

特约专栏

金属有机骨架材料在锂硫电池正极中的应用

邓磊, 徐赛男, 吴锋, 陈人杰

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 锂硫电池因其具有高的理论能量密度, 近年来成为高性能二次电池领域的研究热点。为了有效提升锂硫电池的 electrochemical 性能, 具有孔径分布可控、孔隙率高以及易于功能化等诸多优点的金属有机骨架(MOFs)材料被广泛探索研究。通过对 MOFs 材料进行修饰改性, 制备的多种 MOF 复合材料、MOF 衍生材料表现出了更优的电化学性能, 有效提升了电极反应动力学、改善了电池循环性能。针对当前锂硫电池研究中的关键问题, 对各类 MOFs 材料、MOF 复合材料和 MOF 衍生材料在锂硫电池正极中应用的研究进展进行了综述, 并对未来 MOF 基材料在锂硫电池正极中应用的发展趋势作出了展望。

关键词: 锂硫电池; 金属有机骨架(MOFs); MOF 复合材料; MOF 衍生材料; 正极

中图分类号: TM912; TB334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0591-09

Application of Metal-Organic Frameworks Materials in Cathode of Lithium-Sulfur Batteries

DENG Lei, XU Sainan, WU Feng, CHEN Renjie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Due to their high theoretical energy density, lithium-sulfur batteries have become the research hotspot in the field of high-performance rechargeable batteries in recent years. In order to effectively improve the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, metal-organic frameworks (MOFs) with controllable pore size distribution, ultrahigh porosity and easy functionalization ability have been extensively explored and studied. By modifying MOFs, various MOF composites and MOF derivatives have showed better electrochemical performance, which effectively improve reaction kinetics of electrodes and cycling performance of batteries. In this paper, research progresses of various MOFs, MOF composites and MOF derivatives in cathode of lithium-sulfur batteries were reviewed based on the key issues in the current research of lithium-sulfur batteries, and the future development trends of MOF-based materials' application in cathode of lithium-sulfur batteries were put forward.

Key words: lithium-sulfur batteries; metal-organic frameworks(MOFs); MOF composites; MOF derivatives; cathode

1 前言

随着科技的不断发展, 人们的生活越来越便利, 稳定、便捷的能源供应在其中起到了重要的作用。能源存储是庞大的能源供应体系中重要的一环, 而化学储能是应用最为广泛的储能方式之一。

在一些应用领域, 其技术突破的关键就在于动力电池能否实现更高的能量密度, 如纯电动汽车和混合动力

汽车等所需的二次电池的能量密度要达到 300 Wh/kg 以上, 而目前电动汽车电池的续航里程难以满足实际需求^[1]。现有的锂离子电池体系受材料所限, 导致其储能能力不足、能量密度难以达到要求, 因此, 需要开发具有更高能量密度的二次电池体系。单质硫(S)的理论比容量高达 1675 mAh/g, 并且 S 资源丰富、价格便宜, 同时锂硫电池具有 2600 Wh/kg 的超高理论能量密度^[2, 3]和较宽的工作温度范围, 因此, 锂硫电池成为高比能二次电池新体系研究领域中的热点, 且具有非常广阔的应用前景和非常重要的实用价值。

1.1 锂硫电池的工作原理

锂硫电池通常是以单质 S 为正极活性物质, 并包括金属锂(Li)负极、功能电解质以及正负极之间的隔膜。单质 S 一般是由 8 个 S 原子组成的环状 S₈ 分子构成, 为

收稿日期: 2020-06-19 修回日期: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51772030); 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910007023)

第一作者: 邓磊, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈人杰, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: chenrj@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006023

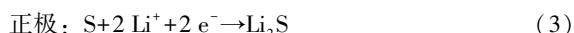
了克服单质 S 的绝缘性, 研究人员通常把 S 和导电材料复合, 形成 S 复合正极材料。

锂硫电池的充放电原理如图 1 所示^[4]。锂硫电池放电时, 负极金属 Li 被氧化, 失去电子变成锂离子(Li^+), 正极活性物质 S 得到电子, 同时结合 Li^+ 最终被还原成硫化锂(Li_2S)。其充电过程则是放电过程的逆过程。

锂硫电池在放电过程中, 负极金属 Li 与正极活性物质单质 S 完全反应时的电化学方程式如式(1)所示:



该反应放电过程的电极反应方程式如式(2)和式(3)所示:



该反应充电过程的电极反应方程式如式(4)和式(5)所示:

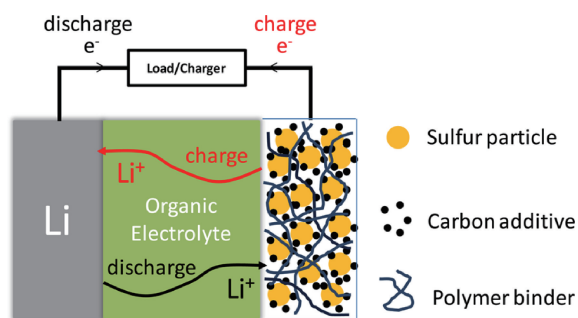
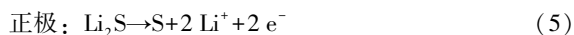


图 1 锂硫电池的充放电原理图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of lithium-sulfur batteries^[4]

以上锂硫电池总的反应方程式以及电极反应方程式看起来较为简单, 但是锂硫电池实际的充放电过程却是复杂的。典型的锂硫电池充放电电压曲线如图 2 所示^[4]。由图 2 可以看出, 锂硫电池的放电过程存在两个放电平台, 第一个放电平台是 2.3 V 左右的高放电平台, 对应

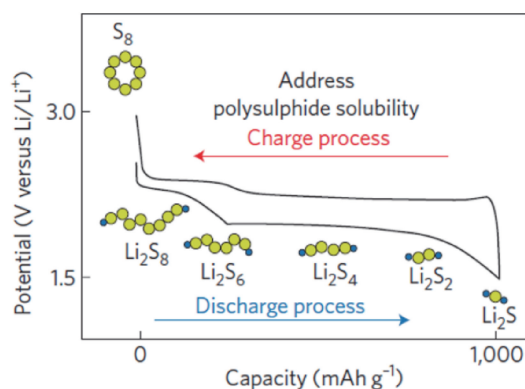


图 2 锂硫电池充放电平台曲线^[4]

Fig. 2 Charge/discharge profile of lithium-sulfur batteries^[4]

于环状的 S_8 接受电子生成一系列的长链多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$), 为固相到液相的转化过程; 第二个放电平台是 2.1 V 左右的低放电平台, 对应于长链多硫化锂进一步被还原生成短链多硫化锂(Li_2S_x , $1 \leq x < 4$), 为液相到固相的转化过程。整个电化学反应过程是两个多电子传递相变过程, 其中固相转化为液相过程的反应动力学很快, 但液相转化为固相 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的反应动力学则慢得多。

1.2 锂硫电池存在的问题

虽然锂硫电池的优点突出, 但是其仍存在一些问题:

(1) 单质 S 导电性差、活化难度大、利用率较低, 且锂硫电池 S 载量难以提高, 会影响锂硫电池的实际容量, 降低其能量密度。同时, 锂硫电池的放电产物 Li_2S_2 和 Li_2S 的电子电导率很低, 使得活性物质无法充分循环利用, 造成锂硫电池容量的衰减。

(2) 正极在充放电过程中的体积变化。由于 S 和 Li_2S 的密度不同, 分别为 2.03 和 1.66 g/cm^3 , 因此正极在充放电过程中会发生体积变化, 这会导致正极结构的改变, 从而造成电池容量的衰减; 严重的会导致正极粉化, 使电池损坏。

(3) 穿梭效应。正极活性物质 S 在放电过程中首先转化为溶于电解液的长链多硫化物, 长链多硫化物扩散至 Li 负极, 与金属 Li 发生反应, 生成短链多硫化物, 短链多硫化物扩散回 S 正极, 再次生成长链多硫化物, 这个过程的重复发生, 即为多硫化物的穿梭效应。该过程会造成电池的自放电, 成为锂硫电池稳定循环的最大障碍^[5, 6]。

针对上述锂硫电池存在的 3 个问题, 诸多研究人员从提升正极材料的导电性(提高活性物质的利用率)、制备具有多孔结构的正极材料(抑制充放电过程中正极体积的变化)以及研究能够有效吸附多硫化物的正极材料(抑制穿梭效应)入手, 研制出了性能优良的复合正极材料, 有效改善了锂硫电池的电化学性能^[7-9]。

此外, 锂硫电池还存在着金属 Li 被腐蚀和电解液耗尽等问题亟待解决。科研人员不断研究出特定结构的材料, 并将其用于锂硫电池, 以期改善锂硫电池的电化学性能。其中, 金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料具有孔径分布可控、孔隙率高以及易于功能化等诸多优点^[10, 11], 受到了越来越多的关注。通过对 MOFs 材料进行修饰改性, 制备的多种 MOF 复合材料、MOF 衍生材料表现出了更优的性能, 有效提升了电极反应动力学、改善了电池循环性能。本文围绕各类 MOF 基材料在锂硫电池正极中应用的研究进展进行了综述, 并对未来 MOF 基材料在锂硫电池正极中应用的发展趋势作出了展望。

2 MOF 基材料在锂硫电池正极中的工作机理

多硫化物的穿梭效应降低了锂硫电池的循环性能, 而研究发现, MOFs、MOF 复合材料以及 MOF 衍生材料作为锂硫电池正极骨架材料, 可有效地抑制多硫化物的穿梭效应^[12, 13]。MOF 基材料之所以具有以上优点, 可归功于其可选择的粒子尺寸、高的孔隙率以及其金属位点与多硫化物之间产生的路易斯酸碱相互作用, MOF 基材料在锂硫电池正极中的作用机理如图 3 所示。Zhou 等^[14]研究了 MOF 的粒径大小 (ZIF-8, 粒径分别为 15, 70, 200, 800 nm 和 2 μm) 对锂硫电池性能的影响, 研究结果

表明, 降低 MOF 粒子的粒径即可提高对 S 的利用率, 但只有在粒径大小适当时 (ZIF-8, 200 nm), 电极的循环稳定性才能达到最佳。同时, 研究发现具有多孔结构的材料有利于电解液的渗透和离子的扩散, 因此其被广泛应用于不同领域, 用于提高电化学性能^[15]。MOF 基材料中孔的存在, 赋予了骨架更好的吸附能力^[16], 且具有多孔结构的 MOF 基材料还具有提高 S 负载量以及抑制体积变化的能力。此外, MOF 基材料中具有大量金属位点, 该金属位点可与多硫化物中的 S 元素之间产生路易斯酸碱相互作用, 使得多硫化物被金属粒子吸附, 因此 MOF 基材料是优异的锂硫电池正极骨架材料。

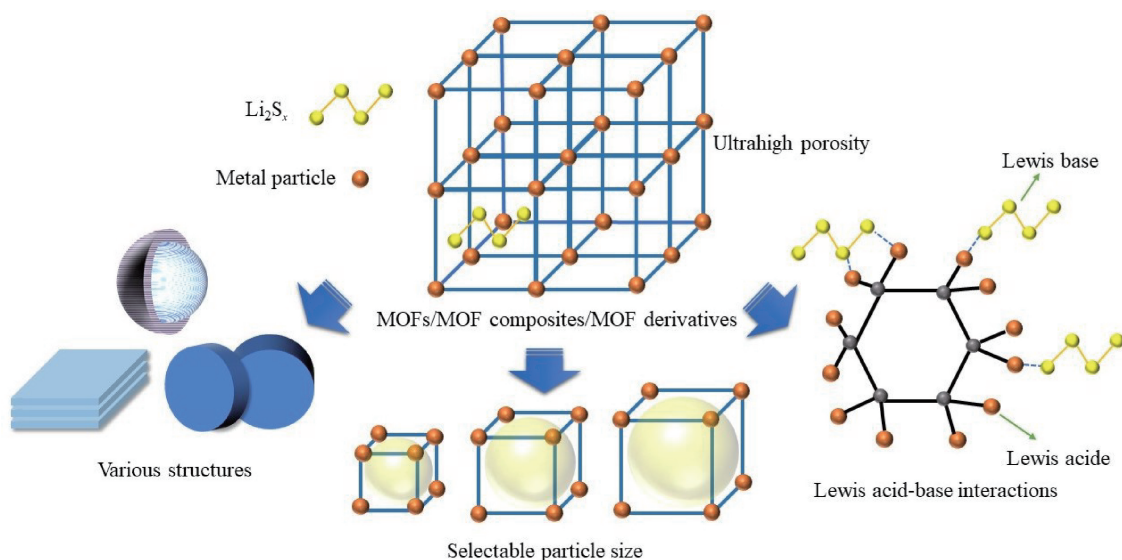


图 3 MOF 基材料在锂硫电池正极中的作用机理

Fig. 3 Illustration of the mechanism of MOFs-based materials in cathode of lithium-sulfur batteries

3 MOF 基材料在锂硫电池正极中的应用

锂硫电池的复合正极材料是锂硫电池研究的核心之一, 它对锂硫电池的电化学性能有着至关重要的影响^[17]。近年来, MOFs 被认为是锂硫电池正极骨架材料的优良选择^[18], 通过对 MOFs 材料进行修饰改性, 制备的多种 MOF 复合材料、MOF 衍生材料表现出了更优的性能^[19, 20]。

3.1 MOFs

2011 年, Demir-cakan 等^[18]首次将 MOFs 应用到锂硫电池正极材料中, 他们将介孔铬基 MOFs (MIL-100 (Cr)) 用作锂硫电池正极骨架, 并在该骨架中注入 S, 进一步将其应用于锂硫电池正极中, 显著提高了锂硫电池正极的容量保持率 (图 4a 和 4b)。透射电子显微镜和 X 射线光电子能谱测量结果表明, 在该锂硫电池循环过程中, 多硫化物与 MOFs 之间存在微弱的结合力, 且 MOFs 对多硫化物的捕获和释放是可逆的。

之后, 科研工作者们将 MOFs 材料与活性物质 S 用不同的方式复合, 并比较了所制得的复合正极的电化学性能。2013 年, Wang 等^[21]将 HKUST-1 MOF 与单质 S 在研钵中混合并研磨均匀, 其中 S 的质量分数为 40%, 此时得到的复合物为 HKUST-1/S; 然后将得到的 HKUST-1/S 在 428 K 的高温下加热处理 24 h, 此时得到的复合物为 HKUST-1 \supset S, 该复合物制备原理如图 4c 所示。进一步将 HKUST-1/S 与 HKUST-1 \supset S 分别制成锂硫电池正极, 比较两者的电化学性能。结果显示, 在 0.1C 的充电倍率和 0.05C 的放电倍率下, HKUST-1/S 与 HKUST-1 \supset S 都具有优异的首次放电比容量, 分别为 1507 和 1498 mAh/g; HKUST-1/S 在 50 周循环后放电比容量下降到 350 mAh/g, 而 HKUST-1 \supset S 在 170 周循环后仍有 500 mAh/g 的放电比容量, 表现出更加优异的电化学性能 (图 4d)。因此可得出结论, 通过加热步骤使 S 被 MOFs 结构包覆, 对于该正极电化学性能的提升作用是显著的。

研究者对多硫化物与 MOFs 结构中金属粒子之间的相互作用也进行了诸多研究^[13, 22]。Liu 等^[23]合成的 Mn-MOFs 分子具有立方结构, 其中有 9 个金属位点可作为活性位点, 能有效吸附多硫化物, 减少多硫化物损失。将此 Mn-MOFs 应用于锂硫电池正极材料中, 有效提升了该电池的电化学性能, 该电池在 300 周循环后仍有 990 mAh/g 的放电比容量。

近年来, 研究者还制备出了具有优良电化学性能的 MOF——石墨烯类似物。2019 年, Cai 等^[24]制备了石墨烯类似物 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$, 其是一种高导电性的 MOF, 将该 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 用作锂硫电池正极骨架, 并用碳纳米管 (CNTs) 取代传统的导电剂乙炔黑构建导电网络。实验结果表明, $\text{S}@\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 复合正极具有优良的倍率性能以及循环性能, 在 0.2C 的倍率下, 其首次放电比容量高达 1302.9 mAh/g, 且在 100 周循环后仍能保持

848.9 mAh/g 的放电比容量; 同时, 在 0.5C 倍率下循环 150 周和 1C 倍率下循环 300 周后, 其可逆放电比容量分别为 807.4 mAh/g 和 629.6 mAh/g。

基于铁电材料所具有的性质, 铁电 MOF 也被用作锂硫电池正极骨架。2020 年, Zhu 等^[25]使用铁电 MOF (FMOF) NUS-6 作为锂硫电池正极的骨架材料, 将其和与其结构相同但不具有铁电性和不含商用炭黑的 MOF 相比, 基于 FMOF 的正极具有低的容量衰减和高的循环稳定性。研究结果表明, FMOF 在锂硫电池放电电压下的极化反转行为(铁电材料具有的性质)可以通过极性-极性相互作用有效捕获多硫化物, 抑制多硫化物的穿梭效应, 提高锂硫电池的电化学性能。

总的来说, MOFs 颗粒尺寸、金属粒子种类和材料结构等都对多硫化物的吸附作用和穿梭效应的抑制效果有着重要的影响。

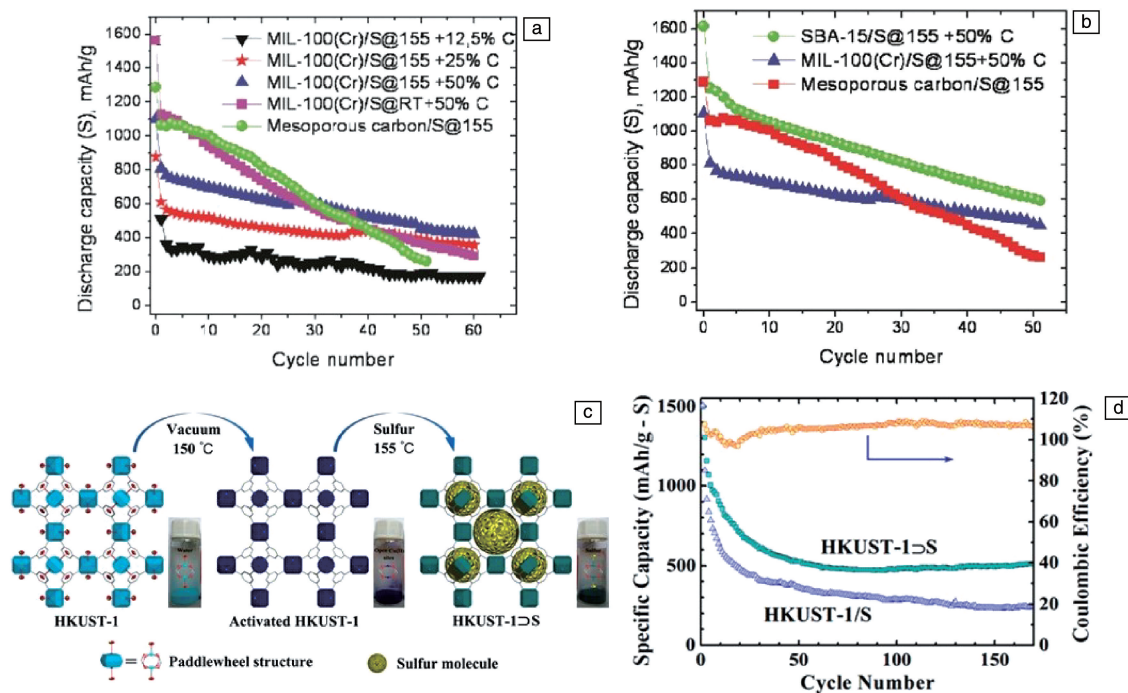


图 4 含有不同导电碳添加剂的 MIL-100(Cr)/S@155 复合材料的循环性能(a)^[18], MIL-100(Cr)/S@155+50% C, SBA-15/S@155+50% C 和 mesoporous carbon/S@155 在 0.1C 倍率下的循环性能(b)^[18], HKUST-1/S 的制备原理示意图(c)^[21], HKUST-1/S 与 HKUST-1/S@S 在 0.1C 的充电倍率和 0.05C 放电倍率下的循环性能以及 HKUST-1/S@S 的库伦效率曲线(d)^[21]

Fig. 4 Cycling performance of the MIL-100(Cr)/S@155 composites with different conductive carbon additives (a)^[18], cycling performance of the MIL-100(Cr)/S@155+50% C, SBA-15/S@155+50% C and mesoporous carbon/S@155 with 0.1C rate (b)^[18], schematic illustration of the preparation of HKUST-1/S (c)^[21], cycling performance of HKUST-1/S and HKUST-1/S@S at a 0.1C and 0.05C charge/discharge rate and Coulombic efficiency of HKUST-1/S@S (d)^[21]

3.2 MOF 复合材料

为了进一步提升 MOFs 材料复合 S 正极的性能, 研究者们将 MOF 复合材料作为锂硫电池正极骨架材料, 进行了大量研究。

具有高导电性的石墨烯在电化学储能领域有着重要的应用^[26, 27]。2014 年, Zhao 等^[19]为了提高 MOFs 骨架的导电性, 将石墨烯片 (GNS) 与 MIL-101(Cr)/S 复合制备出 GNS-MIL-101(Cr)/S, 并将其作为锂硫电池的正极

材料。在该合成过程中, S 通过熔融扩散法注入到 Cr-MOF MIL-101(Cr) 中, 制得 MIL-101(Cr)/S, 而 GNS 与 MIL-101(Cr)/S 的复合则是依靠 GNS 与 MIL-101(Cr)/S 之间的静电吸引, 使得 GNS 包覆在 MIL-101(Cr)/S 的表面, 最终得到 GNS-MIL-101(Cr)/S 复合材料, 该复合材料制备的原理图如图 5a 所示。GNS-MIL-101(Cr)/S 复合正极在 0.8C 倍率下循环 134 周后, 具有 809 mAh/g 的可逆放电比容量, 展现出优良的循环稳定性。2017 年, Hong 等^[28] 分别使用不同浓度的氧化石墨烯 (GO) 合成了 ZIF-67/石墨烯复合材料。以 ZIF-67/石墨烯作为正极材料骨架的好处是 ZIF-67 中的 Co 粒子能与多硫化物产生相互作用, 固定多硫化物; 同时, 石墨烯的存在可提高材料的导电性。他们共制备了 4 种不同浓度的 GO, 分别为 1, 2, 3 和 4 mg/L。当 GO 的浓度为 3 mg/L 时, ZIF-67/石墨烯-S 在 100 mA/g 的电流密度下展现出 1459 mAh/g 的最大首次放电比容量; 当电流密度为 1 A/g 时, 其展现出 409 mAh/g 的放电比容量; 而当电流密度再次下降到 100 mA/g 时, 其放电比容量恢复到 739 mAh/g。

除石墨烯外, CNTs 也被用来与 MOFs 复合。Mao 等^[29] 将 CNTs 贯穿于 3 种不同类型的 MOFs 晶体 (HKUST-1, ZIF-8 以及 MOF-5)。CNTs 交织在晶体中, 使该材料形成了分层结构, 进一步将其制成负载 S_8 的 MOFs/CNT 复合材料, 并应用于电极, 可显著增强该电极的导电性, 该复合材料薄膜的合成过程如图 5b 所示。在 3 种被测试的 MOFs 复合材料中, HKUST-1 基的表现出了最

好的性能。当 CNTs 与 HKUST-1 以 2:3 (质量比) 的比例混合且 S 的含量为 40% (质量分数)、倍率为 0.2C 时, 该电极表现出 1263 mAh/g 的首次放电比容量 (图 5c); 当在 2C 和 10C 的高倍率下, 该电极仍表现出 880 mAh/g 和 449 mAh/g 放电比容量; 当倍率恢复到 0.2C 时, 该电极放电比容量恢复到 1102 mAh/g。此外, 研究表明, 通过增加电极厚度, S@HKUST-1/CNT 电极也可以获得更高的 S 面载量, 且对于具有更高能量密度的软包锂硫电池, 可以保持约 70% (质量分数) 的 S 含量。

为了提升锂硫电池的性能, 聚吡咯 (ppy) 也被用来与 MOFs 复合。Jiang 等^[30] 制备出 3 种 MOFs, 分别为 MIT-101、MIT-101-53 和 PCN-224, 然后分别与 ppy 复合制得 3 种 ppy-S-in-MOF 复合材料, 其合成步骤如图 5d 所示。在该合成过程中, 首先制备 MOFs 并将其活化, 再将单质 S 注入到该多孔 MOFs 中, 最后, 用 ppy 包覆该多孔 MOFs, 即可制成 ppy-S-in-MOF, 得到目标材料。实验结果表明, MOFs 与 ppy 复合后, 材料电化学性能得到显著提升。在制备的 3 种 ppy-S-in-MOF 电极中, ppy-S-in-PCN-224 电极因具有交叉连接的孔道而表现出更加优异的电化学性能, 其在 10C 倍率下, 经过 200 和 1000 周循环后, 分别展现出为 670 和 440 mAh/g 放电比容量。

2020 年, Rana 等^[31] 制备了反铁电钙钛矿二甲胺甲磺酸锌 (DMAZF, $[(CH_3)_2NH_2]Zn(HCO_2)_3$), 研究发现, 当其与导电 CNTs 结合时, 可以减缓多硫化物在锂硫电池中的迁移速率。DMAZF 具有纳米孔结构以及锌 (Zn) 金属

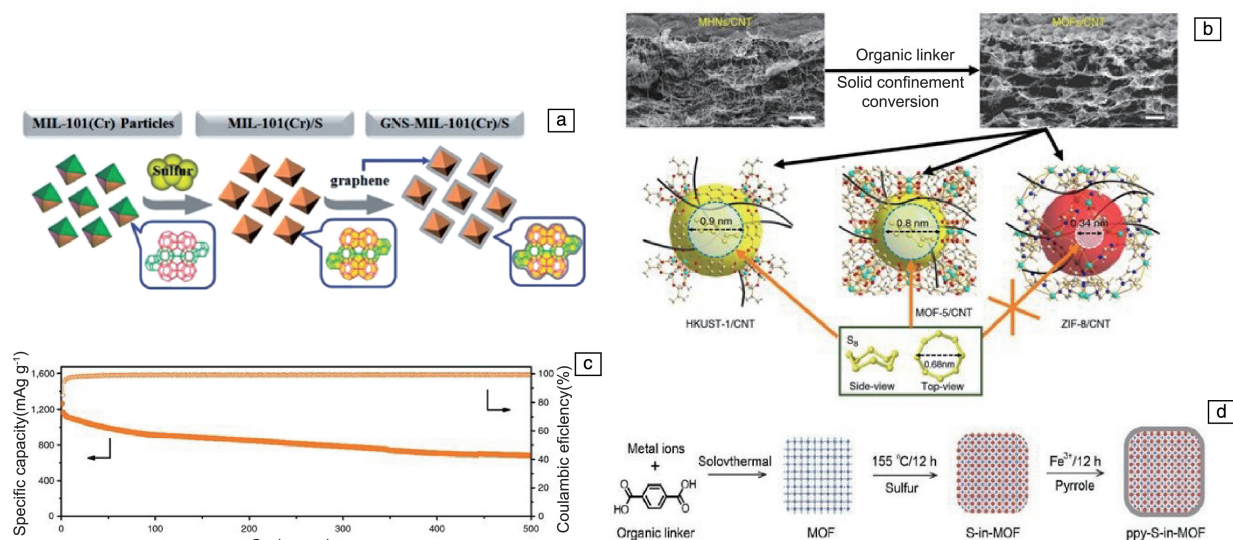


图5 GNS-MIL-101(Cr)/S复合材料的制备原理示意图(a)^[19], 负载 S_8 的MOFs/CNT复合材料薄膜的合成过程(b)^[29], S@HKUST-1/CNT电极的循环性能(c)^[29], ppy-S-in-MOF复合材料的合成步骤(d)^[30]

Fig. 5 Schematic illustration of the GNS-MIL-101(Cr)/S composite preparation (a)^[19], synthesis process of S_8 loaded MOFs/CNT composite thin films (b)^[29], cycling performance of S@HKUST-1/CNT electrode (c)^[29], synthetic procedure of ppy-S-in-MOF composite (d)^[30]

位点, 纳米孔促进了多硫化物的物理隔离; 而 Zn 位点作为路易斯酸位点能够吸附多硫化物, 同时作为催化位点可促进多硫化物的电化学反应。当 DMAZF/CNTs/S 复合正极的 S 载量为 5 mg/cm^2 时, 在 0.05C 倍率下, 其展现出 1260 mAh/g 的首次放电比容量; 在 0.1C 的倍率下, 其首次放电比容量为 1007 mAh/g , 且循环 120 周后, 其容量衰减仅为 0.07%, 表现出优良的电化学性能。

3.3 MOF 衍生材料

MOF 复合材料有效提升了锂硫电池正极的导电性, 但相比于 MOF 复合材料, MOF 衍生材料在电化学领域具有更广阔的应用空间。目前应用最为广泛的 MOF 衍生材料主要有碳基材料类 MOF 衍生材料和金属氧化物类 MOF 衍生材料。

碳基材料类 MOF 衍生材料具有导电性好和易于功能化等优点, 其中, 关于碳化 ZIF-8 制备衍生材料的研究较多^[20, 32-35]。Jiang 等^[20]首先通过无溶剂法合成了 ZIF-8-NS, 之后 ZIF-8-NS 被碳化成一种二维分层多孔碳纳米片 ZIF-8-NS-C, 接下来再向该碳纳米片中注入 S, 制得 S/ZIF-8-NS-C 复合材料, 该复合材料的制备原理如图 6a 所示。二维 ZIF-8-NS-C 纳米片中嵌入了分层的空隙, 构建了一个有效的导电网络, 从而使其具有快速传导电子和电化学反应快速的优点。此外, 碳骨架中的氮元素增强了碳骨架与多硫化物的相互作用。实验结果表明, S/ZIF-8-NS-C 正极具有优异的倍率性能和循环稳定性, 在 0.2C 倍率下, 其表现出 1162 mAh/g 的高放电比容量; 在 2C 倍率下, 其仍有 785 mAh/g 的放电比容量(图 6b); 在 0.5C 倍率下循环 300 周, 其容量衰减率仅为 0.12% 每圈。

ZIF-67 的碳化衍生材料同样具有优良的电化学性能^[36-38]。He 等^[37]将 ZIF-67 碳化制备出 Co, N 共掺杂的石墨碳, 然后通过液体渗透蒸发法将细小的 Li_2S 纳米粒子注入 ZIF-67 衍生的石墨碳中, 最终制备出 $\text{Li}_2\text{S}@ \text{C-Co-N}$ 复合材料, 该复合材料的制备原理如图 6c 所示。由于 Co 以及 N 粒子均匀地分布在该复合材料中, 从而使其具有了很好的催化性能, 同时又能够很好地保护可溶的多硫化物, 因此, $\text{Li}_2\text{S}@ \text{C-Co-N}$ 正极表现出了优异的电化学性能。 $\text{Li}_2\text{S}@ \text{C-Co-N}$ 电极在 0.2C 的倍率下, 展现出 1155.3 mAh/g 的首次放电比容量; 在 300 次循环后, 仍有 929.6 mAh/g 的放电比容量, 衰减率仅为 0.06% 每圈, 且在充放电循环过程中, 库伦效率接近 100%。

Bao 等^[39]通过溶剂热法制备出 GO@MOF-5 复合材料, 然后通过碳化获得 GO@Meso-C 衍生材料, 最后向该衍生材料中注入单质 S 得到 GO@Meso-C/S 复合材料, 其制备流程如图 6d 所示。实验证实, 与 GO@MOF-5/S 电极相比, GO@Meso-C/S 电极具有更好的动力学特性,

这是由于 GO@Meso-C/S 电极有良好的导电网络, 能有效提升 S 的利用率。

2019 年, Fang 等^[40]合成了一种分层有序碳质复合材料 Co,N-CNTs-CNS/CFC, 并将其用作锂硫电池正极骨架。其合成过程主要分为两步: 第一步, 将碳纤维布(CFC)浸入含有 2-甲基咪唑和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中, Co-MOFs 会长到碳纤维布上, 得到 Co-MOFs 阵列/CFC; 第二步, 将得到的 Co-MOFs 阵列/CFC 在 H_2/Ar (体积比为 1:9) 气氛下热解, 同时通入二甲基甲酰胺(DMF)蒸汽作为额外的碳源。两步过程后得到 Co,N-CNTs-CNS/CFC 复合材料, 其结构是: 交织的一维 CNTs 生长于二维的碳纳米片, 具有 Co 和 N 掺杂的二维碳纳米片垂直生长在三维的 CFC 上。其中, DMF 蒸汽提供了 CNTs 生长的碳源。研究结果表明, Co,N-CNTs-CNS/CFC 具有大量的活性位点和快速的电子/离子传输通道, 可以有效地固定和转化多硫化物。Co 和 N 杂原子的共掺杂可以增强 Co,N-CNTs-CNS/CFC 与多硫化物的相互作用, 促进多硫化物的氧化还原动力学, 因而, Co,N-CNTs-CNS/CFC 电极表现出了优良的电化学性能。同年, Fu 等^[41]通过简便易行的碳布活化方法合成了一种多孔碳材料, 并将其用作锂硫电池正极骨架。该合成过程中, 首先用浓酸 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 对碳布进行预处理(目的是提升碳布的亲水性), 得到氧化碳布 CC-O; 然后在 CC-O 上生长 Co-MOF, 得到 CC@Co-MOFs; 再将 CC@Co-MOFs 在火炉中进行高温加热碳化, 碳化后用 HCl 处理得到多孔碳布 PCC; 最后在管式炉中将 S 升华引入到 PCC 中, 并将引入 S 的 PPC 用作锂硫电池正极材料。研究结果证实, 生长在碳布上的 Co-MOFs 在高温处理过程中与氧化的碳布发生反应, 首先转变为 Co_3O_4 相, 再逐渐转变为 CoO 相, 在此基础上建立出具有微孔、中孔和大孔的三维互连层次碳网络。多孔碳布作为 S 负载材料在锂硫电池正极上的成功应用, 证实了 MOF 衍生物用于碳布的活化具有应用前景。

2020 年, Chen 等^[42]通过 MOFs 衍生的方法制备出 $\text{Mo}_2\text{C-C}$ 纳米八面体($\text{Mo}_2\text{C-C Nos}$), 其中 Mo_2C 纳米粒子是嵌入进三维多孔碳基质中的。 Mo_2C 纳米粒子的存在不仅可以形成 Mo—S 固定多硫化物, 还能作为电催化剂提升多硫化物转化的氧化还原反应动力学。同时, 相互交联的多孔碳基质不仅促进了电解液的渗透以及电子离子的传递, 还有效抑制了正极体积的变化。研究结果表明, $\text{Mo}_2\text{C-C Nos}@ \text{S}$ 正极具有优秀的电化学性能, 其在 0.1C 和 1C 的倍率下, 分别有着 1396 和 1050 mAh/g 的首次放电比容量, 在 1C 的倍率下循环 600 周, 容量衰减率仅为 0.0457% 每圈; 当 S 载量高达 4.2 mg/cm^2 、

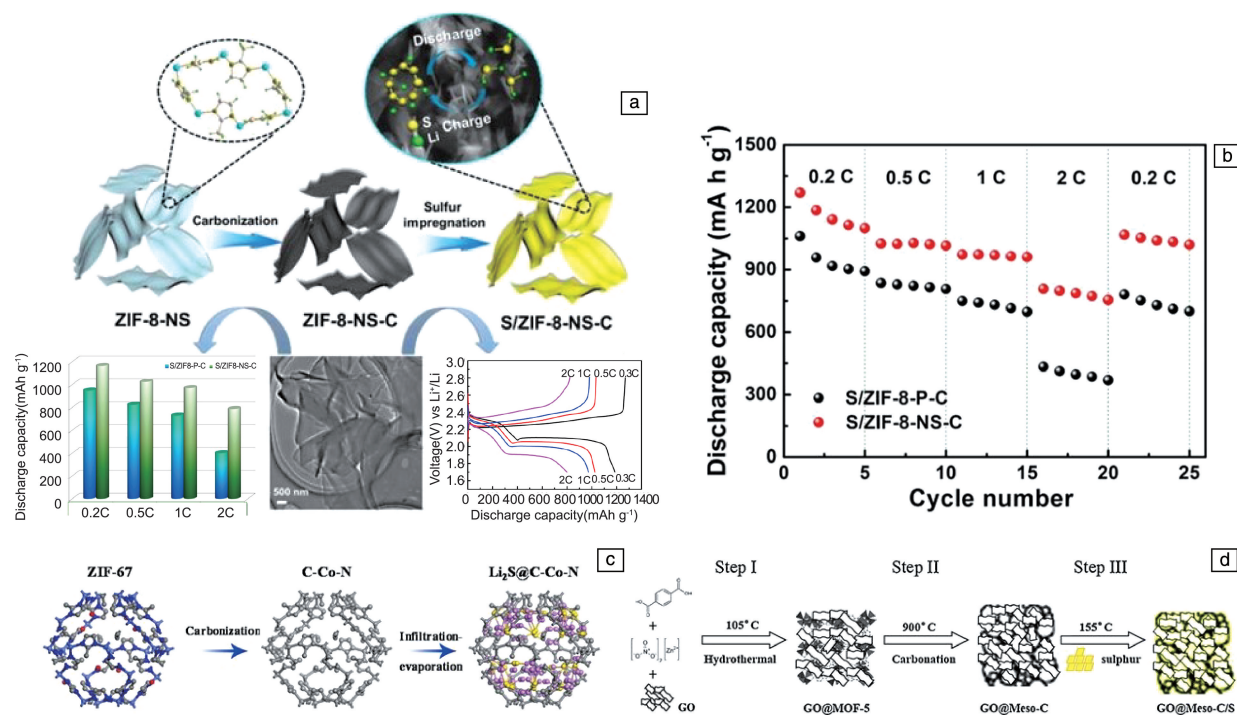


图6 S/ZIF-8-NS-C复合材料的制备原理图(a)^[20], S/ZIF-8-NS-C和S/ZIF-8-P-C的倍率性能(b)^[20], Li₂S@C-Co-N复合材料的制备原理图(c)^[37], GO@Meso-C/S多元复合材料的制备流程图(d)^[39]

Fig. 6 Schematic illustration of the S/ZIF-8-NS-C composite preparation (a)^[20], rate performance of S/ZIF-8-NS-C and S/ZIF-8-P-C (b)^[20], schematic illustration of the synthetic procedure of the Li₂S@C-Co-N composite (c)^[37], synthesis procedure of the GO@Meso-C/S multi-composites (d)^[39]

充放电倍率为0.5C时,表现出807 mAh/g的首次放电比容量,且循环100周后,仍有623 mAh/g的放电比容量。

与碳基材料类MOF衍生材料相比,金属氧化物类MOF衍生材料同样可以有效改善锂硫电池的循环性能^[43-45]。2018年,Xu等^[43]制备出了一种多孔的N-Co₃O₄@N-C纳米十二面体复合材料,该复合材料是由ZIF-67经过热解衍生而来的,实现了N元素同时在Co₃O₄以及碳骨架中的掺杂。当N-Co₃O₄@N-C复合材料被石墨烯包覆后,形成了多孔N-Co₃O₄@N-C/rGO-S复合材料,该复合材料的S负载量可高达5.89 mg/cm²,其制备原理如图7a所示。在2C的倍率条件下,循环1000周后,多孔N-Co₃O₄@N-C/rGO-S正极(S负载量:2.13 mg/cm²)仍有611 mAh/g的放电比容量(图7b),展现出了优越的循环稳定性。实验证实:N-Co₃O₄@N-C纳米十二面体能有效吸附多硫化物,抑制多硫化物的穿梭;N元素掺杂能有效增强与多硫化物结合键的键能,并且还能提升该纳米十二面体的导电性;此外,相互连接的多孔结构在充放电过程中有利于电子传递和减轻因活性物质体积变化而带来的影响。

Li等^[44]合成了MOFs衍生的多孔TiO₂,将其应用于锂硫电池正极中,能有效抑制多硫化物的穿梭。TiO₂-S

复合正极在0.2 A/g的电流密度下,具有1329 mAh/g的首次放电比容量,且在循环150周后,仍有800 mAh/g的放电比容量,展现出优良的循环性能。2020年,Liu等^[45]制备出MOFs衍生的原位碳包覆过渡金属氧化物(Fe₃O₄@C),其可有效吸附多硫化物,抑制多硫化物的穿梭效应,进而提升了锂硫电池的倍率性能以及循环稳定性。研究表明,在1C的倍率条件下循环超过300周,该复合材料容量衰减率仅为0.002%每圈。

除了将MOFs进行碳化和氧化,制备碳基材料类MOF衍生材料和金属氧化物类MOF衍生材料外,也有研究人员将MOFs进行硫化,制备出金属硫化物类MOF衍生材料,且该衍生材料展现出了良好的电化学性能。2019年,作者课题组^[46]通过MOFs衍生出超级细小的CoS₂纳米粒子,其嵌入在rGO两侧的多孔炭中,形成CoS₂-LBLCN复合材料,其制备原理如图7c所示。以CoS₂-LBLCN为骨架制成S@CoS₂-LBLCN复合正极(S负载量:1.8 mg/cm²),进行电化学测试,结果显示:该电极在1C和5C倍率下,分别有1180.7和700 mAh/g的首次放电比容量,并且在5C倍率下循环1000周,容量衰减率仅为0.033%每圈(图7d),展现出了优异的倍率性能和循环稳定性。

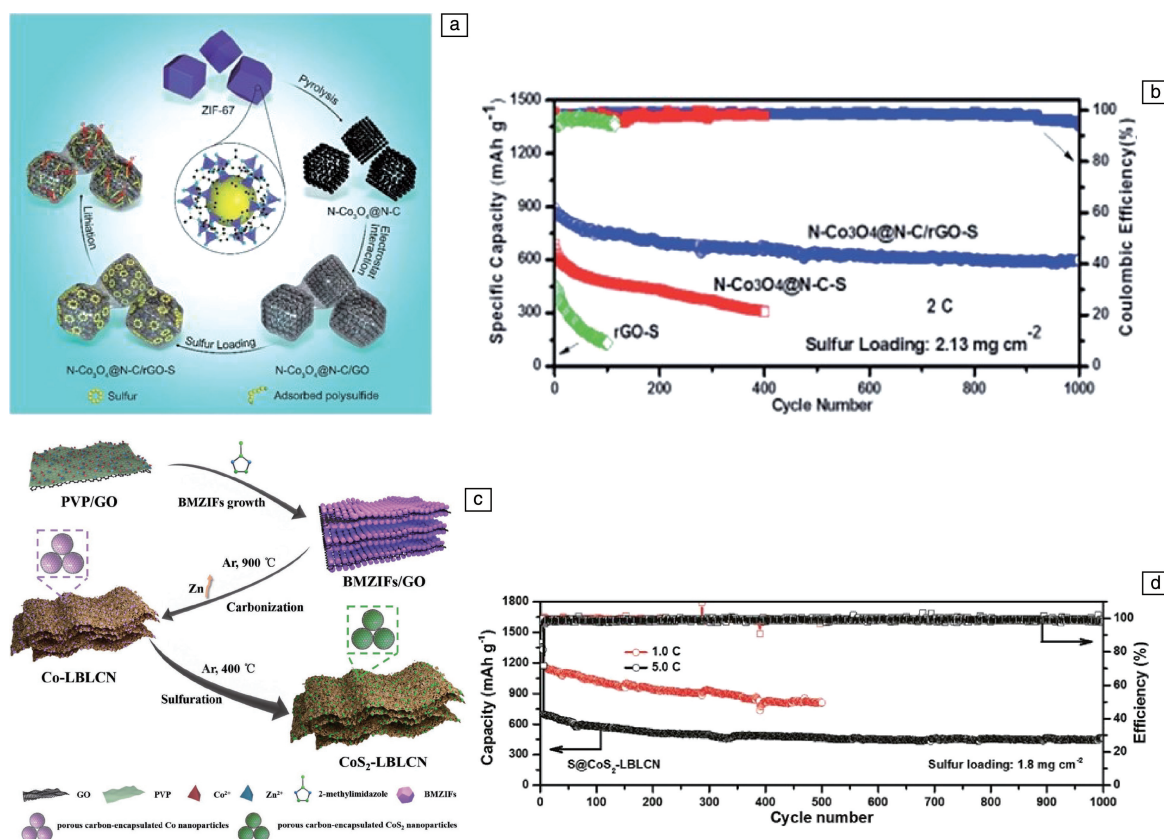


图 7 $N-Co_3O_4@N-C/rGO-S$ 复合材料的制备原理示意图 (a)^[43], $N-Co_3O_4@N-C/rGO-S$, $N-Co_3O_4@N-C-S$ 和 $rGO-S$ 在 2C 的放电倍率下的循环性能 (S 负载量: $2.13\ mg/cm^2$) (b)^[43], $CoS_2-LBLCN$ 复合材料的制备原理示意图 (c)^[46], $S@CoS_2-LBLCN$ 正极在 1.0C 和 5.0C 的高倍率下的循环性能 (d)^[46]

Fig. 7 Schematic illustration of the formation of $N-Co_3O_4@N-C/rGO-S$ composite (a)^[43], cycling performances of the $N-Co_3O_4@N-C/rGO-S$, $N-Co_3O_4@N-C-S$ and $rGO-S$ electrodes at a 2C discharge rate (sulfur loading: $2.13\ mg/cm^2$) (b)^[43], schematic illustration of the synthesis process of $CoS_2-LBLCN$ (c)^[46], cycling performances of $S@CoS_2-LBLCN$ cathodes at high current rates of 1.0C and 5.0C (d)^[46]

4 结 语

近些年, MOFs 材料因具有孔径分布可控、孔隙率高以及易于功能化等诸多优点, 引起了锂硫电池领域科研工作者极大的研究兴趣, 因此, 各种 MOFs、MOF 复合材料以及 MOF 衍生材料被不断地开发和研究出来。将 MOF 基材料应用到锂硫电池正极中, 能够吸附多硫化物, 显著提升电池正极反应动力学, 进而改善电池的循环性能。

虽然 MOF 基材料已被广泛探索应用, 但对其研究仍存在不足, 未来可从以下方面着手改进。首先, 对部分类别的 MOF 基材料研究不够充分, 需要进行更加全面深入的研究, 例如, 金属硫化物类 MOF 衍生材料。另外, 可以尝试制备多金属 MOF 基材料, 综合不同金属粒子的作用。其次, 对 MOF 基材料而言, 制备条件对其结构和性能有着重要的影响, 应加强对其制备条件的优化, 明

确其制备过程的控制难点, 从而更好地实现 MOF 基材料的可控重复制备。最后, 目前 MOF 基材料在锂硫电池中的应用研究尚处于实验室阶段, 而且其价格较为昂贵, 寻找可替换低成本原材料, 并降低制备过程的成本, 从而实现其大规模的制备和应用, 进一步推动 MOF 基材料和锂硫电池的发展。

参考文献 References

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* Nature Materials[J], 2011, 11(2): 19-29.
- [2] ZHANG G, ZHANG Z W, PENG H J, *et al.* Small Methods[J], 2017, 1(7): 1700134.
- [3] BAI S Y, ZHU K, WU S C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2016, 4(43): 16812-16817.
- [4] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, *et al.* Chemical Reviews [J], 2014, 114(23): 11751-11787.
- [5] MIKHAYLIK Y V, AKRIDGE J R. Journal of the Electrochemical So-

- ciety[J], 2004, 151(11): A1969-A1976.
- [6] LIAO J B, YE Z B. Batteries[J], 2018, 4(2): 22.
- [7] ZHANG Y S, ZHANG P, LI B, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2020, 27: 159-168.
- [8] ZHANG S J, ZHANG P, HOU R H, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 47: 281-290.
- [9] ZHANG X L, ZHANG P, ZHANG S J, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 51: 378-387.
- [10] LEE K J, LEE J H, JEOUNG S, *et al.* Accounts of Chemical Research[J], 2017, 50(11): 2684-2692.
- [11] CHEN L Y, LUQUE R, LI Y W. Chemical Society Reviews[J], 2017, 46(15): 4614-4630.
- [12] XU G Y, DING B, PAN J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(32): 12662-12676.
- [13] ZHENG J M, TIAN J, WU D X, *et al.* Nano Letters[J], 2014, 14(5): 2345-2352.
- [14] ZHOU J W, YU X S, FAN X X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(16): 8272-8275.
- [15] MIAO F J, LU N, ZHANG P, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(29): 1808994.
- [16] ZHENG Y, ZHENG S S, XUE H G, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(8): 3469-3491.
- [17] ZHAO G Y, SUN X, ZHANG L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 389: 8-12.
- [18] DEMIR-CAKAN R, MORCRETTE M, NOUAR F, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2011, 133(40): 16154-16160.
- [19] ZHAO Z X, WANG S, LIANG R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(33): 13509-13512.
- [20] JIANG Y, LIU H Q, TAN X H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(30): 25239-25249.
- [21] WANG Z Q, LI X, CUI Y J, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2013, 13(11): 5116-5120.
- [22] ZHANG J T, LI Z, CHEN Y, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2018, 130(34): 11110-11114.
- [23] LIU X F, GUO X, WANG R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(6): 2838-2844.
- [24] CAI D, LU M J, LI L, *et al.* Small[J], 2019, 15(44): 1902605.
- [25] ZHU F L, TAO Y L, BAO H F, *et al.* Chemistry A European Journal[J/OL], 2020. (2020-06-10) [2020-06-19]. <https://doi.org/10.1002/chem.202002198>.
- [26] ZHANG P, LI Z, SHAO G S. Energy & Environmental Materials[J], 2018, 1(1): 5-12.
- [27] LU K L, ZHANG P, MIAO F J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 821: 153207.
- [28] HONG J Y, JUNG Y J, PARK D W, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 259: 1021-1029.
- [29] MAO Y Y, LI G R, GUO Y, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8: 14628.
- [30] JIANG H Q, LIU X C, WU Y S, *et al.* Angewandte Chemie[J], 2018, 130(15): 3980-3985.
- [31] RANA M, AL-FAYAAD H A, LUO B, *et al.* Nano Energy[J], 2020, 75: 105009.
- [32] YANG M J, HU X H, FANG Z S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 27(36): 1701971.
- [33] DING B, WANG J, CHANG Z, *et al.* ChemElectroChem[J], 2016, 3(4): 668-674.
- [34] TAN Y B, JIA Z Q, LOU P L, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 341: 68-74.
- [35] CHANG Z, DING B, DOU H, *et al.* Chemistry A European Journal[J], 2018, 24(15): 3768-3775.
- [36] LI Y J, FAN J M, ZHENG M S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(6): 1998-2004.
- [37] HE J R, CHEN Y F, LV W Q, *et al.* ACS Nano[J], 2016, 10(12): 10981-10987.
- [38] XIAO D J, LI Q, ZHANG H F, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(47): 24901-24908.
- [39] BAO W Z, ZHANG Z, CHEN W, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 127: 342-348.
- [40] FANG D L, WANG Y L, QIAN C L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(19): 1900875.
- [41] FU Y, HU J, WANG Q, *et al.* Carbon[J], 2019, 150: 76-84.
- [42] CHEN G L, LI Y J, ZHONG W T, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2020, 25: 547-554.
- [43] XU J, ZHANG W X, CHEN Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(6): 2797-2807.
- [44] LI C X, LI Z Q, LI Q, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2016, 215: 689-698.
- [45] LIU G X, FENG K, CUI H T, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 381: 122652.
- [46] LI W L, QIAN J, ZHAO T, *et al.* Advanced Science[J], 2019, 6(16): 1802362.

(编辑 费蒙飞)