

金属所高性能锂硫电池用多组元复合电极材料研究获系列进展

硫作为正极材料，具有较高的理论比容量(比现有商用正极材料的容量高出一个数量级)，同时还具有成本低廉、储量丰富和环境友好等优点，因而锂硫电池被认为是电化学储能中最有前景的新一代电池之一。但是锂硫电池在走向实际应用过程中，仍有许多问题亟待解决，如硫和放电产物硫化锂的低电导率、在充放电过程中形成的可溶性多硫化物在正负极间的穿梭效应等，会显著影响电池的倍率性能和循环寿命。为了解决这些问题，可通过在电极材料中，引入客体材料(如碳材料、金属氧化物和氮化物等)形成多组元复合电极，利用客体材料的高导电性和对多硫化物的吸附、限制作用来抑制穿梭效应，从而提高锂硫电池性能。

近期，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室先进炭材料研究部储能材料与器件研究组在高性能多组元复合硫电极材料方面开展了系列研究工作。他们首先采用密度泛函理论计算，以氮掺杂石墨烯作为模型，发现在不同的氮掺杂形式中吡啶氮的团簇能够较强烈地吸附多硫化物分子，并提出了组元与多硫化物相互作用的能量判断关系。在此基础上，通过氨气高温处理氧化石墨烯的方法，获得了具有优异电化学性能、高含氮量的氮掺杂石墨烯。为了进一步提高对多硫化物的限制效果，将碳纳米管对多硫化物的物理限制作用与有机硫聚合物中碳-硫键对多硫化物的化学限制作用相结合，将有机硫聚合物装填到阳极氧化铝为模板合成出的碳纳米管中，制备出有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(图1)。该复合材料通过碳纳米管的管腔物理限制多硫化物溶解，同时利用有机硫聚合物中的碳-硫键进行化学方式固定硫，协同抑制了多硫化物的穿梭效应。

然而，对于非极性的碳材料，即使通过掺杂等处理仍不能进一步提高其对极性多硫化物的有效吸附，从而难以完全抑制穿梭效应。理论计算的结果表明，利用极性氧化物来化学吸附多硫化物、抑制穿梭效应的效果要明显优于碳材料。但是绝缘的氧化物会阻碍电子和锂离子的传输，降低硫的利用率和倍率性能。如何综合两者的特点，找到高导电的极性吸附材料就成为研究的核心。为此，研究人员提出构建具有化学锚定多硫化物的碳基复合材料电极的研究思路，将碳纳米材料和具有化学锚定多硫化物功能的高导电金属氮化物相结合，采用一步水热法将氮化钒纳米带负载在三维石墨烯基体上，以多硫化锂作为活性物质填充在石墨烯与氮化钒复合材料集流体的三维孔道中(如图2所示)。这种复合的正极结构既充分利用了石墨烯三维骨架和孔结构，又结合了高导电的极性氮化钒对多硫化物的化学吸附和转化促进作用，有效解决了由“穿梭效应”带来的容量衰减及库伦效率低等问题，获得了优异的电化学性能。相比于单一的石墨烯电极，氮化钒/石墨烯复合电极的极化更小、氧化还原反应动力学更快，显示了较好的倍率和循环性能，在高性能锂硫电池的应用中可能具有巨大潜力。同时，金属氮化物是一个大家族，其高导电性与化学极性的特征，可为相关电化学应用提供新选择。

基于以上研究结果的相关论文分别发表于《纳米-能源》(Nano Energy 2016, 25, 203-210)、《碳》(Carbon 2016, 108, 120-126)、《先进材料》(Advanced Materials DOI:10.1002/adma.201603835)和《自然-通讯》(Nature Communication DOI: 10.1038/ncomms14627)。上述工作得到了国家重点研发计划项目、国家自然科学基金项目、中科院先导项目、中科院青年创新促进会和金属所创新基金项目等的资助。

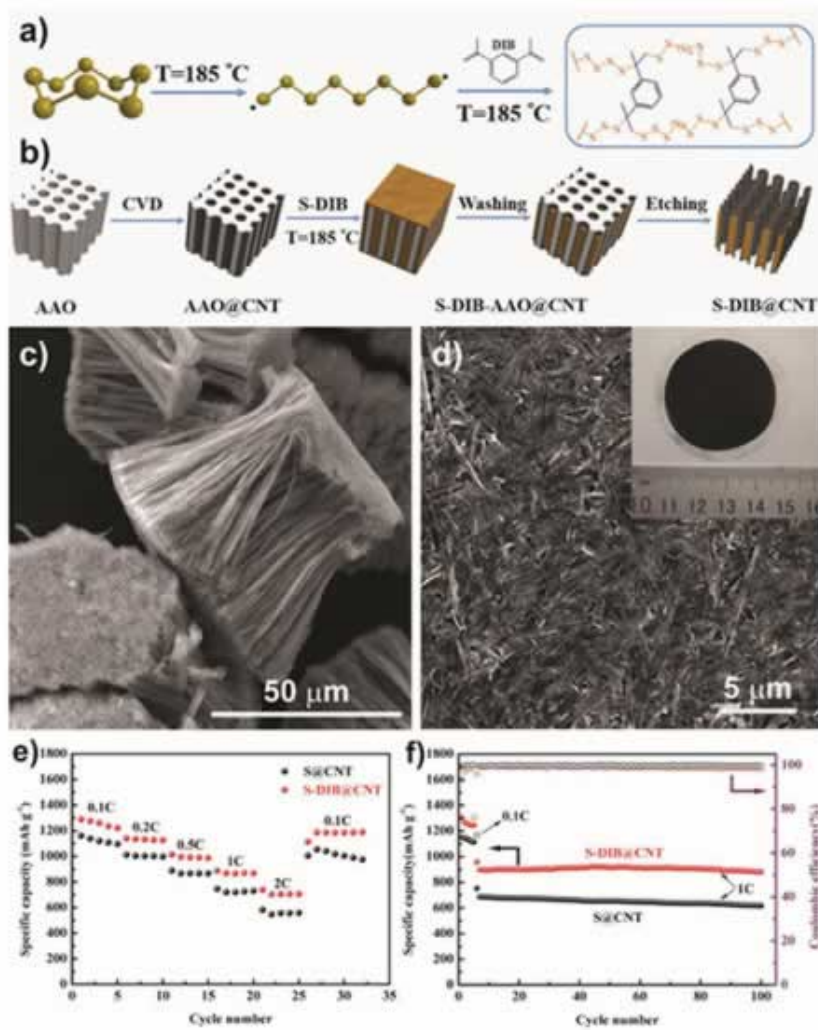


图1 有机硫聚合物(a) 和有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(b)的合成示意图; 有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(c)和膜电极(d)的扫描电镜照片; 物理和化学双重限制的有机硫聚合物/碳纳米管与单一物理限制的硫/碳纳米管复合材料的倍率性能 (e)和循环性能(f)对比。

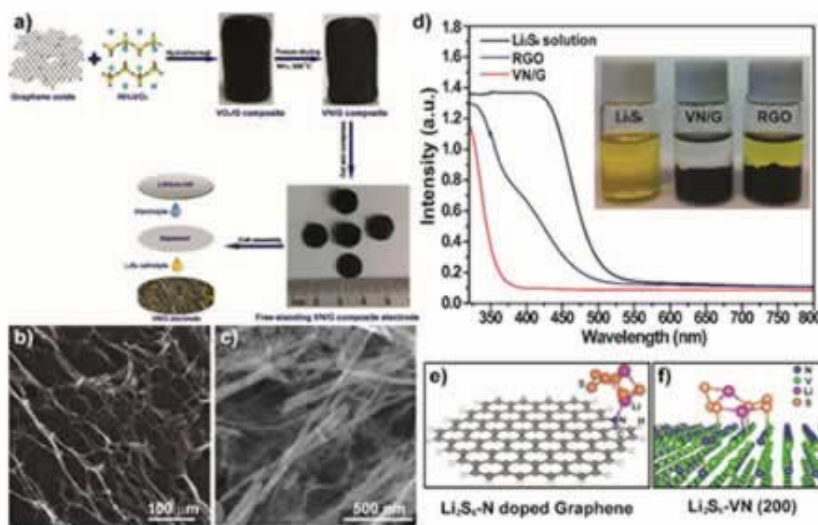


图2 (a) 氮化钒/石墨烯复合材料的制备及锂硫电池组装示意图; 氮化钒/石墨烯复合材料的扫描电镜照片(b)和扫描透射电镜照片(c); (d) 氮化钒/石墨烯复合材料对多硫化物的吸附性能; 氮掺杂石墨烯(e)与氮化钒(f)与多硫化物相互作用的理论计算模型。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105534.html>