

## 高负载大倍率锂硫电池的正极异质掺杂骨架研究获系列进展

移动电子设备、低排放电动车和智能电网等应用对储能体系的能量密度提出了更高的要求，促使人们不断探索能够超越现有锂离子电池的新型电池体系。基于多电子转换反应的锂硫电池由于其高能量密度（2567

Wh/kg）和资源丰富性而展现出非凡的

潜力。然而，单质硫及其放电产物（ $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2$

S）的绝缘性、充放电过程中由可溶多硫化锂引起的“穿梭效应”、电极体积膨胀等缺点极大阻碍了锂硫电池体系的商业化发展。将杂原子或者金属纳米粒子作为活性位点掺杂入异形多孔碳框架可以有效地解决上述问题，在确保均匀负载高含量硫和良好导电性的同时，还可以化学地吸附多硫化物，有效地限制“穿梭效应”，并且加速催化多硫化物转换反应，提高倍率性能（*Journal of Energy Chemistry* 2019, 38, 94-113）。近期，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员李驰麟带领的团队在高负载大倍率锂硫电池正极的异质掺杂骨架的合成设计方面取得系列研究进展，相关成果先后发表在*Energy Storage Materials*、*ACS Nano* 等期刊上。

中空碳球由于良好的导电性、高的比表面积、可调的孔结构和低的密度，是高载量硫宿主材料的理想之选。目前，中空碳球主要由模板法制得，过程复杂且试剂有害。该团队提供了一种基于自牺牲模板法合成N/O杂原子双掺杂的中空碳微球的合成方案。采用微米级的球形碳氮聚合物（g-

$\text{C}_3\text{N}_4$

）作为自牺牲模板和富氮的前驱体，在外层包覆PDA，通过简单的高温碳化方法去除内层的碳氮聚合物模板，同时外部PDA碳化多孔纳米片，从而得到N/O杂原子双掺杂的中空碳微球（HCMs）。HCMs有着大量多孔纳米片组成的壳，具有高的比表面积（ $873\text{ m}^2/\text{g}$ ）和孔容（ $4.84\text{ cm}^3/\text{g}$ ），其N和O含量可达5.36和6.99 atom%。得到的HCMs-S电极由于其物理限制效应、亲锂吸附和催化转化等优点，在2C大倍率下的可逆容量约为900 mAh/g，900次循环后的保留容量约为530 mAh/g。即使在高硫含量（90%）和载量（ $4.84\text{ mg}/\text{cm}^2$ ）的条件下，也得到了700

mAh/g的优异可逆容量。长期高倍率的循环不影

响正极端纳米结构 $\text{Li}_2\text{S}$ 的均匀沉积，负极端的锂沉积也没有枝晶生成。该工作开发了一种可实现微米级C-S颗粒和高载量锂硫电池的简便方法，其碳宿主微结构以二维结构单元自组装成的三维骨架为特征，具有丰富的内部连通的质量/电荷传输通道。相关成果发表于*Energy Storage Materials*（2019, DOI: 10.1016/j.ensm.2019.06.009）上。

二维层状多孔碳具有比表面积大、导电性好以及催化活性位点易铺展调控等优点，可以有效地负载硫分子，减缓硫电极的体积膨胀效应，加快电子和离子传输，而且二维层状结构也可以增加多硫化物与催化活性位点的接触。该团队使用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 同时作为高温溶剂和造孔剂，其在900

高温碳化富氮的生物质腺嘌呤

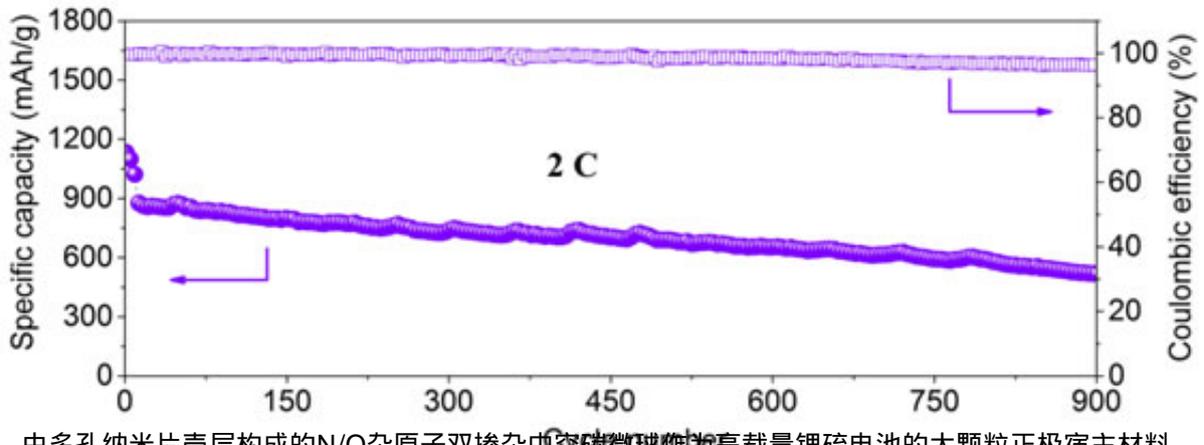
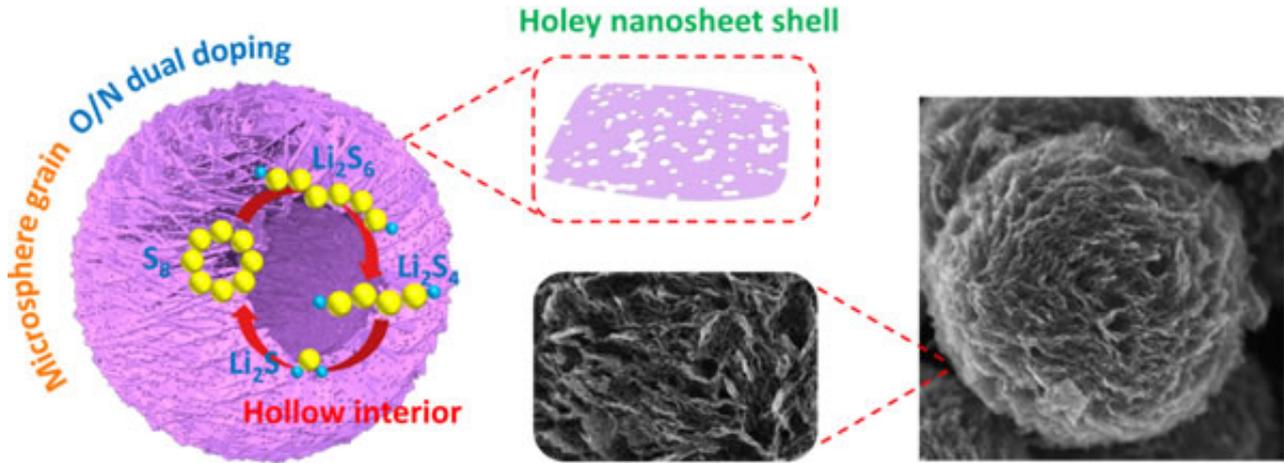
（Adenine）时起到交联模板作用，且辅以少量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂，最后得到共掺杂Co/N作为双亲锂-亲硫位的二维层状结构交织的石墨化多孔碳（Co-CNCs），其具有褶皱的整体形貌特征。受益于其丰富的层间体积、稳定的石墨化结构、均布的化学吸附位和电催化活性位点，S@Co-CNCs在0.2C的初始容量为1290.4

mAh/g，在大倍率为2C时可稳定循环至少600圈，且具有极小的每圈循环衰减率（0.029

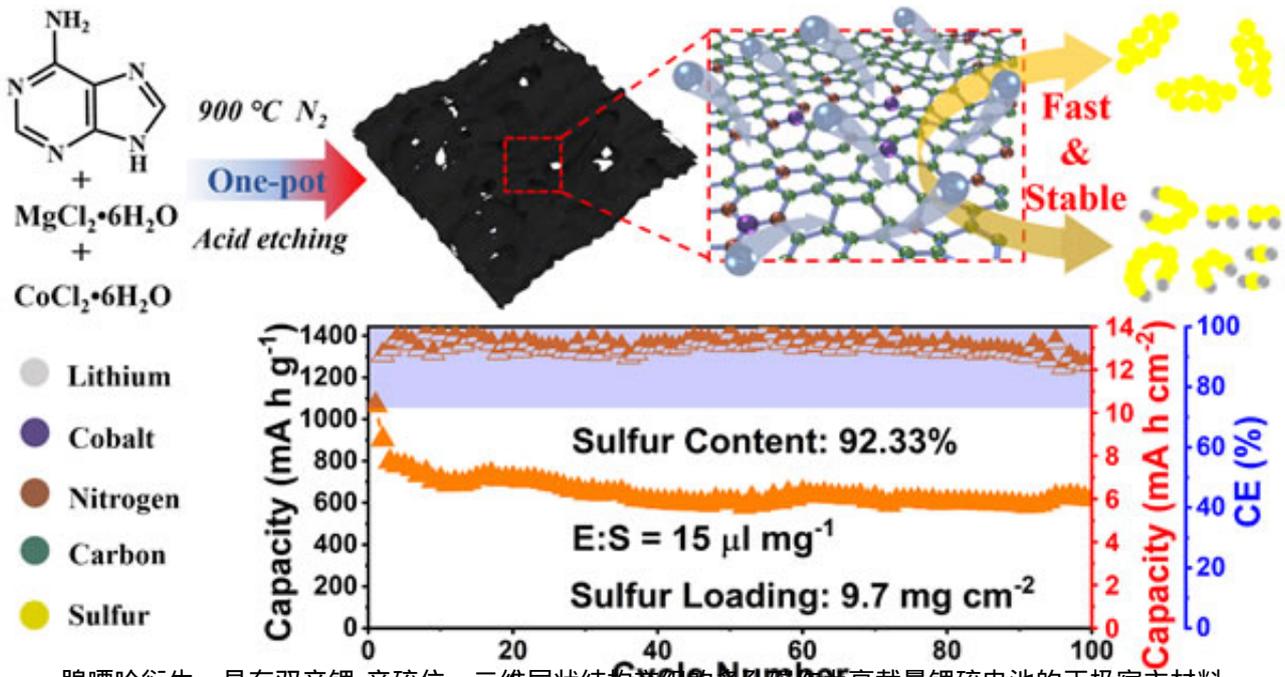
%），其倍率性能测试可容忍20C的超高倍率。另外，即使在92.33 wt%的超高硫含量时，H-S@Co-CNCs电极能在 $5\text{ }\mu\text{l}/\text{mg}$ 的极低E/S（电解液体积/硫质量）比下稳定倍率循环；H-S@Co-CNCs在 $9.7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 的高面积载量下，以6

mAh/cm<sup>2</sup>的面容量可稳定循环至少100圈。该复合正极可在大倍率长时间循环下仍然维持完整的初始形貌，实现均匀的S/Li<sub>2</sub>S电沉积，而且该锂硫电池的负极无明显枝晶形成。相关成果发表于*ACS Nano*（2019, 13, 9520-9532）上。

相关研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金等的资助和支持。



由多孔纳米片壳层构成的N/O杂原子双掺杂中空碳微球作为高载量锂硫电池的大颗粒正极宿主材料



腺嘌呤衍生、具有双亲锂-亲硫位、二维层状结构交联的多孔碳作为高载量锂硫电池的正极宿主材料

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/145059.html>