海胆状碳纳米管/纳米多面体超结构用于长寿命锂硫电池

彭翊杰 张 强

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

过去的二十多年中, 锂离子电池由于较高的能量密度逐渐占有能源存储市场, 广泛应用于消费电子产品中。近年来电动汽车和可再生能源等高端应用的发展对二次电池的性能提出了更高的要求。开发更高能量密度的二次电池体系势在必行。以单质硫为正极, 能提供高达 $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的理论容量, 与金属锂负极构建锂硫电池, 理论能量密度可达 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有很好的应用前景¹。另外, 单质硫储量丰富、价格低廉、环境友好, 具有很好的应用前景。然而单质硫的电化学特性使得锂硫电池具有固有的难题: (1) 硫及放电产物电子/离子导率低; (2) 中间产物多硫化物易溶解流失; (3) 充放电过程中正极材料体积变化大。这些问题使得实际的锂硫电池容量低、衰减快、循环寿命短。同时考虑到实用化场合, 现有的正极中硫的单位面密度偏低(小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 削弱了锂硫电池相对传统锂离子电池的竞争力。

设计理想的硫正极骨架材料是解决上述问题的重要途径。纳米碳基材料由于其高导电性、高比表面积和可调的孔结构成为最受关注的一类硫正极骨架材料²。然而碳基材料非极性的特性使其不能有效吸附极性的多硫化物³。因此对纳米碳基材料进行必要的极性修饰将强化骨架材料对多硫化物的吸附特性, 从而提升电池性能。现有的骨架材料往往需要复杂的制备工艺, 同时其结构难以同时满足上述所有需求, 进而制约了锂硫电池性能的提高。

在近期发表的 *Nano Letters* 杂志上, 南京大学金钟、刘杰课题组⁴报道了一种海胆状的、金属钴纳米颗粒和氮原子共修饰的碳纳米管/纳米多面体超结构(Co-NCNT/NP)作为理想的硫正极骨架材料。这种结构可以通过一步法在还原气氛下热解锌/钴双金属类沸石咪唑骨架材料得到, 合成方法非常简便。一方面, 有机质热解过程中金属锌的挥发有利于微孔/介孔多级结构多面体的形成; 另一方面, 金属钴纳米颗粒催化掺氮碳纳米管在多面体表面生长, 构筑互联互通的导电网络。金属钴纳米颗粒和掺杂氮原子均有助于吸附极性中间产物, 促进表面的氧化还原反应。将 Co-NCNT/NP 作为硫骨架材料, 含硫 80% 的硫正极首次放电比容量达到 $1240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在长达 1500 周循环后仍保有 60% 的容量。即使将硫的单位面密度增加至 $3.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 基于 Co-NCNT/NP 仍具有高容量下循环的稳定性。该课题组为解决硫正极问题提供了一种简单有效的新思路。

References

- (1) Yin, Y. X.; Xin, S.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186. doi: 10.1002/anie.201304762
- (2) Liang, J.; Sun, Z. H.; Li, F.; Cheng, H. M. *Energy Storage Mater.* **2016**, *2*, 76. doi: 10.1016/j.ensm.2015.09.007
- (3) Peng, H. J.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11018. doi: 10.1002/anie.201505444
- (4) Chen, T.; Cheng, B.; Zhu, G.; Chen, R.; Hu, Y.; Ma, L.; Lv, H.; Wang, Y.; Liang, J.; Tie, Z.; Jin, Z.; Liu, J. *Nano Lett.* **2016**, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04433