[41]又结合了 DFT 计算对 SPAN 的分子结构和电化学行为提出了新见解。如图 5c 所示,他们提出 SPAN 中是含有吡啶/吡咯氮($\text{N}_{\text{PD}}/\text{N}_{\text{PL}}$)结构的结论,并且邻近 $\text{N}_{\text{PD}}/\text{N}_{\text{PL}}$ 的共存吸引 S_2 分子和促进 N—S 键的形成方面都起着至关重要的作用。由此可见, SPAN 的分子结构和电化学行为在近几年的研究中逐渐清晰,但还可能存在一些未知的特性需要科研人员的继续论证和分析。

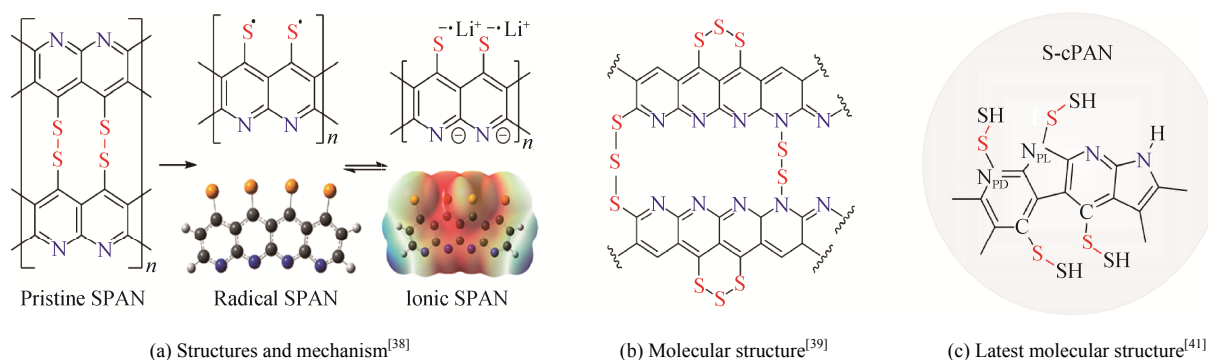


图 5 SPAN 的结构和机理及分子结构

Fig. 5 Structures and mechanism of sulfurized-poly(acrylonitrile) compound (SPAN)

3 调控有机硫化物结构的有效方法

经统计,关于锂硫电池中有机硫化物的研究报告在近几年呈现指数型增长,越来越多的科研工作者意识到有机硫化物所具有的学术价值与现实意义。虽然上述的小分子有机多硫化物、聚多硫化物和硫化聚合物都在一定程度上改善了锂硫电池的电化学性能,但它们依然存在反应动力学缓慢、活性硫载量较低和多硫化物的溶解等无法规避缺陷。而有机硫化物的结构对锂硫电池的电化学性能起着决定性作用。因此,为克服这些缺陷,研究人员基于有机硫化物结构对材料比容量、工作电位、循环稳

定性、倍率性能和扩散系数的影响开发了许多调控有机硫化物结构的有效方法,从而进一步优化了有机硫化物的电化学性能。

3.1 引入官能团

有机硫化物的结构调控主要是依赖于官能团的改变,不同的官能团会赋予其不同的物理化学性质,所以引入官能团成为了有效改善有机硫化物储锂性能的首选策略。就引入吸/推电子基团而言,它们会对有机硫化物的电化学性能产生特定的影响。当引入吸(推)电子基团时,会降低(提高)最低未占据分子轨道(LUMO)能量和电子云密度,造成材料首次放电电压的上升(下降),从而展现出较好

(弱)的循环性能, 这充分展示了有机硫化物的分子级别的弹性设计优势。因此, 在有机硫化物中引入吸电子基团(卤素原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ph}$ 等)可以达到提高电池性能的目的, 这在小分子有机多硫化物的研究中得到了很好的体现(图 2a, $\text{CH}_3\text{O}-\text{PTS}$ 、 PTS 和 CF_3-PTS)^[12]。除此之外, Wang 等^[42]对具有相似结构的邻位-N (2,2'-DpyDS)、对位-N(4,4'-DpyDS)和邻位-NO (DpyDSDO)二吡啶二硫化物进行了电化学性能对比。通过图 6 汇总的循环测试结果可见, 3 种材料得益于引入基团的吸电子诱导效应, 均表现出了比 DPDS 更高的放电电压和更加出色的循环性能。同时得到了规律性的结论, 即有机硫化物的放电电压与引入基团的吸电子效应强度呈正相关, 引入官能团至不同的位置会改变其放电产物的结构, 从而延长有机硫化物的循环寿命。由此可见, 在有机硫化物中引入官能团时不光要选择合适的吸电子基团, 还需要考虑连接位点对储锂过程的影响, 以期达到优化性能的最佳效果。

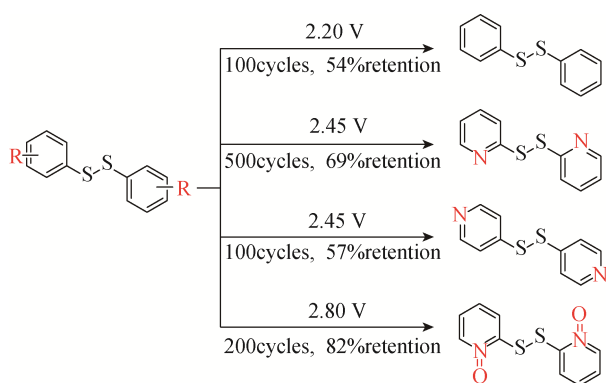


图 6 DPDS、2,2'-DpyDS、4,4'-DpyDS 和 DpyDSDO 的电化学性能汇总^[40]

Fig. 6 Electrochemical behavior summary of DPDS, 2,2'-DpyDS, 4,4'-DpyDS, and DpyDSDO^[40]

3.2 杂原子掺杂

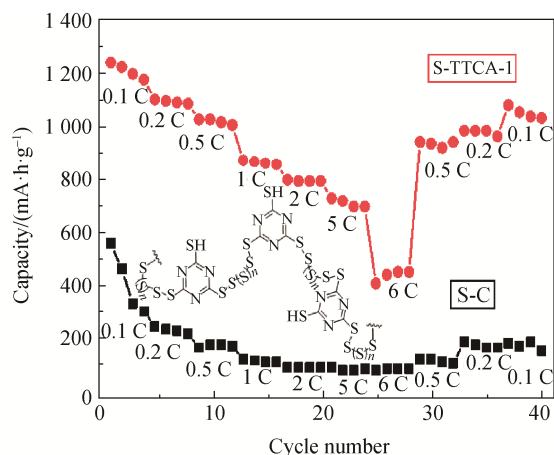
由于杂原子含有的孤对电子易与碳原子结合形成共轭结构, 该结构可以提高 LUMO 的离域程度, 增强离子和电子迁移率, 故杂原子掺杂广泛应用于在电极材料的结构设计中, 而它在有机硫化物中也是一种高效简便的改性方法, 其中, 目前最为常见的杂原子掺杂是 N 原子掺杂, 这是由于含 N 有机硫化物在循环过程中可以基于 Lewis 酸碱相互作用增强对多硫化锂的化学吸附能力, 进而提高材料的循环稳定性和长循环性。例如, Kim 等^[43]以多孔的三聚氰尿酸晶体(TTCA)为软模板合成的三维互连的有机硫化

物, Bhargav 等^[44]研究的四硫化双五亚甲基秋兰姆(PMTT)商业化材料, 都因 N 原子的存在抑制了多硫化物的溶解而具有优异的循环性能(图 7a 和图 7b)。基于上部分所说的二吡啶二硫化物^[42], Wang 等^[45]又对双吡啶多硫化物的充放电行为进行了深入研究, 2 项工作结合后充分阐明了含有邻位吡啶-N 杂环的有机硫化物中的 N 原子作用机制。如图 7c 的静电势云图, 蓝色区域是亲电攻击最有利的区域, 在放电过程中, 亲电攻击主要发生在 N 和 S 原子附近, 吡啶-N 的强静电吸引力会使 Li^+ 在 N 原子和 S 原子之间进行配位, 形成致密的 N—Li—S 动态网络结构, 该结构会大大降低中间产物的溶解性, 从而提升材料的储锂性能。同时, 这与最近提出的 SPAN 的反应机制相匹配^[40]。然而, 其它位点的吡啶-N 掺杂并不会发生相同的电化学反应, 所以杂原子掺杂位点的选择也尤为重要。除了 N 掺杂的有机硫化物, 最近 Ma 等^[46]报道了一种 I 原子掺杂的 SPAN 新材料, 在 2C 依然具有 $1267 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高初始放电比容量, 循环 1 000 次后容量保持率依然高达 85%, 同时具有优异的倍率性能(图 7d)。之后通过密度泛函理论计算和其它电化学表征测试证实了 I 掺杂可以提高 Li^+ 和电子的转移速率, 实现反应动力学和电化学性能的提升。所以, 杂原子掺杂具有广泛的适用性和较大的影响作用, 亟需我们进一步的开发研究。

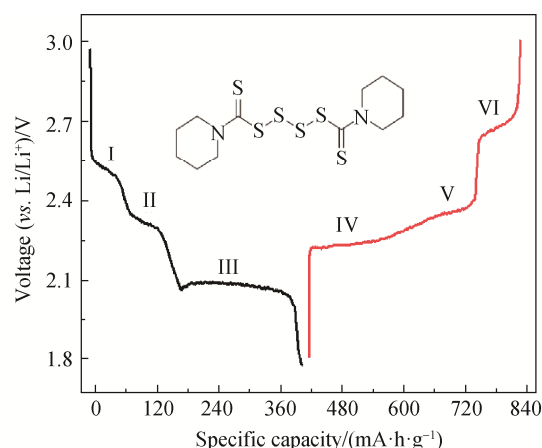
此外, 添加硒原子也是最为常见的杂原子掺杂方式。硒的原子结构和化学性质与同族元素硫相似, 但相比之下, 硒具有更好的导电性($1 \times 10^{-3} \text{ S/m}$)和体积能量密度($3253 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^3$), 并且硒易被氧化具有更好的氧化还原动力学^[47]。基于这些特性, 研究人员在有机硫化物中添加了少量的硒原子发现, 含硒有机硫化物具有较高的熵和较低的 Gibbs 自由能, 可以提高反应动力学, 从而抑制穿梭效应、提高氧化还原动力学和活性材料的利用率, 最终可以达到提升有机硫化物放电电压和循环稳定性的目的。因此, 添加硒原子已成为提高有机硫化物储锂能力的重要策略。Chen 等^[48]制备的含有硒原子的 SPAN 材料(Se_xSPAN)表现出了 $1300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高初始可逆容量、84%的高活性材料利用率和优异的倍率性能, 在 0.4 A/g 循环 800 次的过程中, 每次循环衰减率仅为 0.029%。如图 8a 所示, Se_xSPAN 惊人的循环性能要归功于硒的强反应动力学可以抑制多硫化物的生成, 同时促使材料与醚基电解液相容的反应特性。在此之前, 研究人员也结合多种表征手段在含硒的有机硫化物研究中充分证实了硒原子的

作用机制和反应特性。例如, Zhou 等^[49]通过 DFT 计算和原位紫外(UV/vis)对硒掺杂的聚二烯丙基四硫化物(PDATtSSe)进行了分析测试, 得出硒原子的存在可以完全阻止长链多硫化物的生成, 同时放电产物 Li_2Se 的高活性也会使活性物质损失降低, 所以 PDATtSSe 循环过后在锂负极上的枝晶极少(图 8b 和图 8c), 在 7.0 mg/cm^2 的高质量负载下依然具有优异的循环性能。另外, 需要注意的是硒原子在有机硫化物中的添加含量会在影响其电化学性能的改善

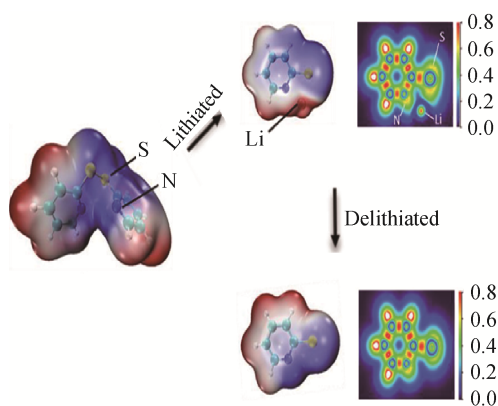
程度, 由于混合物的性质是由二者的电导率、键能、硫含量和组成形态等共同影响所致, 故至今尚未曾发现添加硒含量的规律性特征。如 Gomez 等^[50]通过逆硫化的方式制备了一系列不同硒含量的 S-Se-DIB 共聚物, 其中 5% 掺杂量的 S-Se-DIB 共聚物的倍率性能相对最为优异, 过多或过少的硒含量都不会达到最佳的改性效果, 这说明硒原子的添加量是有上限限制的, 但是其他的聚合物体系还未测试, 故需要科研人员进一步研究和探索。



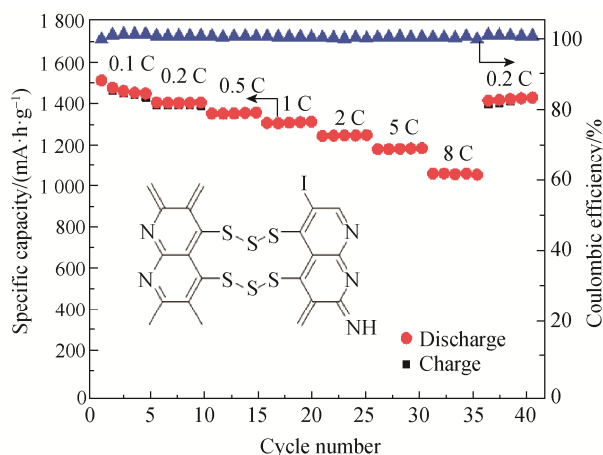
(a) Rate performance of the Li/S-TTCA-1 cell, compared with that of the Li/S-C cell^[43]



(b) First charge-discharge curve at C/5 rate of PMTT-CNT cathode^[44]



(c) Electrostatic potential and electron localization function analysis of Py_2S_x in the lithiation and delithiation processes^[45]



(d) Rate performance of I-SPAN^[46]

S-TTCA is S-trithiocyanuric acid; PMTT is dipentamethylene thiuram tetrasulfide; CNT is carbon nanotube; Py_2S_x is dipyrindyl polysulfides ($3 \leq x \leq 8$); I-S@pPAN is iodine-doped sulfurized polyacrylonitrile.

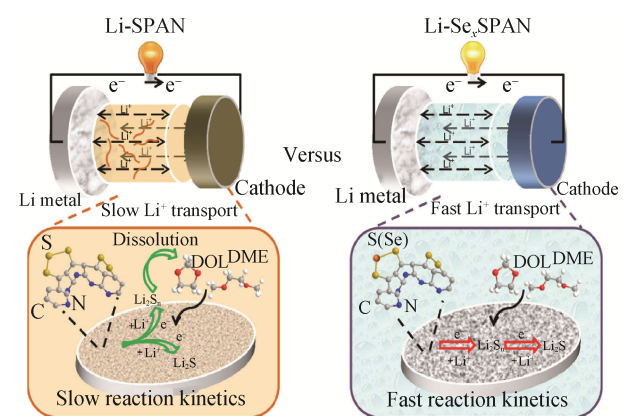
图 7 N 原子或 I 原子掺杂有机硫化物
Fig. 7 N or I atoms doped organic sulfides

3.3 与碳材料结合

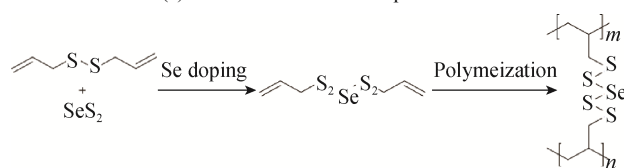
有机硫化物的较低电导率和较差结构稳定性一直是其作为电极材料的致命问题。众所周知, 碳材料在无机电极材料中可以加速离子/电子传输、增加电子密度及最终提高倍率性能。那么, 当有机硫化

物与碳材料结合时, 同样也可以产生许多积极影响, 最明显的是在循环过程中碳复合材料可以对多硫化物的溶解和扩散起到物理和化学的协同限制作用, 从而实现良好的循环性能。现有的成功案例包括 S-SeS₂-DIB 共聚物与多孔纳米碳(KB600)的结合产

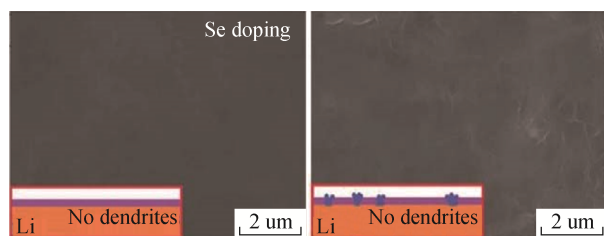
物、三硫氰酸(TTCA)与氧化石墨烯(rGO)逆硫化形成的共聚物、聚(S-r-DIB)和洋葱状碳材料的复合材料等, 它们都表现出了比对应的裸有机硫化物更加优异的储锂性能。研究最为广泛的功能化碳材料是碳纳米管(CNT), 因为它不仅可以提高离子/电子电导率和抑制多硫化物溶解, 还可以在电极材料中同时充当集流体和导电剂使用, 避免许多界面相互作用和相容性问题, 从而进一步提高电池的循环性能。



(a) Electrochemical reaction process^[48]



(b) Synthesis process^[49]



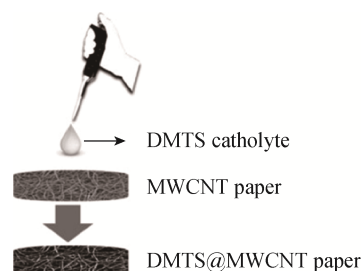
(c) SEM images^[49]

图 8 Li-Se_xSPAN 和 Li-SPAN 的电化学反应过程示意图和 PDATSSe 的合成图以及 PDATSSe 与 PDAPtS 在 600 mA/g 循环 100 次后的锂负极表面的 SEM 照片

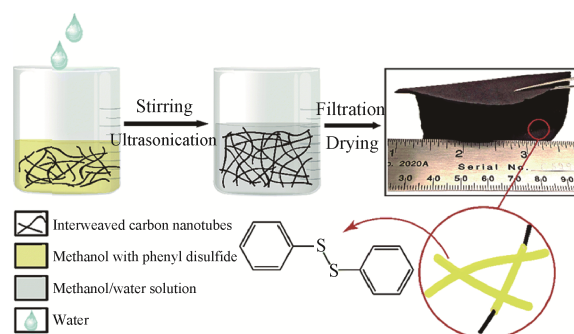
Fig. 8 Schematic diagram of the electrochemical reaction process of Li-Se_x and Li-SPAN and synthesis image of PDATSSe and SEM images of the lithium anode surface of PDATSSe and PDAPtS at a current density of 600 mA/g after 100 cycles

在 2016 年首次出现了将有机硫化物与无黏合剂、自支撑多壁碳纳米管(MWCNT)纸结合的研究(图 9a)^[10], MWCNT 对多硫化物的溶解限制起了重要作用, 大大提高了活性材料的利用率和长循环寿命。随后, Bhargav 等^[51]提出了一种相萃取技术将 DPDS 包覆到核鞘结构的 CNT 中(图 9b), 其在

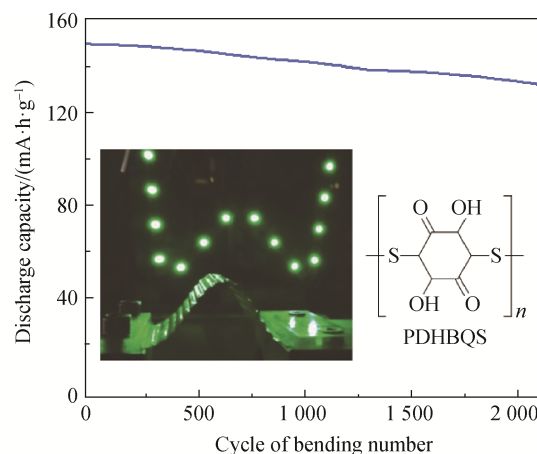
19 mg/cm² 的高质量负载下依然具有优异的循环性能。此外, CNT 材料不仅可以提升有机硫化物的电化学性能, 还可以推动柔性器件的发展, 如图 9c 中聚 2,5-二羟基-1,4-苯并醌基硫化物(PDHBQS)与单壁纳米管(SWCNT)的复合材料在 2 000 次弯曲循环后依然保持了 88% 的初始放电容量^[52]。因此, 具有柔性特性的功能化碳材料不仅在提高有机硫化物电化学性能上表现出色, 也可以提高电极整体的机械柔韧性, 具有非常广阔的开发空间和应用可能性。



(a) Addition of DMTS into MWCNT paper current collector^[10]



(b) "Phase-extraction" method of DPDS@CNT cathode preparation^[51]



(c) Discharge capacity and images of full flexible battery and molecular structure of PDHBQS^[52]

DMTS is dimethyltrisulfide; MWCNT is multi-walled CNT; DPDS is phenyl disulfide; PDHBQS is poly(2,5-dihydroxyl-1,4-benzoquinonyl sulfide).

图 9 有机硫化物与碳材料结合

Fig. 9 Combination of organic sulfide and carbon material

3.4 改进制造工艺

基于有机硫化物的溶液或柔性特性和制造工艺的不断发展,有机硫化物的合成不再局限于化学反应,还可以结合制造工艺的物理加工制备出不同结构的有机硫化物,如静电纺丝、喷墨打印和 3D 打印等,从而进一步提升有机硫化物的储锂能力^[53]。如,Shen 等^[54]通过 3D 打印技术开发了一种具有周期性微晶格的 3D 硫共聚物-石墨烯结构材料(3DP-pSG),该印刷油墨由单质硫、DIB 和氧化石墨烯组成,不仅具有高表观黏度,还表现出了剪切变稀行为,完全符合 3D 打印的制造要求。虽然 3DP-pSG 材料的容量与最初的聚(S-r-DIB)^[22]相比并不占优势,但其循环稳定性得到了明显改善,这充分说明 3D 打印技术在优化有机硫化物储锂性能上具有可行性。之后,Wang 等^[55]将静电纺丝技术和热处理相结合制备了具有柔性和独立性的 SPAN/CNT 纳米纤维电极材料,该网络结构不仅可以提高电荷转移速率,还能够缓解体积膨胀。因此,SPAN/CNT 材料在 800 mA/g 循环 800 次后依然具有高达 1 180 mA·h/g 的可逆容量,Coulombic 效率接近 100%,这为静电纺丝技术在有机硫化物正极材料上的应用奠定了坚实的理论基础。综合来看,制造工艺技术的改进具有较强的前瞻性和巨大潜力,但目前制造工艺发展并不成熟,还需要进一步的探索。

4 有机硫化物的机遇与挑战

目前,商业化锂离子电池性能的提升已经接近其理论极限,锂硫电池因具有低成本和高能量密度的优势极有可能成为下一代商业化储能体系。那么,锂硫电池达到商业化的关键指标^[56]包括:1) 单侧面积硫负载 $>5 \text{ mg/cm}^2$; 2) 正极中硫含量 $>75\%$ (质量分数); 3) 硫利用率 $>70\%$ (或容量 $>900 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,基于整个正极的重量)。如若达到上述的指标要求,则需要解决锂硫电池中存在的特征问题,包括多硫化物溶解、穿梭效应、界面副反应和电解质的持续消耗等。与传统的硫正极相比,有机硫化物具有对电解质的依赖度较低、循环过程中体积变化较小(30%~40%)、通过调节有机基团可以提高放电电压、抑制中间产物在电解质中的溶解度、降低穿梭效应等优势。对解决锂硫电池的固有缺陷,加速锂硫电池的商业化进程而言,有机硫化物的这些特有优势可以发挥重要的推动作用。

目前,有机硫化物在锂硫电池中的基础研究已

经在学术界掀起了一股新浪潮,其主要的研究内容是解决有机硫化物存在的理论容量低、结构不稳定和反应动力学缓慢等问题,同时明确有机硫化物的电化学反应行为和 S—S 键、S—C 键的断裂机理,这也是有机硫化物面临巨大的挑战。具体而言(图 10),小分子有机多硫化物虽然可以通过硫链的增加和官能团的改变提高材料的循环容量,但依然存在放电中间产物易溶解和反应动力学缓慢等问题;聚多硫化物虽然可以利用聚合物的共轭效应提高材料的电导率,但依然存在硫链长度不可控导致放电中间产物的溶解、导电主链的硫含量较低、高硫含量与高电导率无法平衡的问题;硫化聚合物虽然可以凭借与电解质良好的相容性而提高材料的循环稳定性,但依然存在硫含量低、电压滞后高、极化现象严重和循环寿命有限等问题。即使通过引入官能团、杂原子掺杂、与碳材料结合和改进制造工艺等策略调控了有机硫化物的结构,从而进一步改善了有机硫化物的电化学性能,但依然无法完全解决其存在的缺陷问题。同时,在有机硫化物的储锂机制研究中,有机硫化物的结构演变过程、C—S 与 S—S 键的断裂与复合顺序、吸附多硫化物机制、反应界面与倍率性能关系、电化学反应路线和具体影响因素并未得到深入的挖掘和清晰的认识。因此,当下有机硫化物的研究还处于初级阶段,有机硫化物的结构、种类、改性方法、储锂机制和表征手段等都亟待科研人员的研究探索和开发利用。

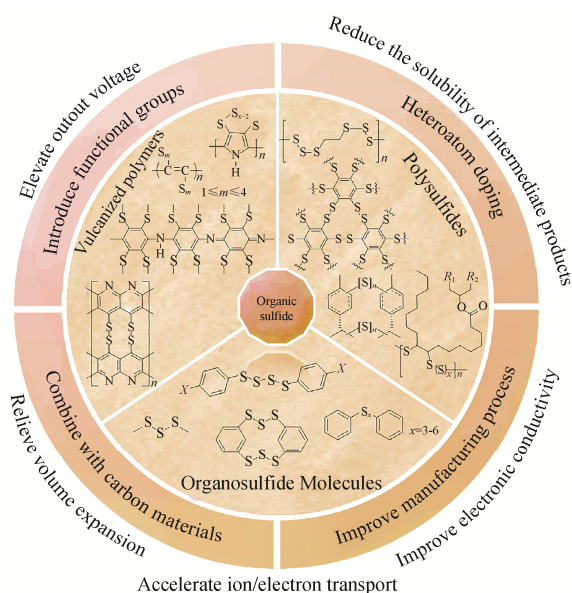


图 10 锂硫电池中有机硫化物的研究进展及优化策略
Fig. 10 Research progress and optimization strategies of organic sulfides in lithium-sulfur batteries

5 结论与展望

随着锂硫电池的不断发展和无机材料锂硫电池的类型日趋丰富,但其循环稳定性依旧没有得到根本改善,无法避免穿梭效应和多硫化物的溶解等问题。而有机硫化物凭借结构可调、可持续性和低成本等优点成为了一种极具发展前景的正极材料。近几年,对于有机硫化物的研究取得了诸多突破性进展,包括小分子多硫化物、聚多硫化物和硫化聚合物的等材料的开发、合成方法和工作原理的深入研究、结构改性方法的不断研发等,大大推动了锂硫电池的商业化进程。但目前的有机硫化物还不足以完全解决其存在的容量衰减、电导率低、放电中间产物溶解等固有缺陷。基于此,未来有机硫化物的发展方向应该从以下方面出发:

1) 解决当前有机硫化物存在的问题。现有的有机硫化物面临的问题显而易见。首先,部分有机硫化物中硫链的长度不可控,长硫链生成的高阶多硫化物会发生溶解而无法完全抑制。其次,一些有机硫化物的含硫量相对较低,机械加工性较差。第3,难以平衡有机硫化物的高含硫量和高导电性。最后,一些有机硫化物的储锂机制与现有机制相矛盾。鉴于此,研究人员在不断完善现有的优化有机硫化物电化学性能方法的同时,试图控制有机硫化物的形态与结构,以提高硫利用率、电极稳定性和电化学反应速率,进一步研究和解决上述问题。另外,可以通过参考其他电极体系的优化手段,如材料剥离、聚合和纳米尺寸处理等,以期达到优化有机硫化物储锂性能的目的。

2) 开发新型的有机硫化物及相关试剂。首先,有机硫化物在自然界中的种类繁多。其次,通过对其它不饱和有机物进行硫化或逆硫化还可以获得多种类型的有机硫化物,如若再进行结构改性和表面修饰,那么有机硫化物的数量会极其庞大。因此,目前作为锂硫电池正极材料研究的有机硫化物仅为当中的极少一部分,大量的有机硫化物亟待科研工作者的系统性开发利用。另外,电解液、黏结剂和导电剂作为电池组装中不可缺少的一部分,可以直接提高电池的硫含量和导电性,因此开发新型的相关试剂也尤为重要。

3) 结合先进的表征技术和理论计算。只有全面了解有机硫化物的电化学行为,才能对其进行针对性的结构设计和性能优化,而常规的表征技术并不能提供材料在整个氧化还原过程中的结构演变信

息。因此,在研究中迫切需要先进的表征技术和理论计算的结合,根据理论和实验结果了解有机硫化物的储锂机理,为制备高性能电池提供依据。目前出现的先进表征技术包括原位 Raman、原位红外、原位扫描电子显微镜/透射电子显微镜、原位同步辐射测试等。

4) 发展固态有机硫电池。为了解决多硫化物的溶解问题和穿梭效应,发展固态有机硫化物锂硫电池是极具前景。一方面,在固态锂硫电池中,固态电解质,如:石榴石型($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、钙钛矿型($\text{Li}_{1.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$)、硫化物类($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MS}_x$)、薄膜型(LiPON)、硼酸盐和磷酸盐等,具有较高的离子电导率($10^{-3}\sim 10^{-8}\text{ S/cm}$)和稳定的电化学性质,可以在很大程度上避免多硫化物的溶解和穿梭效应在固态电解质中发生,同时具有安全性高、能量密度高、封装简单、工作温度范围宽等优点。因此,发展固态锂硫电池是极具前景且非常有必要的。但目前,由于有机硫化物特殊的结构特征,科研人员尚未对此开展大量的固态有机硫电池的相关研究。另外,有机硫化物的柔性特征还可以有效地缓解固态锂硫电池中存在的固体界面接触问题和体积变化等问题,但其与固态电解质混合的有机硫化物电极的导电性、离子迁移率、结构稳定性、有机与无机材料接触界面等方面的问题还需要进一步探究。

参考文献:

- [1] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256-271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 256-271.
- [2] 高靖宇, 王功瑞, 李杰, 等. 多价离子电池的研究现状与展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1278-1295.
GAO Jingyu, WANG Gongrui, LI Jie, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1278-1295.
- [3] 关尚生, 焦清, 薛白. 全固态电池用硫系玻璃电解质材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1585-1599.
GUAN Shangsheng, JIAO Qing, XUE Bai, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(8): 1585-1599.
- [4] DANUTA H, JULIUSZ U. Electric dry cells and storage batteries[P]. US Patent, 3043896. 1962-10-07.
- [5] LI G, WANG S, ZHANG Y, et al. Revisiting the role of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(22): e1705590.
- [6] JI X, LEE K T, NAZAR L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nat Mater, 2009, 8(6): 500-506.
- [7] XU D, LIANG M, QI S, et al. The progress and prospect of tunable organic molecules for organic lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 47-80.

- [8] VISCO S J, DEJONGHE L C. Ionic conductivity of organosulfur melts for advanced storage electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 1987, 135(12): 2905–2909.
- [9] NAOI K, KAWASE K I, INOUE Y. A new energy storage material: Organosulfur compounds based on multiple sulfur–sulfur bonds[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(6): L170–L172.
- [10] WU M, CUI Y, BHARGAV A, et al. Organotrissulfide: A high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(34): 10027–10031.
- [11] WU M, BHARGAV A, CUI Y, et al. Highly reversible diphenyl trisulfide catholyte for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(6): 1221–1226.
- [12] GUO W, WAWRZYNIAKOWSKI Z D, CERDA M M, et al. Bis(aryl) tetrasulfides as cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Chem-Eur J*, 2017, 23(67): 16941–16947.
- [13] BHARGAV A, BELL M E, KARTY J, et al. A class of organopolysulfides as liquid cathode materials for high-energy-density lithium batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(25): 21084–21090.
- [14] LI F, SI Y, LI Z, et al. Intermolecular cyclic polysulfides as cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(1): 87–90.
- [15] BHARGAV A, CHANG C-H, FU Y, et al. Rationally designed high-sulfur-content polymeric cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(6): 6136–6142.
- [16] BHARGAV A, BELL M, CUI Y, et al. Polyphenylene tetrasulfide as an inherently flexible cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(11): 5859–5864.
- [17] SANG P, SI Y, FU Y. Polyphenyl polysulfide: a new polymer cathode material for Li–S batteries[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(33): 4857–4860.
- [18] SANG P, SONG J, GUO W, et al. Hyperbranched organosulfur polymer cathode materials for Li–S battery[J]. *Chem Eng J*, 2021, 415(7179): 129043.
- [19] PREEFER M B, OSCHMANN B, HAWKER C J, et al. High sulfur content material with stable cycling in lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(47): 15118–15122.
- [20] CHUNG W J, GRIEBEL J J, KIM E T, et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials[J]. *Nat Chem*, 2013, 5(6): 518–524.
- [21] CHALKER J M, WORTHINGTON M J H, LUNDQUIST N A, et al. Synthesis and applications of polymers made by inverse vulcanization[J]. *Top Curr Chem*, 2019, 377(3): 16.
- [22] SIMMONDS A G, GRIEBEL J J, PARK J, et al. Inverse vulcanization of elemental sulfur to prepare polymeric electrode materials for Li–S batteries[J]. *ACS Macro Lett*, 2014, 3(3): 229–232.
- [23] SHUKLA S, GHOSH A, ROY P K, et al. Cardanol benzoxazines–A sustainable linker for elemental sulphur based copolymers *via* inverse vulcanisation[J]. *Polymer*, 2016, 99, 349–357.
- [24] HOEFLING A, LEE Y J, THEATO P. Sulfur-based polymer composites from vegetable oils and elemental sulfur: A sustainable active material for Li–S batteries[J]. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(1): 1600303.
- [25] WU F, CHEN S, SROT V, et al. A sulfur–limonene-based electrode for lithium–sulfur batteries: high-performance by self-protection[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(13): 1706643.
- [26] TROFIMOV B A, SKOTHEIM T A, ANDRIYANKOVA L V, et al. Sulfurization of polymers[J]. *Russ Chem B+*, 1999, 48(3): 462–466.
- [27] GOMEZ I, MECERREYES D, BLAZQUEZ J A, et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *J Power Sources*, 2016, 329, 72–78.
- [28] GOMEZ I, LEONET O, BLAZQUEZ J A, et al. Inverse vulcanization of sulfur using natural dienes as sustainable materials for lithium-sulfur batteries[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(24): 3419–3425.
- [29] HOEFLING A, NGUYEN D T, LEE Y J, et al. A sulfur–eugenol allyl ether copolymer: A material synthesized *via* inverse vulcanization from renewable resources and its application in Li–S batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2017, 1(9): 1818–1822.
- [30] ZENG S, LI L, YU J, et al. Highly crosslinked organosulfur copolymer nanosheets with abundant mesopores as cathode materials for efficient lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 263, 53–59.
- [31] KANG H, KIM H, PARK M J. Sulfur-rich polymers with functional linkers for high-capacity and fast-charging lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(32): 1802423.
- [32] LIU X, LU Y, ZENG Q, et al. Trapping of polysulfides with sulfur-rich poly ionic liquid cathode materials for ultralong-life lithium-sulfur batteries[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(4): 715–723.
- [33] YEŞİLOT S, KÜÇÜKKÖYLÜ S, DEMİR E, et al. Phosphazene based star-branched polymeric cathode materials *via* inverse vulcanization of sulfur for lithium–sulfur batteries[J]. *Polym Chem-UK*, 2020, 11(25): 4124–4132.
- [34] WANG J, ZHANG S. A novel sulfur-based terpolymer cathode material for lithium–sulfur battery[J]. *Energy Technol-GER*, 2020, 8(5): 2000057.
- [35] BAYRAM O, KISKAN B, DEMİR E, et al. Advanced thermosets from sulfur and renewable benzoxazine and ionones *via* inverse vulcanization[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(24): 9145–9155.
- [36] TROFIMOV B A, SKOTHEIM T A, ANDRIYANKOVA L V, et al. Sulfurization of polymers[J]. *Russ Chem Bull*, 1999, 48(3): 462–466.
- [37] WANG J, YANG J, XIE J, et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(13/14): 963–965.
- [38] WANG W, CAO Z, ELIA G A, et al. Recognizing the mechanism of sulfurized polyacrylonitrile cathode materials for Li–S batteries and beyond in Al–S batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(12): 2899–2907.
- [39] WERET M A, JEFFREY KUO C-F, ZEZEKE T S, et al. Mechanistic understanding of the sulfurized-poly(acrylonitrile) cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 26, 483–493.
- [40] PEREZ BELTRAN S, BALBUENA P B. Sulfurized polyacrylonitrile for high-performance lithium-sulfur batteries: in-depth computational approach revealing multiple sulfur's reduction pathways and hidden Li⁺ storage mechanisms for extra discharge capacity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(1): 491–502.
- [41] HUANG C J, LIN K Y, HSIEH Y C, et al. New insights into the N–S bond formation of a sulfurized-polyacrylonitrile cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(12): 14230–14238.
- [42] WANG D-Y, SI Y, LI J, et al. Tuning the electrochemical behavior of organodisulfides in rechargeable lithium batteries using N-containing heterocycles[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(13): 7423–7429.
- [43] KIM H, LEE J, AHN H, et al. Synthesis of three-dimensionally interconnected sulfur-rich polymers for cathode materials of high-rate

- lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6, 7278.
- [44] BHARGAV A, MA Y, SHASHIKALA K, et al. The unique chemistry of thiuram polysulfides enables energy dense lithium batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(47): 25005–25013.
- [45] WANG D Y, SI Y, GUO W, et al. Long cycle life organic polysulfide catholyte for rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Sci*, 2019, 7(4): 1902646.
- [46] MA S, ZHANG Z, WANG Y, et al. Iodine-doped sulfurized polyacrylonitrile with enhanced electrochemical performance for lithium sulfur batteries in carbonate electrolyte[J]. *Chem Eng J*, 2021, 418: 129410.
- [47] ABOUIMRANE A, DAMBOURNET D, CHAPMAN K W, et al. A new class of lithium and sodium rechargeable batteries based on selenium and selenium-sulfur as a positive electrode[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(10): 4505–4508.
- [48] CHEN X, PENG L, WANG L, et al. Ether-compatible sulfurized polyacrylonitrile cathode with excellent performance enabled by fast kinetics via selenium doping[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1021.
- [49] ZHOU J, QIAN T, XU N, et al. Selenium-doped cathodes for lithium-organosulfur batteries with greatly improved volumetric capacity and coulombic efficiency[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(33): 1701294.
- [50] GOMEZ I, MANTIONE D, LEONET O, et al. Hybrid sulfur–selenium Co-polymers as cathodic materials for lithium batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(2): 260–265.
- [51] BHARGAV A, PATIL S V, FU Y. A phenyl disulfide@CNT composite cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2017, 1(5): 1007–1012.
- [52] AMIN K, MENG Q, AHMAD A, et al. A carbonyl compound-based flexible cathode with superior rate performance and cyclic stability for flexible lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(4): 1703868.
- [53] 龚志远, 朱中琪, 黎子永, 等. 喷墨打印技术制造新能源器件研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 855–866.
- GONG Zhiyuan, ZHU Zhongqi, LI Ziyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 855–866.
- [54] SHEN K, MEI H, LI B, et al. 3D printing sulfur copolymer-graphene architectures for Li-S batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(4): 1701527.
- [55] WANG X, QIAN Y, WANG L, et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium–sulfur batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(39): 1902929.
- [56] LIU T, HU H, DING X, et al. 12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020)[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 346–366.