过程工程所等发现阳离子掺杂锂硫电池催化剂设计新规律

锂硫电池具有超高的理论能量密度，并且资源丰富、成本低廉、环境友好，是具有潜力的下一代储能电池。但反应动力学缓慢和中间物种多硫离子穿梭效应导致活性物质利用率低和容量快速衰减，影响了锂硫电池的应用。

近日，中国科学院过程工程研究所资源化工与能源材料研究部研究员张会刚与美国阿贡国家实验室博士陆俊合作发现了通过调节多硫离子吸附来设计高效锂硫电池催化剂的规律，并验证了多硫离子吸附与催化活性之间的“火山型”关系，为理解原子和分子水平的催化过程和设计更高效的锂硫催化剂提供了方案。

高效锂硫催化剂能够增强对多硫离子的吸附和催化转化，有效抑制穿梭效应，是锂硫电池领域的研究重点和难点。为设计高效锂硫催化剂，国内外开展了大量研究工作，但在催化机制方面尚待深入研究，尤其在原子和分子水平上吸附与催化的内在关联方面，限制了锂硫催化剂的高效设计和改性。

研究团队基于d带调控锂硫催化剂设计思路（ACS nano 2020, 14, 6673-6682；Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1906661）的进一步扩展和总结，通过一系列3d金属掺杂ZnS，调整活性位点的d带中心，从而精确调控催化剂对多硫离子的吸附能力。多硫离子吸附与催化活性之间的“火山型”关系被实验和理论计算加以验证，产生火山规律的根源在于过强吸附抑制了产物脱附。由于锂硫电池初始和终态产物是固体，容易钝化催化剂位点，该研究设计合理实验发现了强吸附导致的“钝化”现象，为理性设计锂硫电池提供了机理性认识，由此开发的Co0.125Zn0.875S表现出比简单二元化合物更高的催化活性。通过一系列3d金属掺杂ZnS，研究能够实现对活性位点d轨道的连续调控，从Cu掺杂到Mn掺杂，d带中心上移，吸附能不断增强。晶体结构分析表明，吸附增强使得金属-硫键变短，硫-硫键被拉长弱化，对应的差分电荷密度图中金属-硫键上产生了更多的电子转移。对称电池和不同温度下的CV表征催化性能，从Cu掺杂到Mn掺杂，催化性能并没有呈现随吸附增强不断提升的趋势，而是呈现出先升高后下降的“火山型”规律。当Co掺杂ZnS时，具有最优的催化性能。

为了表征钝化现象，科研人员将催化剂负载到高速旋转的圆盘电极上，此时，圆盘电极上的反应产物被快速甩到溶液中，而不会影响后续地催化反应。从图3b可以看出，在第一圈到第二十圈的还原过程中，当以Co掺杂ZnS作为催化剂时，其电流值的衰减较小，而Mn掺杂ZnS的电流值不断降低。该钝化实验可以表明，对于Mn掺杂ZnS而言，过强的吸附使得催化剂表面的转化产物难以脱附，影响了后续的催化反应，因此其催化活性随吸附增强而降低。

研究提供了设计锂硫电池催化剂的理性认识基础，通过揭示钝化现象以及强吸附对催化过程的影响，解释了计算结果和实验不一致的原因。相关研究成果于发表在Nature Catalysis上。研究工作得到国家重点研发计划大科学装置前沿研究专项和国家自然科学基金的支持。

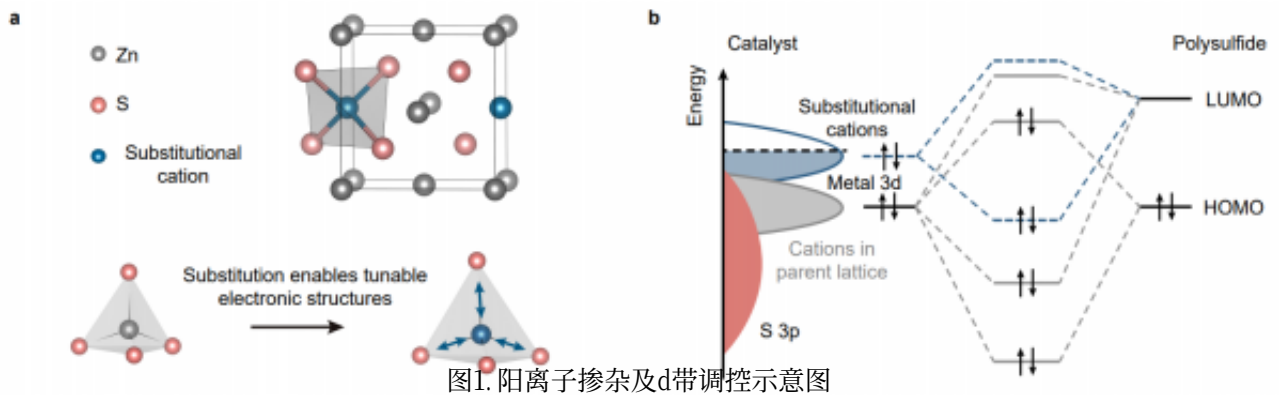

图1. 阳离子掺杂及d带调控示意图

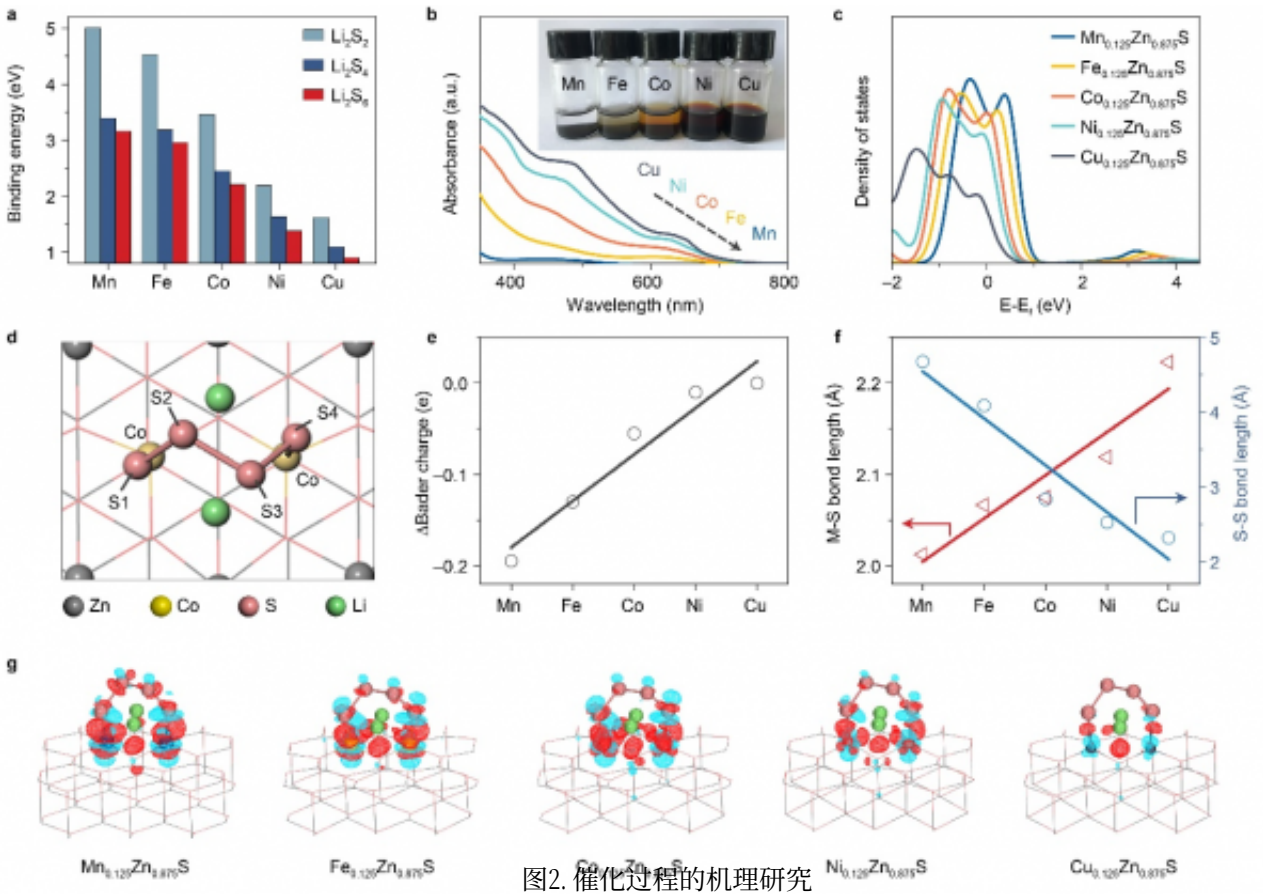

图2. 催化过程的机理研究

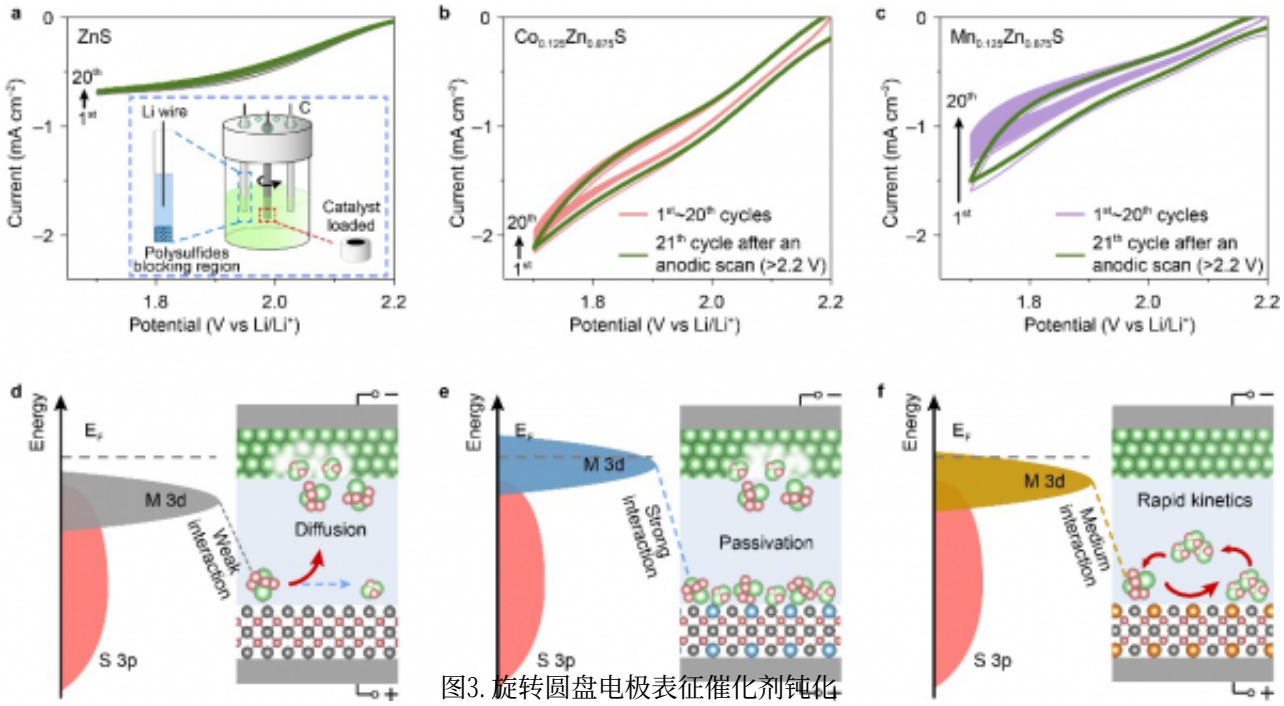

图3. 旋转圆盘电极表征催化剂钝化

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/183356.html