

## 技术进展

# 光化学氧化石油和海水中含硫化合物的研究进展

李发堂<sup>1,2</sup>, 赵地顺<sup>1,3</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 河北科技大学理学院, 河北 石家庄 050018; 3. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

**摘要:**介绍了以 O<sub>2</sub> 为氧化剂时含硫化合物的光化学氧化以及石油的脱硫研究现状, 概述了利用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 作氧化剂时轻质油品的脱硫情况、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的光氧化机理以及添加光敏剂及 TiO<sub>2</sub> 光催化剂时含硫化合物及轻质油品的光氧化技术。总结了含硫化合物的光氧化产物、反应级数、反应机理以及影响因素等。针对光化学氧化技术存在的问题, 指出未来研究方向应是揭示反应机理、开发具有可见光性能的光催化剂和能工业化操作的光化学反应仪器。

**关键词:**光化学氧化; 石油; 含硫化合物; 脱硫

中图分类号: TQ034

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0014-04

## Advances in photochemical oxidation of sulfur-containing compounds in petroleum and sea water

LI Fa-tang<sup>1,2</sup>, ZHAO Di-shun<sup>1,3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 3. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Photochemical oxidation of sulfur-containing compounds and desulfurization of oil with O<sub>2</sub> as an oxidant are presented, and the desulfurization of light oil oxidized by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, photooxidation mechanism, photooxidation process of sulfur-containing compounds and light oil, and adding photosensitizer and photocatalyst TiO<sub>2</sub> to improve desulfurization rate are reviewed. Photooxidation product, order of reaction, mechanism and influencing factors are also summarized. Aiming at the problems in research and practical application, further study should be focused on how to reveal the reaction mechanism, and develop visible-light photocatalysts and large photochemical reactor which can be operated in industry.

**Key words:** photochemical oxidation; petroleum; sulfur-containing compounds; desulfurization

汽油或柴油中的含硫化合物如硫醇、硫醚、噻吩、苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)燃烧后产生 SO<sub>x</sub>, 是酸雨和空气污染的主要来源, 因此各国都在研究降低油品中的硫含量<sup>[1-2]</sup>; 同时, 海洋中的含硫化合物大多易挥发, 对全球气候及酸雨形成也产生重大影响; 并且大量含硫石油废水排入海洋, 不仅漂浮在水面上, 影响海水中的生物吸收阳光, 且硫杂稠环芳烃具有更强的致癌性和诱变性, 最终对环境状况及生态系统都造成极大影响, 甚至导致环境恶化和生物灭绝<sup>[3]</sup>。因此研究石油及海水中的含硫化合物的降解非常重要。

以前脱除汽油或柴油中含硫化合物的方法是催化加氢脱硫。脱硫通常是在催化剂存在条件下, 在高温 (> 250℃)、高压 (> 5 MPa) 下使氢气与硫化物反应, 主要生成 H<sub>2</sub>S 而除去。而含量较高的二苯并噻吩类最难于加氢, 需要活性更好的催化剂和更剧烈的反应条件使其和氢反应, 成本较高<sup>[4]</sup>。光化学氧化法作为一种新兴的降低硫含量的技术, 由于其易氧化降解噻吩类化合物及可利用太阳光、成本低而受到人们的关注<sup>[5-6]</sup>。而海水中的含硫化合物由于长期受阳光照射, 可以通过各种不同的方式与水中的溶解氧相互作用而发生光氧化, 并生成新的

收稿日期: 2005-05-11; 修回日期: 2005-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20276015); 河北省自然科学基金资助项目(203364)

作者简介: 李发堂(1975-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事光化学及材料科学方面的研究, 0311-88632235, lifatang@eyou.com; 赵地顺(1945-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事清洁能源催化方面的研究, 0311-88632009, zhao\_ds@hebust.edu.cn。

光反应产物。在海洋石油污染的众多分解、去除途径中,光化学氧化被普遍认为是石油及其精炼产品风化的主要过程之一<sup>[7]</sup>。因此光化学氧化已成为降解含硫化合物的一个重要发展趋势,本文综述了近几年来光化学氧化法降解石油中含硫化合物的研究概况。

## 1 以 O<sub>2</sub> 为氧化剂时海水含硫化合物的降解

杨桂朋等<sup>[8]</sup>用蒽醌作光敏剂,研究了二甲基硫(DMS)在蒸馏水及人工海水中的光化学氧化过程。其氧化产物为二甲基亚砷(DMSO),氧化机理为:蒽醌通过光离子化反应释放出水合电子(e<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>-</sup>),水合电子对氧有高度的反应活性,两者反应可以产生过氧化物阴离子游离基(O<sub>2</sub><sup>-</sup>),它可作为氧化剂与各种有机物反应<sup>[9]</sup>,因此 DMS 被光化学氧化成 DMSO。

研究结果发现,DMS 的氧化反应为一级反应。Brimblecombe 等<sup>[10]</sup>研究发现,DMS 在水溶液中进行的光化学氧化反应一级速率常数为  $2.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,而杨桂朋等得到的一级速率常数为  $4.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;DMS 在弱碱性人工海水介质中的光氧化速率比在弱酸性水溶液中的光氧化速率高;Hg<sup>2+</sup> 的存在能够使氧化速率大大提高,而 Cu<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 对氧化速率的影响不大。

杨桂朋等对天然海水及蒸馏水中 BT 和 DBT 的氧化情况进行了研究<sup>[11-12]</sup>。研究发现,BT 和 DBT 的光化学氧化反应均为一级反应,且在蒸馏水中的光氧化速率比在海水中的速率低,这可能是由于天然海水中含有较多的光敏物质,它们对 BT 和 DBT 的光降解起着一定的促进作用。在海水中加入重金属离子也会对光氧化速率产生影响:Zn<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 对光氧化速率的影响很小,而 Hg<sup>2+</sup> 的加入则使海水中 BT 和 DBT 的光氧化速率提高 2~3 倍;在通空气条件下的降解速率比通氮气时的速率高 1 倍左右,这主要是由于含硫化合物在氧气气氛下的光降解主要是通过光化学反应产生的单线态氧进行的,而在无氧情况下的光降解是由光化学反应产生的游离基来引发的<sup>[13]</sup>。不同光敏剂的敏化能力从大到小依次为:蒽醌 > 腐殖酸 > 富里酸,富里酸具有最小的敏化能力,这可能是由于其分子中含有较少的芳香烃。

在对二甲基硫进行光化学氧化的研究中,Brimblecombe<sup>[10]</sup>也发现,与腐殖酸相比,蒽醌具有更强的敏化能力。

## 2 以 O<sub>2</sub> 为氧化剂时油品中含硫化合物的氧化

Shiraishi 等<sup>[14]</sup>利用乙腈作萃取剂,研究了轻质

油品的深度脱硫情况。该脱硫过程分 2 步进行:一是轻油中的部分含硫化合物向乙腈转移;二是乙腈中的含硫化合物在高压汞灯发出的紫外光下进行光氧化与光分解,如 DBT 首先转化为亚砷,然后转化为砷、硫酸盐、亚磺酸盐。这些产物极性高,不能溶解在非极性的轻油相中而溶于乙腈,随后 DBT 不断转移到乙腈中而实现油品脱硫。具体实验步骤是:将商业轻质油品(CLO)和直馏汽油轻瓦斯油(LGO)与乙腈用磁力搅拌器剧烈搅拌混合,溶液用浸在其中的 300 W 高压汞灯发出的光照射,并进行空气鼓泡。照射 2 h 后,CLO 中的硫质量分数可以从 0.20% 降到 0.05%,而 LGO 在照射 10 h 后硫质量分数可以从 1.40% 降到 0.05%。

Takayuki 等<sup>[15]</sup>以正十四烷作溶剂、水作萃取剂,研究了模型含硫化合物的光降解情况。结果发现,DBT 的光化学脱除硫的反应显著受到萘的抑制,萘比 DBT 更易吸收紫外光而发生降解。BT 的降解速率在萘的存在下也略有降低;另外含硫化合物氧化也受到单环芳香族化合物(如四氢化萘)的影响,这是因为四氢化萘具有高光反应性,很容易光降解而聚合形成粘附的有机膜,阻碍了光对 CLO 中硫化物的照射;而二丁基硫化物、二丁基二硫化物、二苯硫醚等的光降解受萘的影响较小,经 2~4 h 光照射后很容易从正十四烷中脱去。

Garrett 等<sup>[16]</sup>研究了原油的紫外光降解情况。他们发现饱和烃比较稳定,但是芳烃对光氧化很敏感:烷基取代越多,分子质量越大,芳烃对光氧化越敏感。脂肪族硫化物比噻吩硫易于进行光氧化,相同条件下有 76% 的脂肪族硫化物被氧化,而只有 12% 的噻吩硫被氧化,氧化产物为亚砷、砷、磺酸盐、硫酸盐,并且产量几乎相同。

## 3 以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 为氧化剂时油品中含硫化合物的氧化

Shiraishi 等<sup>[17]</sup>研究了硫及芳烃组分含量不同的轻质油品,如 LGO 和轻循环油(LCO)在油/双氧水溶液两相液-液萃取系统中的光化学脱硫情况。轻质油品和双氧水溶液经剧烈的磁力搅拌以 1:3 的体积比混合在一起,将混合溶液利用浸在其中的 300 W 高压汞灯照射,并进行空气鼓泡。结果显示,对于含硫质量分数高(1.434%)的 LGO,脱硫速度随双氧水质量分数(10%~30%)的增加而增加,添加质量分数为 30% 的双氧水、经 36 h 光照射之后,有 77% 的硫被除去;芳烃含量多的 LCO 的脱硫受大分子双环

芳烃的抑制,不添加双氧水时脱硫很难进行,脱硫速度随双氧水浓度的增加而增加。利用质量分数为 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液、经 36 h 光照射后,可除去 62% 的硫,硫质量分数可从 0.132% 降到 0.050% 以下;DBT 比 BT 难以脱除,尤其是  $\text{C}_4$  和  $\text{C}_6$  位含 C 原子多的二苯并噻吩类化合物很难脱去。

双氧水对 DBT 的光氧化反应的作用可能有 2 种<sup>[18]</sup>:一是产生羟基自由基,二是在 DBT 惰性化以前作为弱氧化剂氧化激发态的 DBT。在光照射波长  $> 280 \text{ nm}$  时,第二个作用占主导地位,因为双氧水在照射波长  $> 280 \text{ nm}$  时是很难光解产生自由基的。另外,在照射波长  $> 325 \text{ nm}$  时,无论双氧水是否存在,都没有观察到 DBT 的光氧化反应<sup>[18]</sup>,这是因为:DBT 激发单重态能量为  $367 \text{ kJ/mol}$ ,对应的照射波长为  $325.9 \text{ nm}$ ,因此波长大于  $325 \text{ nm}$  时 DBT 很难被光激发。可见双氧水不会直接氧化 DBT,但是有助于光激发的 DBT 被氧化。Omura 等<sup>[19]</sup>对于在双氧水存在时苯酚在照射波长为  $280 \text{ nm}$  的光氧化反应的羟基化作用也提出了同样的机理。另外,他们也提出,光激发的苯酚可以将其激发态能量转移给双氧水,以使双氧水产生自由基。

#### 4 加光敏剂时的氧化情况

Shiraishi 等<sup>[20]</sup>认为,电子转移型光敏剂(如氰基取代的蒽)与通常的能量转移型光敏剂不同,前者在吸收相当于它们最低激发能的波长的光时担当正极的作用,硫原子上有自由电子的含硫化合物容易被这类光敏剂氧化。

将上述原理应用于含硫质量分数为 0.18% 的轻质油品的脱硫。将轻质油品、乙腈及微量 9,10-二氰基蒽(DCA)加到容器中,乙腈和轻质油品的体积比分别为 1:1、3:1 和 7:1。溶液利用高压汞灯及质量分数为 3% 的  $\text{NaNO}_2$  溶液滤光器(滤掉波长  $< 400 \text{ nm}$  的光)照射,同时在大气压下用空气鼓泡。结果表明,乙腈与轻质油品体积比为 3:1、照射 2 h 后,硫质量分数降到 0.05%;照射 10 h 后降到 0.005%。

Hirai 等<sup>[18]</sup>考察了光敏剂苯甲酮(BZP)对脱硫效果的影响。BZP 是三重态光敏剂,它的三重态能量是  $287 \text{ kJ/mol}$ <sup>[21]</sup>,DBT 的三重态能量据估计是  $285 \text{ kJ/mol}$ ,因此,能量从激发态 BZP 向 DBT 的转移是完全可以的。将 BZP 由激发单重态到三重态,需要  $315 \text{ kJ/mol}$  能量,其对应的波长是  $380 \text{ nm}$ 。基本过程是:将 100 mL 的 DBT/正十四烷或 CLO 有机相与

300 mL 纯净水或双氧水水溶液在剧烈磁力搅拌下混合,溶液利用浸在其中的 300 W 汞灯照射,并在常压下进行鼓泡,用派瑞克斯滤波器滤掉波长在  $280 \text{ nm}$  以下的光。结果发现,苯甲酮的加入可提高 DBT 在正十四烷中的脱除效果,经过 10 h 照射后,用 BZP 的脱硫量大约是不用 BZP 的 7.6 倍。然而上述反应在萘存在下却几乎不能进行,这可能是由于萘的三重态能量为  $253 \text{ kJ/mol}$ ,比 DBT 和 BZP 的都低。因此,在光照射过程中能量就可能从激发态的 DBT 或 BZP 上转移到基态的萘上。这个实验由利用三重态能量为  $254 \text{ kJ/mol}$  的 4-苯基苯并噻吩(4-PBZP)得到了证实,4-PBZP 的加入也抑制了 DBT 的光氧化反应。因此,加入三重态光敏剂对于双环芳烃(如萘)含量高的轻质油品来说并不是有效的方法。

#### 5 以 $\text{TiO}_2$ 为催化剂时的脱硫情况

采用 DCA 等作光敏剂时,必须用吸附或萃取的方式将其加以回收。为了探讨更节能的过程,应该采用更好的不溶于油和乙腈的固态光敏剂。如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等金属氧化物半导体常用来作硫化物光氧化反应的催化剂<sup>[22-23]</sup>。

$\text{TiO}_2$  由于其具有强氧化性(宽带隙材料)、对光侵蚀和降解的惰性(其他带隙材料如 Si、GaAs、GaP、InP、CdS 等易受侵蚀和降解)、价格低、应用广泛和无毒等特点而成为一种优良的光催化剂<sup>[24-25]</sup>。当  $\text{TiO}_2$  吸收等于或大于禁带宽度能量的光时,会产生电子和空穴<sup>[26]</sup>。DBT 上的硫原子的孤对电子被  $\text{TiO}_2$  表面上的空穴捕获,形成基态阳离子  $[\text{DBT}]^+ \cdot$ 。 $\text{TiO}_2$  上的电子转移给氧,形成过氧基阴离子  $\text{O}_2^-$ 。 $[\text{DBT}]^+ \cdot$  与  $\text{O}_2^-$  结合形成产物<sup>[26]</sup>。

Abdel 等<sup>[22]</sup>将 100 mg  $\text{TiO}_2$  加到 0.01 mol/L 的 DBT/乙腈溶液(400 mL)中,用超声波降解 15 min,利用磁力搅拌及通入氧使溶液保持悬浮状态,光源采用 450 W 高压汞灯。结果表明,DBT 反应 10 h 后,转化率为 75%,产物中亚砷占 50%,砷占 47%。由于 DBT 的最大吸收波长为  $206.5 \sim 256.8 \text{ nm}$ ,而 450 W 中压汞灯发射的波长是  $296.7 \sim 578.0 \text{ nm}$ ,因此,产物是通过引发  $\text{TiO}_2$  的带隙激发而不是通过反应物产生的。

Shiraishi 等<sup>[27]</sup>研究了  $\text{TiO}_2$  作光催化剂时的脱硫情况。他们使轻油与乙腈总体积保持在 400 mL,以 50:350 到 200:200 的不同体积比用磁力搅拌器剧烈搅拌混合。将 0.01 g  $\text{TiO}_2$  加到上述溶液中,利用超

声波发射使之分散。然后溶液用浸入其中的 300 W 高压汞灯照射,同时进行空气鼓泡,并利用 uranil 玻璃滤过器滤过波长  $< 320 \text{ nm}$  的光。反应过程为:首先将含硫化化合物溶于乙腈中,并发生光氧化反应,然后从轻油中不断向乙腈中转移,被氧化为相应的亚砷和砷。由于亚砷和砷极性高,不能溶于非极性的油中,结果含硫化化合物不断被萃取到乙腈中并被光氧化。通过这种方法,硫质量分数可从 0.18% 降到 0.05%,但对含芳烃多的轻质油品脱硫有困难。

与没有取代的 DBT 相比,甲基取代的 DBT 能更有效地被光氧化,具有更大的阴极氧化电势<sup>[28]</sup>,因此硫原子上的孤对电子更容易转移到  $\text{TiO}_2$  表面的空穴上。反应能力从大到小依次为:4,6-二甲基二苯并噻吩  $>$  4-甲基二苯并噻吩  $>$  DBT,与利用 DCA 所得到的结果一样,但是该顺序与加氢脱硫顺序不同,这表明该法能除去加氢脱硫中难以除去的化合物。BT 的光氧化反应速率比 DBT 的慢,这是由于它具有更大的正的氧化电势<sup>[28]</sup>。

轻油中存在的芳烃在  $\text{TiO}_2$  存在下也会发生光氧化反应,含硫化化合物与芳烃的氧化进行竞争。结果表明,二环芳烃对硫化物光氧化反应的抑制效果更明显。

Canela<sup>[29]</sup>利用  $\text{TiO}_2$  对环丙烷硫化物( $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ )、丙烯硫化物( $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ )、噻吩和甲基二硫化物( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$ )进行光催化氧化研究。环丙烷和丙烯硫化物的氧化产物有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$ ;噻吩的氧化产物有硫酸盐、 $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}$ ;甲基二硫化物的氧化产物有硫酸盐和  $\text{SO}_2$ 。

## 6 存在的问题及研究方向

光化学氧化技术由于太阳光取之不尽、操作成本低而受到人们的关注,近几年的研究有了较快的发展,但是还存在一些问题:①太阳光的利用效率低,大多是利用紫外光;②光敏剂及光催化剂的利用次数有限且回收困难;③某些反应机理尚不明确,因而缺乏能够充分利用太阳光的理论指导;④没有大型的可在工业中应用的光化学反应器;⑤光催化剂的量子效率太低;⑥多环芳烃含量多的实际油品难以达到深度脱硫等。

因此,针对以上问题,未来的光化学氧化技术应该从以下两方面开展研究:①基础理论研究。随着分析测试技术的进展,使利用各种手段来探测光化学反应中的中间产物、自由基产生过程等成为可能,可逐步揭示光化学反应机理。②应用研究。继续探

讨合成具有可见光催化活性的光催化剂并寻找合适载体,使之能够方便回收;设计开发能够提高光利用效率的、能够实际应用的光化学反应仪器;探讨消除多环芳烃的方法,以及优化操作条件等都是未来研究的方向。

## 参考文献

- [1] Gerald P. [J]. *Chemical Engineering*, 2000, 107(8): 45 - 46.
- [2] 刘妍,孙斌,赵地顺,等. [J]. *天津化工*, 2004, 18(5): 25 - 27.
- [3] 戚佳琳,杨桂朋. [J]. *黄渤海海洋*, 2000, 18(2): 83 - 89.
- [4] Zhao Dishun, Sun Fengxia, Zhou Erpeng, *et al.* [J]. *Chemical Journal on Internet*, 2004, 6(3): 17.
- [5] 崔文广,周二鹏,赵地顺,等. [J]. *河北工业科技*, 2004, 21(2): 1 - 4, 12.
- [6] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(12): 4538 - 4544.
- [7] Payne J R, Phillips C R. [J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19(7): 469 - 475.
- [8] 杨桂朋,张正斌,刘心同,等. [J]. *青岛海洋大学学报*, 1997, 27(2): 225 - 232.
- [9] Bors W, Saran M, Lengfelder E, *et al.* [J]. *Curr Top Radiat Res*, 1974, 9: 247 - 309.
- [10] Brimblecombe P, Shooter D. [J]. *Mar Chem*, 1986, (19): 343 - 353.
- [11] Yang Guipeng. [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2000, 18(1): 85 - 91.
- [12] 杨桂朋,高先池,戚佳琳,等. [J]. *青岛海洋大学学报*, 1999, 29(3): 500 - 506.
- [13] 吴世康. *高分子光化学导论—基础和应用* [M]. 北京: 科学出版社, 2003. 35 - 39.
- [14] Shiraishi Y, Hirai T, Komasaawa I. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(1): 203 - 211.
- [15] Takayuki H, Yasuhiro S, Isao K. [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1997, 30(1): 173 - 175.
- [16] Garrett R M, Pickering I J, Haith C E, *et al.* [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(23): 3719 - 3723.
- [17] Shiraishi Y, Hirai T, Komasaawa I. [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1999, 32(1): 158 - 161.
- [18] Hirai T, Shiraishi Y, Ogawa K, *et al.* [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(3): 530 - 533.
- [19] Omura K, Matsuura T. [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(1): 255 - 265.
- [20] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, *et al.* [J]. *Chem Commun*, 1998, (23): 2601 - 2602.
- [21] Murov S L, Carmichael I, Hug G L. *Handbook of Photochemistry* [M]. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [22] Abdel-Wahab A M A, Gaber A A M. [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1998, 114: 213 - 218.
- [23] Davidson R S, Pratt J E. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24(52): 5903 - 5906.
- [24] 王红娟,李忠. [J]. *现代化工*, 2002, 22(2): 56 - 60.

些对材料的电化学性能都有利。Kwon<sup>[15]</sup>用机械合金法合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合材料也具有很好的电化学性能。Delacourt<sup>[18]</sup>也得出类似结论。

近期的研究发现,对  $\text{LiFePO}_4$  进行掺杂可以显著改善其电化学性能。仇卫华等<sup>[4]</sup>研究发现,在  $\text{LiFePO}_4$  中掺杂 Mn 可以改善其电化学性能。Wang 等<sup>[19]</sup>用溶液喷雾技术研究了掺杂 Mg 对  $\text{LiFePO}_4$  性能的影响,结果表明,其电子电导提高了 4 个数量级。

### 3 有关用 $\text{LiFePO}_4$ 作为正极材料组装电池的性能研究

Appetecchi 等<sup>[20]</sup>用  $\text{LiFePO}_4$  作正极材料组装了全固态聚合物电解质锂电池,其具有良好的比容量、充-放电效率及循环性能,在  $90^\circ\text{C}$  以上仍有  $100\text{mAh/g}$  的容量;400 次循环内的充-放电效率为 100%。加拿大的 Zaghib<sup>[21]</sup>用商品  $\text{LiFePO}_4$  作正极材料,天然石墨作负极,聚环氧乙烷(PEO)基聚合物为电解质,所组装的电池具有  $160\text{mAh/g}$  的初始容量及很好的高放电倍率性能,经 180 次循环后容量损失仅为 13%,因此,他们认为  $\text{LiFePO}_4$  是适于混合电动车电池的。意大利的 D'epifanio<sup>[22]</sup>用掺 1% Ag 的  $\text{LiFePO}_4$  作正极组装了聚合物锂电池,该电池具有很好的电化学性能。

### 4 结语与展望

从近年的有关研究来看,通过改进合成方法可以改进  $\text{LiFePO}_4$  的性能;从商业化角度也应该寻找合适的合成方法,所以关于这方面的研究较多。在所用的合成方法中,尤以水溶液共沉淀法和机械合金法为好。在合成或制作电极时混入适量碳也可以改善  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能,但要注意选择合适的量。掺杂适量的某些金属元素可以明显提高  $\text{LiFePO}_4$  的性能,目前这方面的研究还很少,建议以后多进行这方面的研究工作,不但要考察掺杂一种元素,也要考察掺杂多种元素。总之, $\text{LiFePO}_4$  是很有前途的具有诸多优点的新一代锂离子和锂电池正极材料,特别在用于大容量的电动车电池及全固态电池方面更具优越性。

(上接第 17 页)

- [25] 韩世同,刁海玲,史瑞雪,等.[J].化学物理学报,2003,16(5):339-349.
- [26] 杨介,薛向欣,赵娜,等.[J].材料与冶金学报,2003,2(1):16-20.
- [27] Shiraiishi Y, Hirai T, Komasa I. [J]. Journal of Chemical Engineering

### 参考文献

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): A224-A229.
- [3] Franger S, Cras F L, Bourbon C, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 252-257.
- [4] 仇卫华,赵海雷.[J].电池,2003,33(3):134-135.
- [5] Okada S, Sawa S, Egashira M, et al. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 430-432.
- [6] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 508-511.
- [7] Yang S F, Song Y N, Ngala K, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 239-246.
- [8] Wang D Y, Wu X D, Wang Z X, et al. [J]. J Power Sources, 2005, 140(1): 125-128.
- [9] Prosin P P, Carewska M, Scaccia S, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(7): A886-A890.
- [10] Franger S, Cras F L, Bourbon C, et al. [J]. Electrochem Solid - State Letters, 2002, 5(10): A231-A233.
- [11] Higuchi M, Katayama K, Azuma Y, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 258-261.
- [12] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 419-424.
- [13] Tajimi S, Ikeda Y, Uematsu K, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 287-290.
- [14] Myung S-T, Komaba S, Hirosaki N, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(24): 4213-4222.
- [15] Kwon S J, Kim C W, Jeong W T, et al. [J]. J Power Sources, 2004, 137(1): 93-99.
- [16] Arnold G, Garche J, Hemmer R, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 247-251.
- [17] Zane D, Carewska M, Scaccia S, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4259-4271.
- [18] Delacourt C, Wurm C, Reale P, et al. [J]. Solid State Ionics, 2004, 173(1-4): 113-118.
- [19] Wang G X, Bewlay S L, Konstantinov K, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 441-445.
- [20] Appetecchi G B, Hassoun J, Scrosati B, et al. [J]. J Power Sources, 2003, 124(1): 246-253.
- [21] Zaghib K, Striabel K, Guerfi A, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2-3): 262-269.
- [22] D'epifanio A, Serraino Flory F, Licocchia S, et al. [J]. J Applied Electrochemistry, 2004, 34(4): 403-408. ■
- [23] Shiraiishi Y, Hirai T, Komasa I, et al. [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2002, 35(5): 489-492.
- [24] Shiraiishi Y, Taki Y, Hirai T, et al. [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(12): 3310-3318.
- [25] Canela M C, Alberici R M, Sofia R C R, et al. [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33(16): 2788-2792. ■