

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.027

导电聚合物 / 硫复合材料用于锂硫电池正极研究进展 *

黄勇, 邓坤发, 王黎晴, 吕梦妮, 任冰

(西安理工大学, 西安 710048)

摘要: 介绍了锂硫电池的工作原理, 综述了近年来发表在国内外对导电聚合物 / 硫复合材料作为锂硫电池正极材料的研究进展, 并探讨了其发展方向和研究重点, 最后提出了这一领域的研究趋势和发展前景。

关键词: 锂硫电池; 正极材料; 导电聚合物; 导电聚合物 / 硫

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0119-05

Research Progress of Conductive Polymers / Sulfur as Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries

Huang Yong, Deng Kunfa, Wang Liqing, Lyu Mengni, Ren Bing

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract : The working mechanism of lithium-sulfur batteries is introduced. The progresses and applications in conductive polymers / sulfur composite as cathodes for lithium-sulfur batteries published at home and abroad in recent years were summarized, and the research emphasis was discussed. The research trend and development are advanced in the final part.

Keyword : lithium-sulfur batteries ; cathode material ; conductive polymer ; conductive polymer / sulfur

导电聚合物通常是指一类具有导电功能 (包括半导体性、金属导电性和超导电性)、电导率大于 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上的高分子材料。常见的导电聚合物材料有聚噻吩 (PTh)、聚吡咯 (PPy)、聚苯胺 (PANI)、聚乙炔二茂铁、聚并苯、聚对苯、聚亚胺酯及它们衍生物的聚合物如聚反式二噻吩丙烯酸、聚 3-(4-氟苯基) 噻吩等, 其中一些被广泛用于超级电容器和锂电池等化学电源的电极材料^[1-2]。

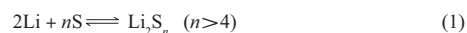
随着环境污染和化石类能源的日渐枯竭, 锂离子电池作为新型替代能源而被广泛研究, 目前其实实验室比能量已达到 250 Wh/kg , 但由于正极材料比容量的限制, 锂离子电池比能量很难再有较大提高。锂硫电池是以金属锂为负极、单质硫为正极构建的二次电池体系, 在理论上, 锂与单质硫的完全反应可以实现 2 个电子反应。锂硫电池的理论能量密度达到 2600 Wh/kg , 且单质硫具有环境友好和成本低的优势。所以, 在近年来高能量密度二次电池领域中, 锂硫电池体系成为研究热点和重点之一。

单质硫的室温电子电导率低 ($5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$, 25°C)^[3-4], 没有离子状态的硫存在, 是典型的电子和离子绝缘体, 用作电极活化物质时活化较困难, 而且生成的多硫化锂易溶于有机电解质中, 导致硫的利用率及锂硫电池的循环性能下降^[5-6]。如果将单质硫与导电材料 (碳、导电聚合物等) 复合使用, 可以提高锂硫电池的性能。近年来, 国内外期刊发表了多篇有关导电聚合物在锂硫电池正极材料中应用的研究, 对此笔者进行了文献追踪。现就锂硫电池的工作原理和

导电聚合物 / 硫复合正极材料的国外研究进展作一介绍。

1 锂硫电池的工作原理

传统的锂离子二次电池工作原理是“摇椅式”的^[7], 而锂硫电池却有不同充放电过程^[8], 单质硫与锂在有机电解液中发生反应。放电时环状 S_8 分子生成可溶性和难溶性聚硫化物, 即固相 S_8 先溶解在电解液中, 形成液相 S_8 分子, 电解液中的液态单质硫逐步被还原成中间产物 S_n^{2-} ($4 \leq n \leq 8$), 锂离子与中间产物聚硫离子结合, 形成易溶于电解液的长链聚硫锂, 并逐渐从正极结构中扩散到电解液中。随着放电深度的继续, 长链聚硫离子被进一步还原生成低价态 S_n^{2-} 和 S^{2-} , 这些产物结合锂离子发生沉淀反应, 生成在电解液中难溶解的 Li_2S_2 和 Li_2S 。充电时, 放电终产物 Li_2S_2 和 Li_2S 首先被氧化成长链聚硫锂, 最终被氧化成单质硫。上述反应过程如果按照反应方程式进行 100% 转化为 Li_2S , 则单质硫可达 1680 mAh/g 的理论放电比容量。H. S. Ryu 等^[9-10] 提出锂硫电池的充放电反应式如下:



第一步, 单质硫被还原成可溶于电解液的高价聚硫离子, Li_2S_n ($n > 4$), 对应于锂硫电池放电过程中的高压放电平

* 国家国际科技合作专项 (2015DFR50350), 西安理工大学创新项目 (2014CX024)

联系人: 黄勇, 从事科技英语翻译

收稿日期: 2015-06-10

台为 2.4~2.1 V;第二步,可溶于电解液的高价聚硫离子继续被还原成可溶于电解液的低价聚硫离子($S_n^{2-}, 3 \leq n \leq 4$)和难溶于电解液的 Li_2S_2, Li_2S , 对应的低压放电平台为 2.1~1.5 V。

由于实际充放电过程中产生的聚硫离子 $Li_2S_x(x=3 \sim 8)$ 会在电解液溶解并发生迁移,即产生“穿梭”效应^[11-13],会导致锂负极的腐蚀和活性物质硫的流失,导致锂硫电池循环性能变差。此外,充放电过程中正极较大的体积变化、单质硫及其放电终产物的绝缘性以及单质硫与硫化锂密度的差异会导致硫正极体积变化。这些现象都会导致锂硫电池的实际放电比容量下降,导致锂硫电池性能难以提高。

单质硫本身是电子绝缘体,一般会通过包覆或掺杂各种导电碳材料、导电聚合物以及金属氧化物等来改善其结构、形貌,提高其导电性,约束聚硫化锂在充放电过程中的溶解迁移。其中,导电聚合物结构上具有延长的共轭双键,由于离域 π 键电子使其具有一定的导电性,因而导电聚合物的引入能提高硫正极的导电性。另外,导电聚合物的骨架结构不但能增加电极材料的稳定性,还能对多硫化物的迁移扩散起到抑制,并能够很好地与有机电解质兼容。

2 导电聚合物包覆硫正极材料

目前,常用于与硫复合的导电聚合物有聚丙烯腈(PAN), PPy, PTh, PANI 等。导电聚合物在复合物中能起到以下作用:①因其具有丰富形貌和疏松多孔的结构,有利于负载硫、吸附电解液以及存留还原产物;②形成的导电骨架能增加硫粒子间的接触,提高硫电极的导电性;③具有良好化学稳定性,增加电极材料的稳定性。

2.1 PAN

PAN 是较早被用于改善硫正极的导电聚合物。Wang J 等^[12-13]在 280~300 °C 惰性气氛下将 PAN 颗粒与升华硫共融 6 h,制备了 PAN 包覆硫复合材料,复合组分达到分子水平接触,组装凝胶电解质实验电池的初始放电比容量为 850 mAh/g,在 50 次循环后容量仍保持在 600 mAh/g,可见这种方法包覆的硫能改善正极的导电性,抑制聚硫锂的溶解,同时硫的颗粒尺寸也被降低。在此基础上,该研究小组^[14]又在多壁碳纳米管(MWCNTs)上引入该类复合材料,先通过丙烯腈在 MWCNTs 表面进行原位聚合制备 PAN/MWCNTs,再利用热解获得 pPAN-S/MWCNTs 复合正极材料。在复合材料中均匀分散的 MWCNTs 构建了良好的导电网络和增强了结构稳定性,所以材料表现出良好的倍率性能,4 C 放电倍率下放电比容量可达 550 mAh/g。同时,他们^[15]通过原位聚合法将颗粒小于 100 nm 的 PAN 固定在石墨烯片上,再采用低温热解制得 pPAN-S/GNS 纳米正极材料。该材料首次放电比容量可达 1500 mAh/g,硫的

利用率达到 90%,即使在 6 C 倍率下放电比容量仍可保持在 800 mAh/g。

任建国等^[16]采用悬浮聚合法合成了 PAN,并制备了含硫聚合物材料。以该材料为正极活性材料,制备了 044026 型锂离子电池。当充放电电流为 0.1 C 时,电池的比能量为 246 mAh/g,能量密度为 401 Wh/L,内阻约为 70 m Ω 。50 mA 恒流过充实验结果表明:当电池充电至 3.90 V 时,电压的上升开始放缓,50 h 后电压上升到 4.70 V,电池外观没有大的变化。该电池的首次放电容量为 906.4 mAh/g,20 次循环后衰减到 740.0 mAh/g,容量保持率为 81.7%。与常用锂离子电池相比,其循环性能有待提高。S. Jeong 等^[17]采用 PAN 和蔗糖为碳源,对微米级的硫化锂颗粒进行碳包覆,不仅提高了材料电子电导率还对多硫离子的溶解起到抑制作用,其电化学循环性能有所改观。

2.2 PTh

PTh 是一种重要的结构型导电高分子材料。目前研究多用于超级电容器电极材料,而用于锂硫电池硫正极材料的改性研究较少。Wu Feng 等^[18]在氯仿溶剂中,以三氯化铁为氧化剂,通过原位化学氧化聚合法制得了硫/PTh 核壳结构复合材料,检测结果表明载硫量为 71.9% 和 PTh 为 18.1% 的适宜比例。其中导电 PTh 既充当导电剂又是多孔吸收剂,该活性物质的首次放电比容量可达 1119.3 mAh/g,80 次循环后容量仍保持在 830.2 mAh/g。当电流密度从 100 mA/g 增加到 1600 mA/g,再回到 100 mA/g 时,循环 60 次的放电比容量保持在 811 mAh/g。该核壳结构活性物质硫/PTh 的硫利用率、循环寿命、倍率性能明显提高。

迟婷玉等^[19]采用分级造孔的方法,先以纳米碳酸钙为造孔剂将酚醛树脂煅烧造孔,再用 KOH 对该分级孔碳进行活化得到微观形貌较为均匀、内部连通、孔径尺寸在 40~60 nm 的活化分级孔碳(aHPC);通过溶液浸渍法在 aHPC 基体上制得负载 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)复合物;运用氧化聚合法将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT-PSS)包覆在 aHPC/DMcT 上得到电导率提高到 1.4 S/cm 的复合材料。结果显示当 DMcT 均匀寄生在在 aHPC 孔道内时,该复合物的首次放电容量为 236 mAh/g,充放电循环 20 次后放电比容量仅为 65 mAh/g。表面包覆一层 PEDOT-PSS 导电薄膜的 aHPC/DMcT/PEDOT-PSS 三元复合物的首次放电容量高达 281 mAh/g,20 次后的放电比容量为 138 mAh/g,该三元复合物的电化学性能因表面包覆 PEDOT-PSS 导电薄膜而显著提高。

PTh 薄膜以及 PTh/石墨烯复合材料的电化学性质也引起学者们的关注,被广泛用于导电薄膜以及敏化太阳能电池方面的研究^[20-21]。

2.3 PPy

PPy 作为一种优异的导电聚合物,被应用于锂硫电池研究中^[22-28]。PPy 可以均匀地包覆在硫表面上,增加硫正极的导电性的同时,还起到粘结剂的功能,使硫颗粒间以及集流体与正极材料间紧密结合,不仅提高电子在颗粒之间的传导能力还减小了接触电阻。

Wang J 等^[22]以 4-苯乙烯磺酸钠为表面活性剂,对甲苯磺酸钠作掺杂剂,0.1 mol/L FeCl₃ 作氧化剂,采用化学聚合合法制备了 PPy,聚合的同时将单质硫分散于上述溶液,搅拌反应 2 h 后,将所得黑色物质于 50℃真空干燥,制得 PPy/硫复合材料。材料颗粒尺寸在 200~500 nm,初始放电比容量达 1280 mAh/g,在 20 次循环后容量可达 800 mAh/g。Sun M 等^[23]也利用 PPy 来改善硫正极的导电性。表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)被用做软模板,先制备了 PPy 纳米线,在 150℃下纳米线与单质硫共融,得到 PPy/硫纳米线复合材料,该材料初始容量达 1222 mAh/g,20 次循环后容量可保持在 570 mAh/g。

Liang X 等^[24]采用模板自分解法制备了内径 250 nm、外径 300 nm 的管状 PPy 纳米线(T-PPy),在 150℃下与升华硫共融,将硫渗入 T-PPy 的管状结构中,制备出 T-PPy/硫复合结构正极材料,硫含量为 30%。与他们制备的颗粒状 G-PPy/硫复合材料对比,T-PPy/硫在 0.1 mA/cm² 电流密度下充放电循环 80 次后,容量仍保持在 650 mAh/g。显然,纳米硫在 T-PPy 上的均匀分布,不仅提高了正极活性物质的导电性,还有效抑制了聚硫离子的扩散。Fu Y 等^[25]制备了球状单质硫,将其超声分散后原位聚合包裹了 PPy 壳,得到具有核-壳结构的 PPy/硫复合材料,材料具有较好的循环稳定性,但极片的载硫量不高导致放电容量需进一步提高。Fu Y 等^[26]还通过掺杂聚 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙基磺酸的 PPy 制备出具有混合离子电子导电性能的导电聚合物 MIEC,利用原位沉淀在 MIEC 上沉积硫,制得硫含量 75%的 MIEC/硫复合材料。扫描电子显微镜观察和对电化学阻抗谱分析表明,该 MIEC 在复合电极上构成的多孔、三维异质结构,有利于离子和电子传输以及约束中间态多硫化物的扩散。该活性物质在 1C 倍率下循环 50 次,容量保持在 500 mAh/g,表现出优良的电化学性能。

Wang Zhongbao 等^[27]采用牺牲模板法,以聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-丙烯酸乳胶微球为模板制得 PPy 碳化空心微球(HCPSs)。将其与硫在 155℃共热 24 h,得到硫、碳分布均匀的 HCPSs/硫复合正极材料,电镜观察发现该材料具有空心的结构。当该材料的载硫量为 60.9%时,在 0.2 C 倍率下,复合正极材料具有高达 1320 mAh/g 的初始放电比容量,充放电循环 400 次,放电容量为 758 mAh/g,其

优异的电化学性能(尤其是循环性能)得益于材料的中空结构和弹性碳壳层对硫溶解和多硫离子迁移的约束。

Wang Wei 等^[28]通过原位化学氧化聚合将 PPy 沉积在多层石墨烯片的表面上,制得 PPy/石墨烯复合物,然后再与硫形成含硫-PPy/石墨烯复合物。其中,在石墨烯表面的无定形 PPy 为链状形貌,晶态硫分散于 PPy 的孔或多层石墨烯片上。经过对不同载硫量复合物的电化学性能测试,他们认为,这种石墨烯片上复合无定形 PPy 的双固定模式可以有效地载硫、改善活性硫的利用率以及电化学循环稳定性。

Ma Guoqiang 等^[29]设计合成了以 3D 介孔碳 CMK-8 载硫,再经 PPy 包裹的 PPy/CMK-8/硫正极材料,当 PPy 以 50 nm 均匀包裹在 CMK-8/硫表面时,该活性物质在 0.2 C 倍率下循环 20 次的放电容量达到 937.8 mAh/g,100 次后稳定在 860 mAh/g。显然,CMK-8 提供完美的 3D 导电网络,而 PPy 包覆层起到抑制锂硫化物的迁移和为复合颗粒表面提供更好的锂离子传导通道。

Ma Guoqiang 等^[30]还通过 PPy 纳米管简单自组装得到 PPy 纳米管膜(PNTF),PNTF 在硫正极和隔膜之间充当功能性夹层。该功能性夹层材料显示了优异的电化学性能,当面积载硫量为 2.5~3 mg/cm²,电解质无添加 LiNO₃,在 0.5C 倍率下,其初始放电比容量为 1102 mAh/g,循环 300 次后容量保持在 712 mAh/g,库仑效率高达 92%。

2.4 PANI

PANI 具有原料易得、成本低廉、合成简便、稳定性好、导电率高以及能储存高密度的电荷等优点^[31],其作为锂离子电池的正极材料已有较多效果良好的研究和应用^[32]。在对锂硫电池硫电极改进研究中,具有较高导电率的 PANI 一方面提高了硫电极的导电性,另一方面增加粒子间的接触,所以以 PANI 均匀包覆单质硫制备的复合电极材料具有良好的电容量和充放电循环特性。

Wang Mengjia 等^[33]以乙炔黑颗粒为核,先在其表面接枝 PANI 形成 C-PANI 导电网络结构,再利用化学法将硫沉积在 C-PANI 上,形成初次 C-PANI-硫核壳结构,最终形成多层核壳结构的 PANI/C-PANI-硫复合材料。在该复合材料中乙炔黑粒子充当硫沉积的“核心”,接枝到乙炔黑粒子上的导电 PANI 可以容纳硫,并在一定程度上抑制多硫化物的扩散。该复合材料具有高的比容量和优异的循环稳定性,当其面积载硫量为 6 mg/cm²时,初始放电比容量达 1101 mAh/g,循环 100 次的可逆放电比容量为 835 mAh/g,库仑效率高于 90%。他们认为,内层 PANI 和硫之间的疏水性相互作用有利于硫颗粒在其网络上沉积,外层 PANI 可以减缓正极的体积膨胀和存硫,最大程度抑制聚硫锂的扩散。2 层 PANI 的存在也明显提高了材料的电导率,这种新

型结构复合材料有很好的应用前景。

Li Xiaogang 等^[34]先通过化学沉淀法将硫负载到多壁碳纳米管上,在抗坏血酸的控制下原位聚合产生 PANI 包覆层,得到 PANI/MWCNTs- 硫电池正极材料。实验结果表明, PANI/MWCNTs- 硫在 0.2C 倍率下的初始放电比容量为 970.8 mAh/g,循环 205 次后容量仍达 545.5 mAh/g,显示该正极材料具有良好的循环稳定性和倍率性能。

Liu Ya 等^[35]通过一个简单易行的方法制备了一种夹心结构的纳米硫/PANI/石墨烯复合材料。在石墨烯片上原位聚合得到的 PANI 上沉积纳米硫颗粒。透射电镜照片显示,20~50 nm 的硫颗粒均匀分布在 PANI/石墨烯片上。通过热重曲线计算该物质含硫为 53%,具有超高初始容量 1625 mAh/g,即使循环 100 次后,可逆容量仍保持在 600 mAh/g,库伦效率高达 98.5%。上述现象的原因是导电 PANI 的包裹有效吸附聚硫离子和抑制穿梭效应,而高导电性的石墨烯骨架和弹性的 PANI 层也使该正极材料具有优异的倍率性能。

2.5 其它导电聚合物

除了上述导电聚合物外,还有其它如聚二氧噻吩(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、聚苯等导电聚合物被单一或与其它导电聚合物组合用来改善硫电极的电化学性能。

Wang Xiwen 等^[36]通过简易一步法成功合成了新型三元复合材料:导电聚合物(CPS)/氧化石墨烯(GO)/硫正极材料。先在 GO 片的表面进行单体的界面聚合得到 PEDOT/GO 和 PANI/GO 复合材料。然后将硫原位沉积在 CPS/GO 上,其中含硫量为 66.2% 的 PEDOT/GO/硫复合材料在 0.5 C 倍率下循环 200 次后的可逆放电比容量为 800.2 mAh/g,比 PANI/GO/硫复合材料的 599.1 mAh/g 和 PANI/硫的 407.2 mAh/g 高得多。即使在 4C 的高倍率下, PEDOT/GO/硫复合材料仍保留 632.4 mAh/g 的高比容量。CPS 的纳米结构既充当了导电基体和又起到吸附剂作用,而高导电性 GO 对硫和聚硫离子起到了物理和化学上限制。

Wang Jiawei 等^[37]还在 MWCNTs(芯)/硫(壳)的复合材料上,经由四氟硼酸重氮苯原位自发聚合包裹了一种新型的导电性聚合物聚苯。由于扩散距离的缩短,表层多孔导电聚合物可以有效地阻止活性硫的溶解和促进锂离子向反应部位的扩散。此外,聚苯/硫/MWCNTs 的这种层次结构,可以适应锂化过程中硫的较大体积膨胀,提高锂-硫电池的循环稳定性和倍率性能。在 0.1C 倍率下材料的初始放电比容量为 1491.3 mAh/g,循环 75 次后的剩余容量为 1015.6 mAh/g,容量保有率较高。该材料在 0.5C,1C 和 5C 下也表现出优秀的倍率性能和循环性能。实验结果显示

这种复合材料有望成为未来高性能锂-硫电池的正极材料。

Qiu L 等^[38]通过原位聚合和原位沉积硫的方法制得了聚(吡咯-苯胺)/硫纳米线复合材料,测试结果显示其具有 1285 mAh/g 的首次放电比容量,在充放电循环 40 次后容量为 866 mAh/g。

为了有效地约束多硫离子的迁移, Yang Y 等^[39]在介孔碳 CMK-3 骨架上,采用强度适中、结构稳定的聚二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT-PSS)导电聚合物包覆填硫。相比于 CMK-3/硫复合正极材料,被导电聚合物包覆的硫电极的库伦效率提高到 97%,容量衰减从 40%/100 次减少到 15%/100 次循环。可见该包覆层在充放电过程中对多硫离子的迁移起到明显的抑制作用,进一步提高了碳/硫复合材料的性能。

Wu Borong 等^[40]利用具有类似于石墨的层状结构和高电导率的导电聚合物聚吡啶(PPN)来修饰硫电极。与碳/硫复合材料相对比, PPN/硫复合材料具有超高放电容量和较低的电化学阻抗,在 400 mA/g 电流密度下,其初始放电比容量达到 1084.2 mAh/g,循环 50 次后,放电比容量为 919.7 mAh/g。上述研究表明 PPN 有效地起到了电极的骨架作用和容留活性物质硫的作用。

3 结语

导电聚合物在锂硫电池的正极材料方面的应用依然是研究热点。通过对单质硫进行适当包覆或修饰,导电聚合物的骨架结构可为硫正极提供很好的导电网络,弥补硫本身电子离子双重绝缘,提高硫活性物质利用率和减少多硫离子穿梭效应。但众多研究表明仅利用导电聚合物骨架吸附多硫离子来改善硫正极复合材料的性能,作用极其有限,极片制作中仍需要添加较多的额外导电碳,不能提高极片的载硫量,降低了电池的能量密度。可以预见,一种可行的方案是利用导电碳材料为骨架,通过聚合物包覆硫填充骨架碳的方式制备核壳式结构的复合材料做活性物质,正极性能会改善很大;另一种可行的方案是利用具有多孔结构、可有效分散硫颗粒并吸附硫的还原产物的导电聚合物为骨架载硫,再添加氮掺杂石墨烯或改性碳纳米管,通过更多地活性点增强各个单元之间的相互作用,得到多元导电聚合物/硫复合正极材料,从而获得高性能的锂硫电池。

参考文献

- [1] Sigita Urbonaite, et al. Advanced Energy Materials, 2015(1):1-20.
- [2] 杨蓉,等. 工程塑料应用, 2010, 38(5):85-88.
Yang Rong, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5):85-88.
- [3] Julien C, et al. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices[M]. New York: Academic Publishers, 2001:

- 99–184.
- [4] Kumaresan K, et al. *ElectroChem Soc*, 2008, 155(8):576–582.
- [5] Sheng S Z, et al. *Journal of Power Sources*, 2012, 200:77–82.
- [6] Li K F, et al. *Journal of Power Sources*, 2012, 202:389–393.
- [7] Armand M, et al. *Materials for Advanced Batteries*[M]. New York:Plenum Press, 1980:145–161.
- [8] Karthikeyan Kumaresan, et al. *The Electrochemical Society*, 2008, 155 (8):A576–A582.
- [9] Ryu H S, et al. *Journal of Power Sources*, 2006, 153:360–364.
- [10] Ryu H S, et al. *Journal of Power Sources*, 2009, 189:1 179–1 183.
- [11] Mikhaylik Y V, et al. *Electrochem Soc*, 2004, 151(11):A1 969–A1 976.
- [12] Wang J, et al. *Mater*, 2002, 14(13–14):963–965.
- [13] Wang J, et al. *Funct Mater*, 2003, 13(6):487–492.
- [14] Yin L, et al. *Mater Chem*, 2011, 21:6 807–6 810.
- [15] Yin L, et al. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5):6 966 – 6 972.
- [16] 任建国, 等. *电池*, 2008, 38(4):73–74.
Ren Jianguo, et al. *Battery*, 2008, 38(4):73–74.
- [17] Jeong S, et al. *Journal of Power Sources*, 2013, 235:220–225.
- [18] Wu Feng, et al. *Phys Chem*, 2011, 115(13):6 057–6 063.
- [19] 迟婷玉, 等. *物理化学学报*, 2013, 29(9):1 981–1 988.
Chi Tingyu, et al. *Phys Chem*, 2013, 29(9):1 981–1 988.
- [20] Maria L, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 165(5):1–6.
- [21] Chandramika Bora, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 157(3):225–231.
- [22] Wang J, et al. *Electrochim Acta*, 2006, 51(22):4 634–4 638.
- [23] Sun M, et al. *Electrochem.Commun*, 2008(10):1 819–1 822.
- [24] Liang X, et al. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1):347–350.
- [25] Fu Y, et al. *RSC Adv*, 2012, 2(14):5 927–5 929.
- [26] Fu Y, et al. *Chem.Mater*, 2012, 24(15):3 081–3 087.
- [27] Wang Zhongbao, et al. *Journal of Power Sources*, 2014, 248:337–342.
- [28] Wang Wei, et al. *The Electrochemical Society*, 2013, 160 (6):A805–A810.
- [29] Ma Guoqiang, et al. *Journal of Power Sources*, 2014, 254:353–359.
- [30] Ma Guoqiang, et al. *Journal of Power Sources*, 2015, 273:511–516.
- [31] 王莎莎, 等. *物理化学学报*, 2013, 29(3):516–524.
Wang Shasha, et al. *Phys Chem*, 2013, 29(3):516–524.
- [32] 马萍, 等. *功能材料与器件学报*, 2007(10):437–442.
Ma Ping, et al. *Functional Materials and Devices*, 2007(10):437–442.
- [33] Wang Mengjia, et al. *Chemical Communications*, 2013, 49(89): 10 263–10 265.
- [34] Li Xiaogang, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 166:93–99.
- [35] Liu Ya, et al. *Materials Letters*, 2014, 133:193–196.
- [36] Wang Xiwen, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 155:54–60.
- [37] Wang Jiawei, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 165:136–141.
- [38] Qiu L, et al. *Electrochim Acta*, 2010, 55:4 632–4 636.
- [39] Yang Y, et al. *ACS Nano*, 2011, 5(11):9 187–9 193.
- [40] Wu Borong, et al. *Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(2):946–951.

全球施工热潮将推动塑料管需求增长

据美国调研公司 Freedonia 最新发布报告称,中美两国的施工热潮有望推动未来几年塑料管需求的增长。

据预计,从现在起到 2019 年底,全球塑料管需求年增幅有望达到 6.7%,达到 193 亿 m,可以绕地球和月球 50 多次了。

塑料管的性能属性、成本和安装优势将有助于它取代其他材料,如混凝土、铜和钢。此外,尽管能源、农业和工业领域对塑料管的使用密集度不如建筑行业,但“科技和塑料材料的发展推动塑料管在这些市场上份额的提升。”

Freedonia 说,中国的建筑支出将减速,但塑料管需求仍将保持稳定,从现在到 2019 年的年增幅将超过 9%。

尽管欧洲近期经济衰退后需求有所减退,但 Freedonia 公司称西欧和东欧等“较发达地区”的塑料管需求将随着这些国家经济的复苏而开始加速。同时,非洲、亚洲和南美的发展中国家对可获得的饮用水及污水处理系统的需求也将推动塑料管未来需求的增长。

Freedonia 公司的分析师 Mariel Behnke 说:“供水和污水系统的市场机遇很大,因为这些地区有相当多的人仍无法获得可靠的饮用水供应或更好的卫生条件。” (中塑在线)

PP 市场需求旺盛,中东 PP 价格或上涨

据 IHS 咨询公司预计,通用塑料聚丙烯 (PP) 的需求将持续旺盛。全球大量采用丙烷脱氢 (PDH) 工艺制 PP 以满足其市场需求,同时,中国还会采用煤制 PP 技术进行大量制备。

在沙特, PDH 制 PP 的原料成本与亚洲石脑油成本基本相同。2014 年底,沙特生产商的利润高于 2014 年前 3 个季度,达到 365 美元 /t。今年 1 月起利润下滑,2 月沙特生产商的利润虽为一年来最低,但仍有 300 美元 /t。由于 PP 市场需求旺盛,预计中东 PP 价格会在未来几个月上涨。

在亚洲地区,主要是中国,不仅通过 PDH 技术制 PP,还有煤制 PP 项目。新型煤基 PP 生产装置投产替代了不具竞争力的 PP 生产商,导致一些非炼化一体化的 PP 生产商减产或停产。

2014 年,中国 PP 产量比上年增长 7.3%,未来 5 年将通过煤制 PP 技术扩大产能,使自给率达 90% 以上。预计中国 PP 的需求增长会使 PP 开工率达到 83.7%。由于产能增长,预计中国的进口依存度会逐渐下降,PP 烯进口占比可能从 2014 年的 26% 降至 2019 年的 8%。(环塑网)