



# 仿生催化 MOF 材料的正极硫载体的设计及其在锂硫电池中的应用研究

曾清涵<sup>1</sup>, 杨俊桦<sup>1</sup>, 李庆华<sup>1,2\*</sup>

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510006; 2. 广东工业大学机电工程学院, 广东广州 510006)

**摘要:** 锂硫电池(LSBs)以 $1\ 675\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高理论比容量和 $2\ 600\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的高理论能量密度,被视为未来储能体系的有力竞争者。然而,LSBs在充放电过程中所产生的穿梭效应,导致多硫化物(LiPSs)在电解液中溶解和正极活性物质损失,从而引发容量衰减,严重限制了其实际应用。因此,设计具有高效催化活性的材料,以限制LiPSs扩散并加速其氧化还原反应动力学,被认为是解决上述问题的关键途径。虽然生物小分子催化剂具有优异的氧化还原特性,但在传统电解液中的高溶解性却限制了其循环稳定性。以金属团簇作为中心和有机配体作为连接单元所组成的金属-有机框架材料(MOFs),具有比表面积大、孔隙率高、孔结构高度有序、结构可调 and 可设计性等优势,通过分子工程设计有望在其纳米空间中实现对有机小分子催化剂的固定和精确调控。为此,基于仿生催化理念,设计了一种新型MOF(UiO-TECP),即将生物还原剂三(2-羧乙基)膦(TCEP)通过纳米限域策略固定于MOF孔道内,制备高效硫载体材料。其中,MOFs的有序孔道结构通过纳米限域作用来抑制LiPSs的扩散,而孔内固定的TECP能够有效促进二硫键的断裂,加速LiPSs的转化反应。电化学测试结果表明,基于S/UiO-TECP正极的LSBs在1 C电流密度下实现了 $841.6\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量,并在500圈循环中保持极低的容量衰减率(每圈0.06%)。通过将仿生催化与MOF结构设计相结合,显著提升了LSBs的循环性能和动力学特性,为开发新型多功能硫载体材料提供了重要理论支撑与实践指导。

**关键词:** 锂硫电池;硫载体;正极;多硫化物;金属-有机框架材料;仿生催化;穿梭效应;纳米限域

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)06-0977-08

**引文格式:** 曾清涵,杨俊桦,李庆华. 仿生催化MOF材料的正极硫载体的设计及其在锂硫电池中的应用研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(6):977-984.

ZENG Qinghan, YANG Junhua, LI Qinghua. Sulfur Cathode Design Based on Bio-Catalytic Metal-Organic Framework and Its Catalytic Performance in Lithium-Sulfur Batteries[J]. Materials Research and Application,2024,18(6):977-984.

## 0 引言

锂硫电池(LSBs)在过去数十年间被广泛视作下一代储能体系的有力竞争者,因硫单质具备显著的理论比容量( $1\ 675\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、较高的理论能量密度( $2\ 600\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),同时硫单质还具有储量丰富及生态友好特性的优势<sup>[1-5]</sup>。然而,单质硫在充放电过程中易生成可溶性多硫化锂(LiPSs),该物质在反应中不仅呈现出缓慢的氧化还原反应动力学,还会在电极之间扩散而引发穿梭效应,进而导致容量衰减和活性物质损失,使LSBs在实际应用中面临较大阻碍<sup>[6-8]</sup>。近年来,研究者们通过设计多孔或极性的硫载体材料来限制LiPSs的生成,从而使穿梭效

应得到了部分缓解<sup>[9-11]</sup>。但是,硫的还原反应(SRR)涉及到复杂的多步转化及反应动力学缓慢<sup>[12]</sup>,致使长期循环过程中LiPSs易在正极侧持续积累,进而加剧穿梭效应。为解决这一问题,设计具有高效催化位点的功能硫载体材料来调节SRR成为有力的研究手段。目前,各种催化剂,如过渡金属化合物<sup>[13-14]</sup>、单原子催化剂<sup>[15]</sup>和有机小分子催化剂<sup>[16]</sup>,逐渐成为解决缓慢的SRR问题并在一定程度上提高LSBs性能的强大竞争者。其中,具有高效催化选择性的有机小分子催化剂在促进LiPSs催化转化方面具有一定潜力,例如被用作蛋白质化学研究中二硫键的定量还原剂二硫苏糖醇(DTT)<sup>[17]</sup>和

收稿日期:2024-11-13

基金项目:国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20230556)

作者简介:曾清涵,博士研究生,研究方向为锂硫电池。Email: zqinghan2022@163.com。

通信作者:李庆华,博士,助理研究员,研究方向为储能材料的设计和开发。Email: liqinghua168vip@163.com。

三(2-羧乙基)膦(TCEP)<sup>[18]</sup>,均表现出对LiPSs的高效催化转化能力。然而,这类有机小分子催化剂在电解液中具有高度可溶性,易受浓度梯度影响,在电极间迁移与锂负极发生副反应而造成损失。金属-有机框架材料(MOFs)是一类由金属团簇和可调节有机配体组成的多孔晶态材料,其具有高孔隙率、结构有序性和化学可设计性等优势<sup>[19-27]</sup>。通过创新性的分子工程设计策略有望在MOFs独特的纳米空间内实现对有机小分子催化剂的精确固定和有效调控,从而达到对催化活性和选择性的有效控制。

本文将生物还原剂TCEP通过纳米限域作用固定在MOFs的纳米空间内,设计了一种基于仿生催化设计的MOF(UiO-TECP),并作为LSBs的高效硫载体材料。其中,充放电所产生的LiPSs会通过极性相互作用被限制在MOFs的孔内,一定程度减缓了穿梭效应。同时,纳米限域的TCEP催化剂不仅能实现对二硫键的定向破坏,而且在电解液中表现出不溶性,可持久调节SRR,以及具有在长期循环中抑制LiPSs穿梭的能力。另外,用S/UiO-TECP正极组装的LSB表现出优异的倍率性能和长循环稳定性,其在高倍率3C下放电比容量高达在745.6 mAh·g<sup>-1</sup>。在1C倍率下可达500次循环的长循环稳定性,单圈循环衰减率低至0.06%。

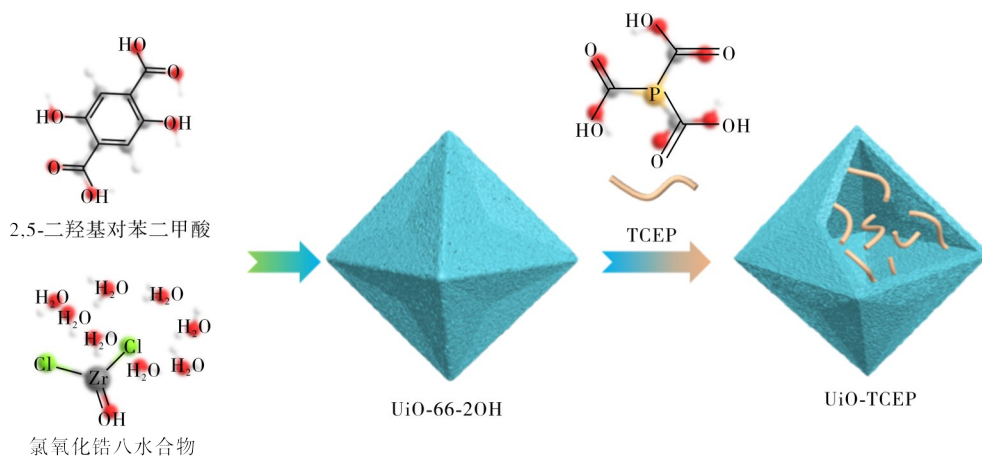


图1 UiO-66-2OH和UiO-TCEP的合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of synthetic route of UiO-66-2OH and UiO-TCEP

### 1.3 正极材料的制备

采用硫熔融扩散法制备正极材料。首先将UiO-TCEP和硫按质量比1:4进行混合,然后置于密封的高压釜中155℃下加热12h,得到S/UiO-TCEP复合材料。将S/MTCEP复合材料、碳纳米管(CNT)和粘结剂(PVDF)按质量比8:1:1混合,随后加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂并均匀搅拌混合6h,得到正极浆料。将正极浆料均匀地

## 1 实验部分

### 1.1 UiO-66-2OH的制备

首先,称取644mg的氯化锆八水合物( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )和396mg的2,5-二羟基对苯二甲酸( $H_2BDC-2OH$ ),将二者放入50mL的圆底烧瓶中,加入5mL去离子水和5mL的冰乙酸,搅拌均匀并超声5min。然后,将圆底烧瓶置于95℃的油浴中回流1h,待冷却至室温后离心分离出固体,并用N,N-二甲基甲酰胺和甲醇洗涤固体数次后置于60℃鼓风干燥箱内烘干。最后,将得到的固体置于研钵中研磨成粉末,再置于在100℃下真空干燥24h,以对样品进行活化。

### 1.2 UiO-TCEP的制备

首先,取250mg的三(2-羧乙基)膦(TCEP)溶于10mL的甲醇溶液中制备出TCEP前驱体溶液,随后将TCEP前驱体溶液在室温下惰性气氛中注入含有活化UiO-66-2OH的烧瓶中并密封。然后,搅拌烧瓶内溶液24h,以去除TCEP前驱体溶液,并用8mL的四氢呋喃(THF)溶液代替,且至少浸泡5h,随后在惰性气氛下用8mL的THF洗涤3次。最后,将所得到的样品(UiO-TCEP)在室温下真空干燥3h后,将其放在手套箱中储存以备使用。图1为UiO-66-2OH和UiO-TCEP制备过程示意图。

涂布在铝箔上,制备得到S/UiO-TCEP正极材料,其中极片上的硫载量约为1.6 mg·cm<sup>-2</sup>。同理,S/UiO-66-2OH正极的制备工艺与上述步骤相似。

### 1.4 电池组装

#### 1.4.1 对称电池组装

将S和Li<sub>2</sub>S(摩尔比为5:1)溶于含有1.0% LiNO<sub>3</sub>的1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiTFSI(DOL和DME体积比1:1)溶液中,在80℃下剧烈搅拌18h,制备出

0.02 mol·L<sup>-1</sup> Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 电解液。将质量分数 80% 的 UiO-TCEP(或者 UiO-66-2OH)与质量分数 20% 的 PVDF 进行混合,随后加入适量的 NMP 溶剂并均匀搅拌混合 3 h,得到浆料。将浆料涂布在铝箔上,制备出不同的 MOF 电极片,电极片上 MOF 的载量为 1.0 mg·cm<sup>-2</sup>。将电极片作为工作电极和对电极,中间放一片隔膜(Celgard 2500),同时加入 30 μL 的 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 电解液,对称电池组装完成。

#### 1.4.2 扣式电池组装

将 S/UiO-TCEP 正极、隔膜(Celgard 2500)和锂片,在高纯氩气氛手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。电解液由 1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiTFSI、体积比为 1:1 的 DOL+DME 溶液和 1.0% LiNO<sub>3</sub> 组成,电解液/硫(E/S)为 20 μL·mg<sup>-1</sup>。

#### 1.5 材料表征及电化学测试

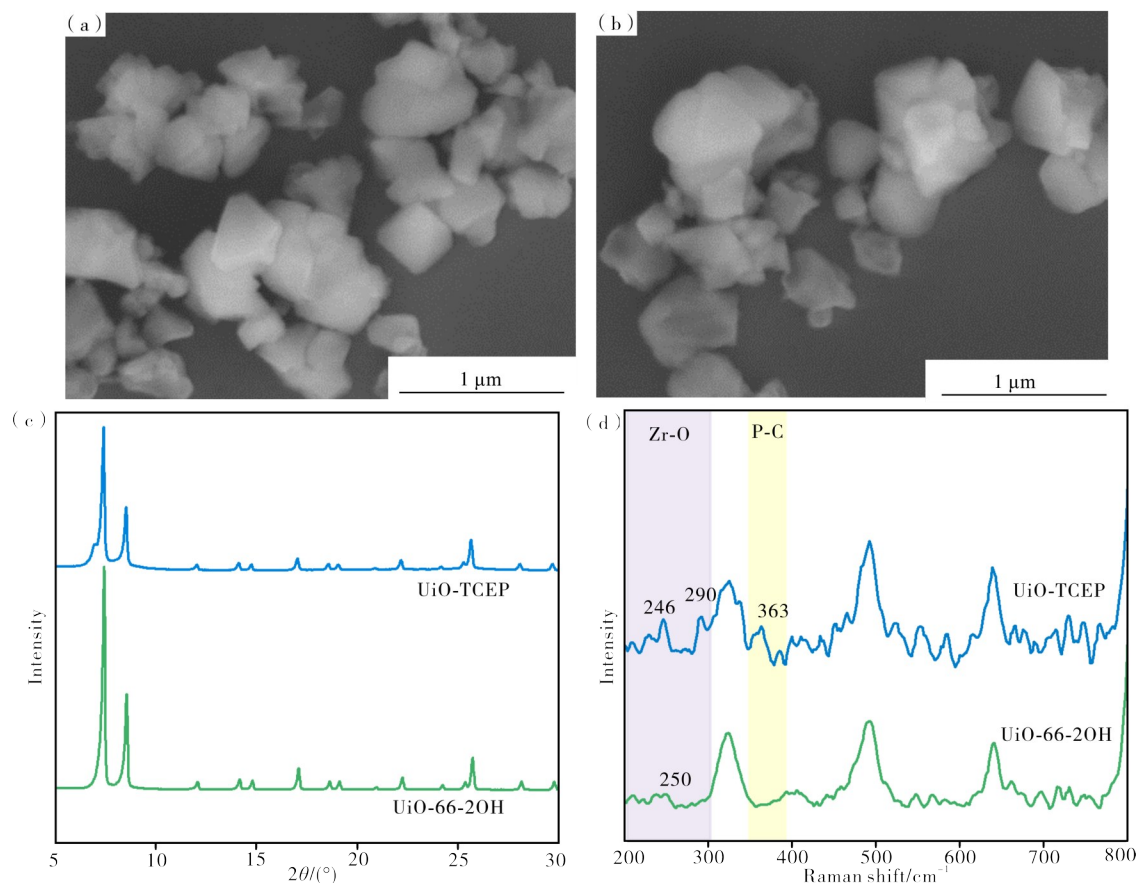
粉末 X 射线衍射(PXRD)数据,利用 SmartLabTM 9 kW X 射线衍射仪(Cu Kα 辐射,γ=1.541 Å、2θ=5°—30°)进行测定;使用场发射扫描电镜(FEI-SEM, Thermo scientific apreo C, USA),

对样品进行形貌分析;运用型号为 UV-2600 的分光光度计(UV-vis),来获取紫外线-可见光波段的光谱数据;采用 Neware 电池测试系统(CT-ZWJ-4'S-T-1U, Shenzhen, China),对电池进行恒电流充放电性能测试,其放电和充电的截止电压分别为 1.7 和 2.8 V;使用电化学工作站(Autolab 302N),进行循环伏安(CV)测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对所制备的 MOFs 材料进行形貌表征,结果如图 2(a)和图 2(b)所示。从图 2(a)和(b)可见:UiO-66-2OH 具有高度规则的正八面体结构,平均颗粒尺寸约为 300 nm;UiO-TCEP 保持了与 UiO-66-2OH 相同的形态和粒径,晶体表面没有团聚的三(2-羧乙基)膦(TCEP)颗粒。通过 UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 粉末的 X 射线衍射(PXRD)图谱(见图 2(c)),验证了 UiO-66-2OH 的结晶度在引入 TCEP 分子前后得到了很好的保持,均为 fcu(面心立方)拓扑结构<sup>[28]</sup>。为了进一



(a)—UiO-66-2OH 的 SEM 图;(b)—UiO-TCEP 的 SEM 图;(c)—不同 MOFs 的 XRD 图;(d)—不同 MOFs 的 Raman 图。

(a)—SEM image of UiO-66-2OH;(b)—SEM image of UiO-TCEP;(c)—XRD patterns of different MOFs;(d)—Raman spectra of different MOFs.

图 2 UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 的材料表征

Figure 2 Materials characterizations of UiO-66-2OH and UiO-TCEP

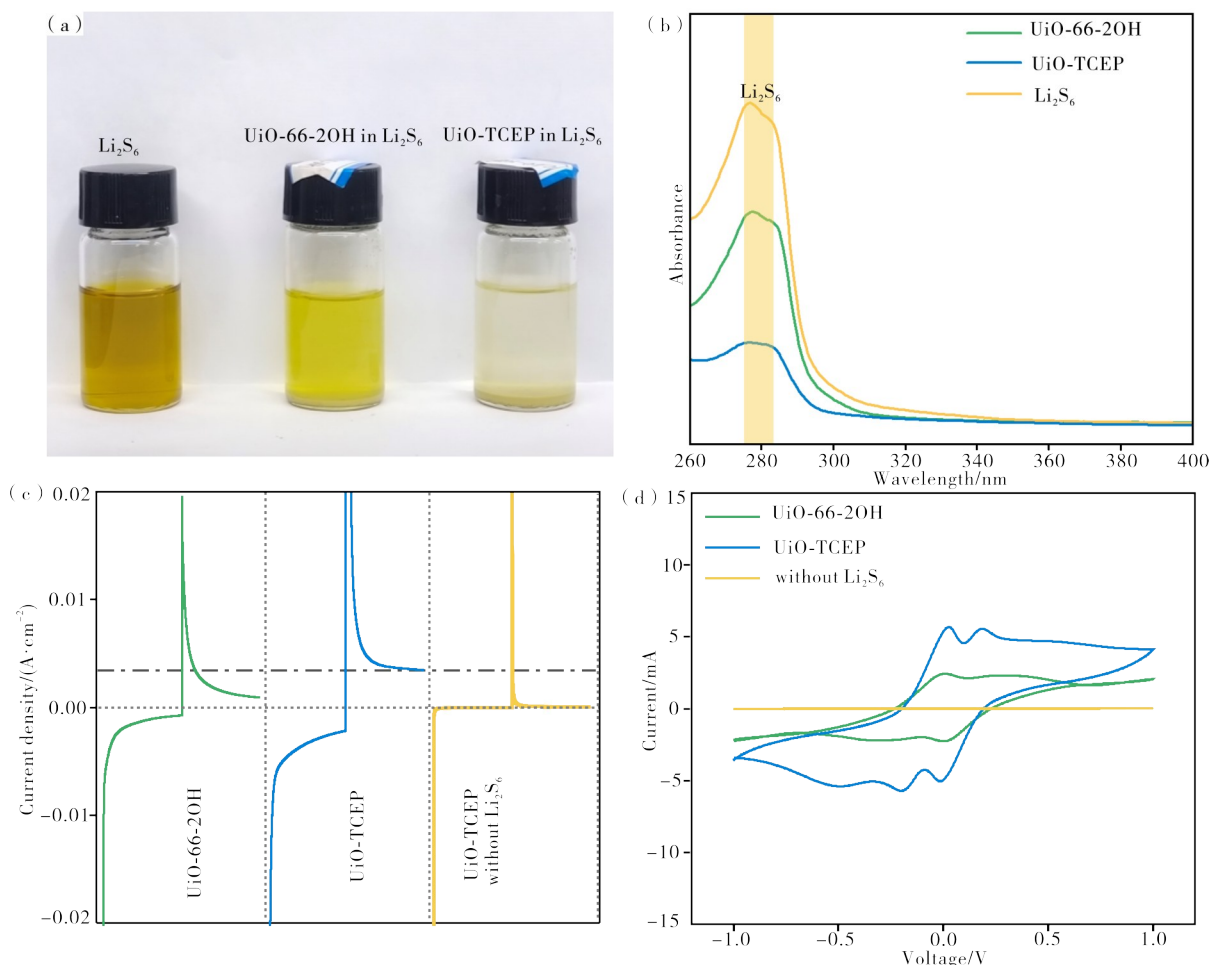


步探究 TCEP 分子与 UiO-66-2OH 之间的化学相互作用,对改性前后的 MOFs 进行了拉曼光谱的测试,并分析了低频区域的特征峰变化,结果如图 2(d) 所示。从图 2(d) 可见:UiO-66-2OH 在  $250\text{ cm}^{-1}$  处存在宽峰,归因于 Zr—O 伸缩振动<sup>[29]</sup>;UiO-TCEP 在  $246\text{ cm}^{-1}$  处存在宽峰,相对 UiO-66-2OH,该峰发生了  $4\text{ cm}^{-1}$  的蓝移且峰强度增加,同时在  $290\text{ cm}^{-1}$  处增加了一个尖峰。表明,TCEP 的引入改变了锆金属中心的振动模式。另外,UiO-TCEP 在  $363\text{ cm}^{-1}$  处存在衍射峰,其归属于 TCEP 分子中 P—C 键的伸缩振动峰。结果说明,TCEP 分子与 MOF 之间存在紧密的化学相互作用,这有利于降低 TCEP 分子在电解液中的溶解性,从而保证其在充放电中的持久催化活性。

## 2.2 吸附和催化性能表征

为了进一步研究 MOF 催化剂的实际吸附和催

化 LiPSs 的能力,进行了可视化  $\text{Li}_2\text{S}_6$  吸附实验。图 3 为 UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 的吸附催化性能测试结果。从图 3(a) 可见:加入 UiO-66-2OH 后, $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液从深黄色转变为浅黄色;而加入 UiO-TCEP 后, $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液颜色变化更为明显,由深黄色直接转变为了透明无色的溶液。从图 3(b) 可见,加入 UiO-66-2OH 的上清液在  $280\text{ nm}$  ( $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液特征峰) 左右处的紫外-可见吸收峰明显减弱。这得益于 Zr-MOF 的极性孔道结构,以及 —OH 极性官能团对 LiPSs 的化学吸附作用。相比之下,UiO-TCEP 的加入,使紫外-可见吸收峰强度减弱至原先的  $1/5$ 。说明,在进行化学改性后,催化单元 TCEP 对 LiPSs 具有更强的化学吸引力。以  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液作为电解液,以涂有 UiO-TCEP 催化材料的极片作为电极,组装对称电池并进行测量,以进一步评估 MOF 催化剂在 LiPSs 氧化还原过程中的催化活性(见图 3(c) 和



(a)—不同 MOFs 对  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的吸附可视化实验结果;(b)—不同 MOFs 对  $\text{Li}_2\text{S}_6$  吸附紫外可见光谱;(c)—UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 对称电池的计时响应电流曲线;(d)—UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 对称电池的 CV 曲线。

(a)—visual experimental results of adsorption of  $\text{Li}_2\text{S}_6$  by different MOFs;(b)—UV-vis spectra of adsorption of  $\text{Li}_2\text{S}_6$  by different MOFs;(c)—chronoamperometry curves of symmetric cells assembled with UiO-66-2OH and UiO-TCEP;(d)—CV curves of symmetric cells assembled with UiO-66-2OH and UiO-TCEP.

图 3 UiO-66-2OH 和 UiO-TCEP 的吸附催化性能测试

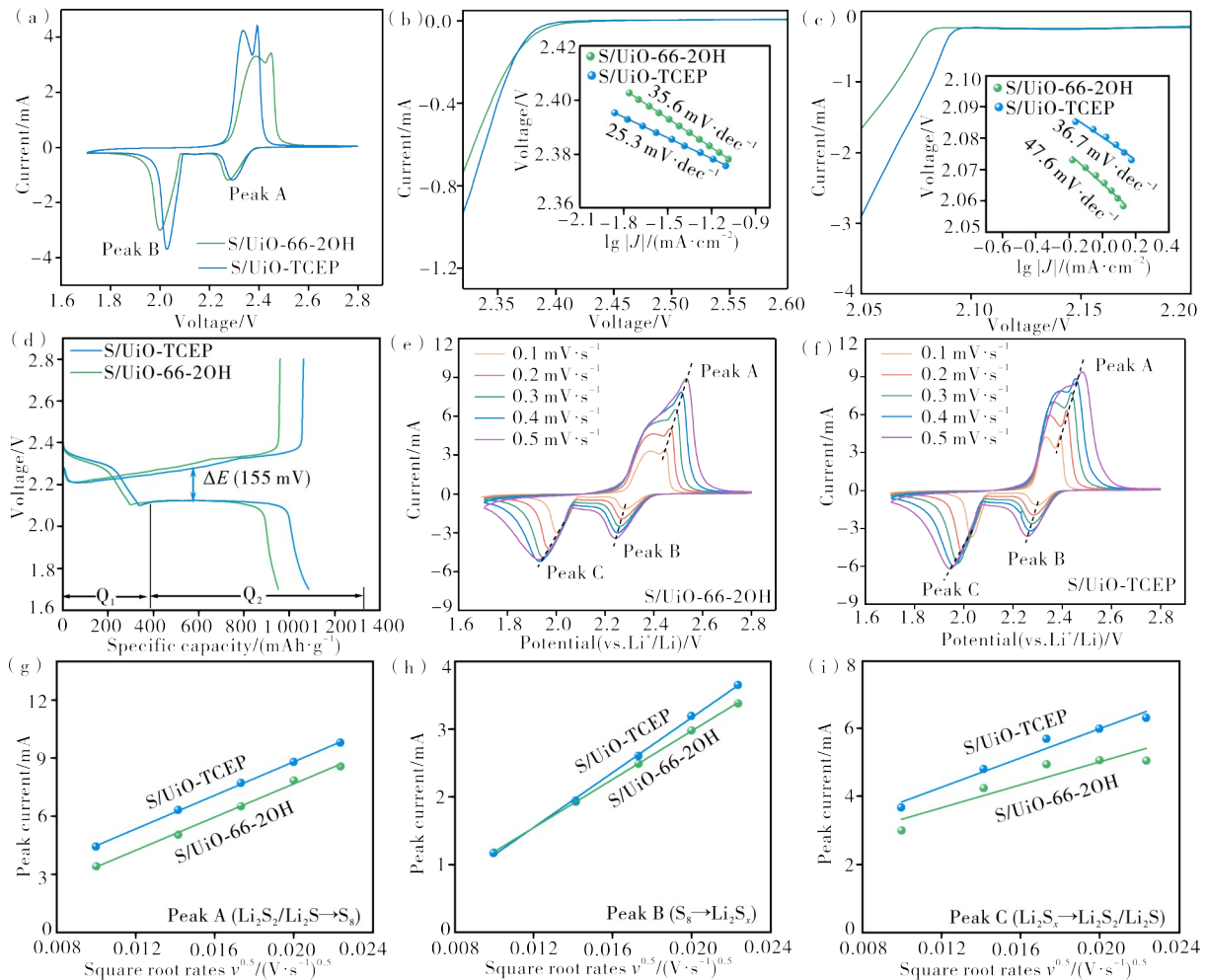
Figure 3 Adsorption and electrocatalysis performance of UiO-66-2OH and UiO-TCEP

(d)。从图3(c)可以看出,与UiO-66-2OH相比,含有UiO-TCEP的电池具有更大的电流响应值。从图3(d)可见,含有UiO-TCEP的电池具有更强的电流响应。结果表明,UiO-TCEP对LiPSs转化过程中的电荷转移过程有利,并在整个转化过程中表现出高效的催化活性。

### 2.3 电化学性能表征

为了进一步探究UiO-TCEP在LSBs中的实际电化学性能,将硫单质以熔融扩散法填充到MOF的孔隙中,制备了S/MOF正极并进行扣式LSBs的组装。图4为S/UiO-66-2OH和S/UiO-TCEP正极的

电化学性能测试结果。从图4(a)可见,以 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率对LSBs进行CV测试时,S/UiO-TCEP正极在2.28和2.02 V处呈现出两个明显的还原峰(A峰和B峰)。其中,A峰和B峰分别代表元素硫( $\text{S}_8$ )转化为 $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n=4-8$ )及 $\text{Li}_2\text{S}_n$ 进一步转化为 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的步骤。此外,在正向扫描过程中,在约2.31-2.40 V处观察到两个相邻的氧化峰,代表连续的氧化反应。与S/UiO-66-2OH正极相比,S/UiO-TCEP正极表现出更小的极化电压和更高的峰值电流。另外,从CV曲线的两个还原峰计算得到的Tafel斜率,结果如图4(b)和(c)所示。从图4(b)和(c)可见,与S/UiO-66-2OH正极(Tafel斜率



(a)—S/UiO-66-2OH和S/UiO-TCEP正极的CV曲线;(b)—不同正极的CV曲线A峰Tafel斜率;(c)—不同正极的CV曲线B峰Tafel斜率;(d)—不同正极在0.1 C倍率下的充放电曲线图;(e)—S/UiO-66-2OH正极在不同扫速下的CV曲线图;(f)—S/UiO-TCEP正极在不同扫速下的CV曲线图;(g)—负极氧化过程(A峰)的峰值电流与扫描速率的平方根的关系图;(h)—正极还原第一过程(B峰)以及(i)—正极还原二过程(C峰)的峰值电流与扫描速率的平方根的关系图。

(a)—cyclic voltammetry (CV) curves of the LSBs with different cathode; (b)—Tafel plots corresponding to peak A of LSBs with different cathodes; (c)—Tafel plots corresponding to peak B of LSBs with different cathodes; (d)—charge-discharge profiles of the LSBs with different cathodes at 0.1 C; (e)—CV curves of LSBs paired with S/UiO-66-2OH cathode at different scan rates; (f)—CV curves of LSBs paired with S/UiO-66-2OH cathode at different scan rates; (g)—plots of CV peak current of anodic oxidation process (peak A); (h)—first cathodic reduction process (peak B) and (i)—second cathodic reduction process (peak C) vs square root of the scan rate.

图4 S/UiO-66-2OH和S/UiO-TCEP正极的电化学性能测试

Figure 4 Electrochemical performance of S/UiO-66-2OH and S/UiO-TCEP cathodes

分别为  $35.6$  和  $47.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ) 相比, S/UiO-TCEP 正极在两个还原过程中表现出更低的 Tafel 斜率 ( $25.3$  和  $36.7 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )。表明, S/UiO-TCEP 正极具有更快的氧化还原动力学, 有利于促进 LiPSs 的快速转化。从图 4(d) S/UiO-TCEP 正极的充放电曲线可见, S/UiO-TCEP 正极的电压极化值为  $155 \text{ mV}$ , 比 S/UiO-66-2OH 正极的更低。证明, S/UiO-TCEP 正极具有快速的电荷转移能力, 该结果与 CV 曲线的结果相吻合。

为了进一步研究 LSBs 中有关离子的扩散行为, 在不同扫描速率 ( $0.1\text{--}0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 下记录了不同正极的 CV 曲线, 结果如图 4(e) 和 (f) 所示。锂离子扩散系数 ( $D_{\text{Li}^+}$ ) 用于说明 LiPSs 的转化活性, 可以根据 Randles-Sevcik 方程  $I_{\text{peak}} = 2.69 \times$

$10^5 n^{1.5} A D_{\text{Li}^+}^{0.5} C_{\text{Li}^+} v^{0.5}$  进行计算。式中,  $I_{\text{peak}}$  是峰值电流 (A),  $n$  是反应过程中转移的电子数 (在 LSBs 中  $n=2$ ),  $A$  是电极面积 ( $1.13 \text{ cm}^2$ ),  $D_{\text{Li}^+}$  是锂离子扩散系数 ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $C_{\text{Li}^+}$  是电解液中锂离子的浓度 ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $v$  是扫描速率 ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ )。由于峰值电流与扫描速率的平方根之间存在线性关系, 通过拟合线的斜率 (见图 4(g—i)) 可以计算得到  $D_{\text{Li}^+}$  值 (见表 1), 用于评价 LiPSs 的转化效率。由表 1 可知, 在充放电过程中, 以 S/UiO-TCEP 为正极组装的 LSBs 比以 S/UiO-66-2OH 为正极组装的 LSBs 表现出更高的  $D_{\text{Li}^+}$  值。表明, UiO-TCEP 对于锂离子扩散动力学起到促进作用, 证明 LiPSs 在转化过程中表现出快速氧化还原动力学。

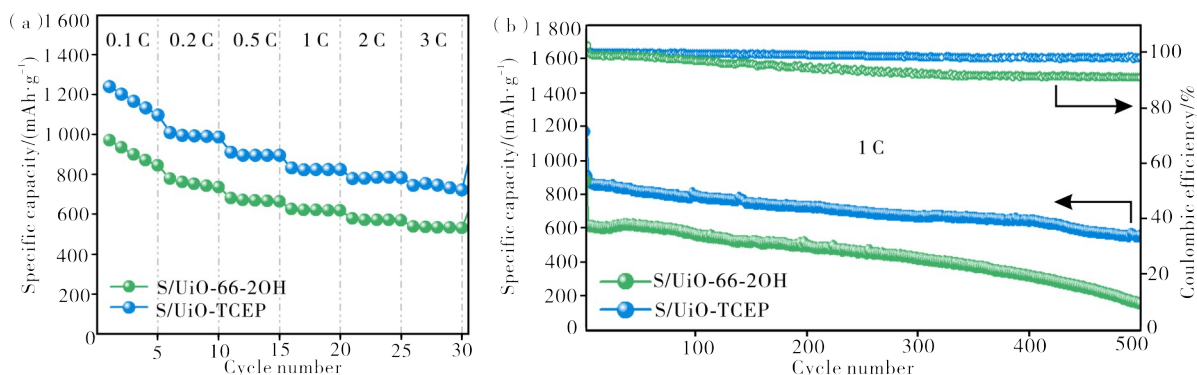
表 1 S/UiO-66-2OH 和 S/UiO-TCEP 正极的锂离子扩散系数

Table 1 Lithium-ion diffusion coefficient ( $D_{\text{Li}^+}$ ) of S/UiO-66-2OH and S/UiO-TCEP cathodes

Samples	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$		
	Peak A	Peak B	Peak C
S/UiO-TCEP	$2.54 \times 10^{-7}$	$12.80 \times 10^{-8}$	$6.30 \times 10^{-8}$
S/UiO-66-2OH	$2.49 \times 10^{-7}$	$5.55 \times 10^{-8}$	$3.40 \times 10^{-8}$

为了探索 UiO-TCEP 催化硫载体材料对 LSBs 性能的影响, 对不同正极材料进行了倍率和循环性能的测试, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 可见, 当硫载量为  $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, S/UiO-TCEP 正极在电流密度  $0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 \text{ C}$  下的放电比容量分别达到  $1201.3, 995.2, 895.2, 822.9, 784.8$  和  $745.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其放电比容量远超过以 S/UiO-66-2OH 为正极组装的 LSBs。结果证明, 所设计的 UiO-TCEP 催化材料的优异催化性能及对 LiPSs 的反应动力学的促进作用, 使以 S/UiO-TCEP 为正极组装的 LSBs 在充放电过程中表现出更高的竞争

力。另外, 从图 5(b)  $1 \text{ C}$  高电流密度下循环测试结果可见: S/UiO-TCEP 正极具有高达  $841.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  初始放电比容量, 经循环 500 次后放电容量仍能够保持为  $562.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 单圈容量衰减率仅为  $0.06\%$ ; 以 S/UiO-66-2OH 为正极组装的 LSBs, 在经过 500 次循环后比容量仅剩  $195 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。S/UiO-TCEP 正极所表现出的优异循环稳定性, 主要归因于被限域在 MOFs 框架内的 TCEP 催化单元在循环过程中表现的持续催化转化和吸附能力, 从而有效限制了 LiPSs 的穿梭, 助力于高性能长寿命 LSBs。



(a)—不同正极的倍率性能; (b)—不同正极在  $1 \text{ C}$  倍率下的循环性能。

(a)—rate performance of the LSBs with different cathode; (b)—cycling performance of LSBs with different cathodes at  $1 \text{ C}$ .

图 5 S/UiO-66-2OH 和 S/UiO-TCEP 正极的电池性能

Figure 5 Battery performance of S/UiO-66-2OH and S/UiO-TCEP cathodes

### 3 结论

本文通过设计合成出一种基于仿生催化设计的MOF催化硫正极材料,有效抑制了催化小分子单元在电解液的溶解损失,并表现出优异的吸附/催化转化LiPSs的能力。电化学测试结果表明,设计的仿生催化MOFs硫载体材料所组装的LSBs具有优异的倍率性能(高倍率3 C的放电比容量高达745.6 mAh·g<sup>-1</sup>)和循环稳定性(1 C循环单圈衰减率低至0.06%)。本研究为开发新的多功能硫载体材料提供了一个有效的途径。

### 参考文献:

- [1] QIN J, WANG R, XIAO P, et al. Engineering cooperative catalysis in Li-S batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(26):2300611.
- [2] PAN H, CHENG Z, ZHOU Z, et al. Boosting lean electrolyte lithium-sulfur battery performance with transition metals: A comprehensive review [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1):165.
- [3] LI J, GAO L, PAN F, et al. Engineering strategies for suppressing the shuttle effect in lithium-sulfur batteries [J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 16(1):12.
- [4] MANSI, SHRIVASTAV V, DUBEY P, et al. Recent advances on core-shell metal-organic frameworks for energy storage applications: Controlled assemblies and design strategies [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 499:215497.
- [5] YAO W, XU J, MA L, et al. Recent progress for concurrent realization of shuttle-inhibition and dendrite-free lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(32):2212116.
- [6] HU S, HU Y, LIU X, et al. Simultaneously enhancing redox kinetics and inhibiting the polysulfide shuttle effect using MOF-derived CoSe hollow sphere structures for advanced Li-S batteries [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(24):10849-10861.
- [7] FAN Y, NIU Z, ZHANG F, et al. Suppressing the shuttle effect in lithium-sulfur batteries by a UiO-66-modified polypropylene separator [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6):10328-10335.
- [8] SUN K, WU Q, TONG X, et al. Electrolyte with low polysulfide solubility for Li-S batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(6):2608-2618.
- [9] XU Z, KIM J, KANG K. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries [J]. *Nano Today*, 2018, 19:84-107.
- [10] LI Z, LI B, YU C, et al. Recent progress of hollow carbon nanocages: General design fundamentals and diversified electrochemical applications [J]. *Advanced Science*, 2023, 10(7):2206605.
- [11] ZHANG J, YANG C P, YIN Y X, et al. Sulfur encapsulated in graphitic carbon nanocages for high-rate and long-cycle lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43):9539-9544.
- [12] LIN H, YANG L, JIANG X, et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS<sub>2</sub> nanoflakes for lithium-sulfur batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(6):1476-1486.
- [13] YAO W, ZHENG W, XU J, et al. ZnS-SnS@NC heterostructure as robust lithiophilicity and sulfiphilicity mediator toward high-rate and long-life lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4):7114-7130.
- [14] SHI T, ZHAO C, YIN C, et al. Incorporation ZnS quantum dots into carbon nanotubes for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(49):495406.
- [15] LIN X, LI W, NGUYEN V, et al. Fe-single-atom catalyst nanocages linked by bacterial cellulose-derived carbon nanofiber aerogel for Li-S batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477:146977.
- [16] DING X, YANG S, ZHOU S, et al. Biomimetic molecule catalysts to promote the conversion of polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(38):2003354.
- [17] HUA W, YANG Z, NIE H, et al. Polysulfide-scission reagents for the suppression of the shuttle effect in lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2):2209-2218.
- [18] 黄雅盼,孙晓刚,李锐,等.三(2-羧乙基)膦阻隔层对锂硫电池穿梭效应的抑制[J].*高等学校化学学报*, 2019, 40(11):2375-2381.
- [19] 郭思嘉,卢海斌,谢琳,等.多金属氧酸盐功能化金属有机框架材料的制备、吸附催化性能及在锂硫电池中的应用[J].*材料研究与应用*, 2024, 18(3):455-462.
- [20] WANG X, ZHAO C, LIU B, et al. Creating edge sites within the 2D metal-organic framework boosts redox kinetics in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(42):2201960.
- [21] CAPKOVA D, KAZDA T, CECH O, et al. Influence of metal-organic framework MOF-76 (Gd) activation/carbonization on the cycle performance stability in Li-S battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51:104419.
- [22] WANG J, GAO L, ZHAO J, et al. A facile in-situ synthesis of ZIF-8 nanoparticles anchored on reduced graphene oxide as a sulfur host for Li-S batteries [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 133:111061.
- [23] XI W, ZHANG J, ZHANG Y, et al. A 3D-printed Al



- metal-organic framework/S cathode with efficient adsorption and redox conversion of polysulfides in lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(14):7679-7689.
- [24] ZHANG Q, WAHIDUZZAMAN M, WANG S, et al. Multivariable sieving and hierarchical recognition for organic toxics in nonhomogeneous channel of MOFs [J]. *Chem*, 2019, 5(5):1337-1350.
- [25] SHAO K, WEN H, LIANG C, et al. Engineering supramolecular binding sites in a chemically stable metal-organic framework for simultaneous high C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> storage and separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(41):e202211523.
- [26] 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等. 金属-有机框架在锂离子电池电极材料中的应用 [J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(1):68-80.
- [27] 周健恩, 陈跃颖, 盘盈滢, 等. 金属-有机框架在锂离子电池正极材料中的应用 [J]. *科学通报*, 2020, 65(25):2740-2751.
- [28] KATZ M J, BROWN Z J, COLON Y J, et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82):9449-9451.
- [29] BAUMANN A, HAN X, BUTALA M, et al. Lithium thiophosphate functionalized zirconium MOFs for Li-S batteries with enhanced rate capabilities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44):17891-17899.

## Sulfur Cathode Design Based on Bio-Catalytic Metal-Organic Framework and Its Catalytic Performance in Lithium-Sulfur Batteries

ZENG Qinghan<sup>1</sup>, YANG Junhua<sup>1</sup>, LI Qinghua<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Lithium-sulfur batteries (LSBs) are promising candidates for next-generation energy storage systems due to their high theoretical specific capacity (1 675 mAh·g<sup>-1</sup>) and energy density (2 600 Wh·kg<sup>-1</sup>). However, the solubility of long-chain lithium polysulfides (LiPSs) in the electrolyte during charging/discharging cycles lead to the shuttle effect, resulting in active material loss from the cathode and capacity degradation. Designing efficient and catalytically active materials to limit LiPSs diffusion and accelerate redox reaction kinetics is crucial to addressing these challenges. Small-molecule bio-catalysts exhibit excellent redox properties, making them ideal candidates. However, their high solubility in conventional LSBs electrolytes causes catalytic material loss during cycling. Metal-organic frameworks (MOFs), featuring metal clusters and organic linkers, offer advantages such as high specific surface area, tunable pore structures, and structural versatility. By leveraging molecular engineering, small organic molecule catalysts immobilized and precisely regulated within the nanoscale confines of MOFs. Therefore, a biomimetic catalytic MOF catalyst (UiO-TECP) was developed using a nano-confinement strategy to immobilize the bio-catalytic unit TCEP within MOF pores, serving as an efficient sulfur host. The MOF's ordered pore structure inhibits LiPS shuttle, while confined TECP accelerates disulfide bond cleavage, enabling rapid LiPSs conversion. The S/UiO-TECP cathode demonstrated a high initial discharge capacity of 841.6 mAh·g<sup>-1</sup> at 1 C and outstanding long cycle stability over 500 cycles, with a capacity decay rate of just 0.06% per cycle. The biomimetic design highlights a promising approach to overcoming LiPSs shuttle effects and offers a pathway for developing advanced catalytic hosts for high-performance LSBs.

**Keywords:** lithium-sulfur batteries; sulfur host; cathode; polysulfides; metal-organic framework; bio-catalytic; shuttle effect; nano-confinement

(学术编辑: 孙文)