[Recommendation]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201812001

www.whxb.pku.edu.cn

锂硒电池正极材料设计

庄林

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

Design of Cathode Materials for Lithium-Selenium Batteries

ZHUANG Lin

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Email: lzhuang@whu.edu.cn.

Published online: December 4, 2018.

随着移动电子设备和新能源汽车的飞速发展,可充电技术越来越受到重视。而目前应用最为广泛的锂离子电池,其能量密度仍然较低($\sim 200 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),且安全性较差。开发新型电池体系及电极材料越来越受到关注。

锂硒电池作为一种高体积能量密度的新型电池体系,成为近年来研究的热点。锂硒电池具有高达 $3253 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 理论体积比容量¹,并且硒($1 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)的电子电导率远高于硫($5 \times 10^{-28} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。锂硒电池在体积受限的领域(如手机、电动汽车等)中具有潜在应用价值。

虽然锂硒电池有较高的体积能量密度,但其循环寿命和目前商业化的锂离子电池相比还相差甚远。这主要是由于锂硒电池在充放电循环过程中存在着类似锂硫电池的穿梭效应²,即在充放电过程中,溶解在电解液中的高聚硒化物会穿过隔膜扩散到锂负极,与金属锂发生副反应。这种穿梭效应导致了锂硒电池较快的容量衰减,较差的循环性能和较低的库仑效率³。如何设计锂硒电池正极材料来抑制这种穿梭效应是该领域的研究热点。

此外,锂硒电池对于不同的电解液表现出不同的反应机理。在醚基电解液中,锂硒电池的锂化/脱锂过程与锂硫电池中的逐步反应机制几乎相同,多硒化物也可溶于醚类电解液⁴。而在碳酸盐基电解液中,放电期间硒直接被还原为硒化锂,可有效抑制穿梭效应⁵。

锂硒电池的另外一个问题就是锂离子在硒正

极中的扩散速率较低,导致了硒正极的利用率不高,倍率性能较差。众所周知^{6,7},电极材料中的锂离子扩散时间(T)由其扩散路径长度(L)和扩散系数(D)决定($T=L^2/D$)。在扩散系数很难大幅度提高的情况下,要缩短扩散时间,最好的方法就是缩短扩散长度。这意味着可以通过减小材料尺寸来缩短锂离子的扩散时间,从而提高其反应活性和动力学。

针对以上问题,许多研究小组近几年在设计新型纳米结构硒正极,选择适配电解液和抑制穿梭效应方面做了诸多尝试,取得了显著进展,有效提高了锂硒电池的循环寿命和倍率性能。鉴于此研究领域的重要性,复旦大学材料科学系周永宁教授等人针对锂硒电池正极材料的研究现状和进展进行了综述。

该工作已在物理化学学报上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201806062)⁸。该综述讨论了锂硒电池的优势和存在的问题,着重介绍了硒-碳复合正极材料的研究进展,从一维、二维和三维结构的角度,分析了硒基正极材料结构和性能之间的关系,最后深入探讨了锂硒电池的反应机理及其与电解液的相关性,并展望了锂硒电池的未来发展方向。该工作对于该研究领域未来的研究方向具有重要的启发意义。

References

- (1) Zhou, J.; Qian, T.; Xu, N.; Wang, M.; Ni, X.; Liu, X.; Shen, X.; Yan, C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701294. doi: 10.1002/adma.201701294

-
- (2) Abouimrane, A.; Dambournet, D.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Weng, W.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4505. doi: 10.1021/ja211766q
- (3) Han, K.; Liu, Z.; Shen, J.; Lin, Y.; Dai, F.; Ye, H. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 455. doi: 10.1002/adfm.201402815
- (4) Cui, Y.; Abouimrane, A.; Lu, J.; Bolin, T.; Ren, Y.; Weng, W.; Sun, C.; Maroni, V. A.; Heald, S. M.; Amine, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8047. doi: 10.1021/ja402597g
- (5) Cui, Y.; Abouimrane, A.; Sun, C.; Ren, Y.; Amine, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5576. doi: 10.1039/c4cc00934g
- (6) Tang, Y.; Zhang, Y.; Li, W.; Ma, B.; Chen, X. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5926. doi: 10.1039/c4cs00442f
- (7) Vu, A.; Qian, Y.; Stein, A. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1056. doi: 10.1002/aenm.201200320
- (8) Chen, D.; Yue, X.; Li, X.; Wu, X.; Zhou, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, *35* (7), 667. [陈东, 岳昕阳, 李璟瑜, 吴晓京, 周永宁. 物理化学学报, **2019**, *35* (7), 667.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201806062