

金属有机框架衍生的空心碳纳米笼的结构调控与锂硫电池性能研究

何家伟 焦柳 程雪怡 陈光海 吴强* 王喜章 杨立军 胡征*

(南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 锂硫电池因其高理论比容量、低成本与环境友好等优点吸引了广泛的研究兴趣,但实际应用仍受硫的利用率偏低、穿梭与极化效应严重等问题的制约.本研究以金属有机框架材料为前体,通过单宁酸蚀刻 ZIF8、ZIF67 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒产生空心内腔,再经热解与碳化处理制得了粒径相近、笼壁组成与结构不同的三种空心碳纳米笼.填充硫后用作锂硫电池的正极材料,ZIF8@ZIF67@ZIF8 衍生的碳纳米笼展现出最优的性能,在 0.1 C 时放电比容量达到 1010 mAh·g⁻¹,在 1 C 时仍可保留 664 mAh·g⁻¹;在 0.5 C 下循环 300 圈后仍可保留 492 mAh·g⁻¹,显著优于 ZIF8 与 ZIF67 衍生的碳纳米笼对比样.前者优异的性能源于其特殊的笼壁结构与组成:前体中 Co 的存在可提高其导电性,Zn 物种的蒸发带来大的比表面积和丰富的微孔/介孔,有利于硫的填充以及 Co 物种与活性硫物种的接触及催化转化,从而有效地抑制穿梭与极化效应,提高正极中硫的利用率,表现出更优的锂硫电池性能.

关键词 锂硫电池;正极材料;金属有机框架衍生碳纳米笼;电催化;限域效应

Structural Regulation of Metal Organic Framework-derived Hollow Carbon Nanocages and Their Lithium-Sulfur Battery Performance

He, Jiawei Jiao, Liu Cheng, Xueyi Chen, Guanghai Wu, Qiang* Wang, Xizhang Yang, Lijun Hu, Zheng*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Lithium-sulfur battery has attracted extensive research interest because of its high theoretical specific capacity, low cost and environmental friendliness. However, its practical application is still limited by the low utilization of sulfur, serious shuttle and polarization effects. To solve these problems, confining sulfur in a highly conductive host, with the assistance of chemical adsorption of intermediate lithium polysulfides (LiPS) by polar sites and catalytic promotion of LiPS conversion by catalytic sites, can effectively boost the charge transfer and suppress the shuttle and polarization effects, hence leading to the high utilization of sulfur and the improved performances of lithium-sulfur batteries. Hollow carbon nanocages have become an ideal host for sulfur encapsulation because of the large inner cavity, high conductivity, and tunable surface and electronic structures. In this study, three kinds of hollow carbon nanocages with similar size but different composition and structure of shells were prepared by etching the ZIF8, ZIF67 and ZIF8@ZIF67@ZIF8 precursors with tannic acid solution, followed by the carbonization. Used as the cathodes for lithium-sulfur batteries after sulfur filling, the sample derived from ZIF8@ZIF67@ZIF8 shows the best electrochemical performance. Specifically, the specific capacity reaches 1010 mAh·g⁻¹ at 0.1 C (1 C=1675 mA·g⁻¹), and remains 664 mAh·g⁻¹ at 1 C; after 300 cycles tests at 0.5 C, the capacity is retained at 492 mAh·g⁻¹, significantly better than the control samples derived from ZIF8 and ZIF67. The excellent performance of the former is closely related to its unique structure and composition: (i) the Co species presented in the precursor can improve the conductivity of derived carbon nanocages; (ii) the evaporation of Zn species brings about large specific surface area and rich micro/mesopores, which is conducive to the sulfur filling and the catalytic conversion of S species by the active Co species. Therefore, the shuttle and polarization effects are efficiently suppressed and the utilization of sulfur is improved accordingly, leading to the better performances of lithium-sulfur batteries. This study opens a new avenue to regulate the performance of lithium-sulfur batteries by constructing novel carbon nanocages hosts based on the metal organic framework (MOF) precursors.

Keywords lithium-sulfur battery; cathode material; metal organic framework (MOF)-derived carbon nanocages; electrocatalysis; confinement effect

* E-mail: wqchem@nju.edu.cn, Zhenghu@nju.edu.cn

Received March 17, 2022; published June 13, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21832003, 21972061), National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1500900), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province, Major Project (No. BK20212005).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21832003, 21972061)、国家重点研发计划(No. 2021YFA1500900)和江苏省前沿引领技术基础研究专项(No. BK20212005)资助.

1 引言

锂硫电池因其高理论能量密度、低成本与环境友好等优点成为下一代高能量二次电池的备选,吸引了广泛的研究兴趣^[1-4]。然而,其实际应用受到硫和放电产物硫化锂的导电性低与体积差大、穿梭与极化效应严重等问题的制约^[5]。为了解决上述问题,将硫限域在高导电的载体中,辅以极性位点对中间产物多硫化锂(LiPS)的化学吸附以及催化位点对 $S \leftrightarrow Li_2S$ 转化反应的促进,可有效地增强电荷传输,抑制穿梭和极化效应,从而提高硫的利用率,改善锂硫电池的性能^[2,5-6]。

因具有高导电性、高稳定性和丰富可调的形貌结构,纳米碳材料在能源化学领域有广阔的应用^[7-8]。其中,空心碳纳米笼除了拥有普通纳米碳材料的优点,还具有内腔孔体积大、比表面积高、表面与电子结构易调、空腔内外互通等特点,已经发展成为一种能源存储和转化的高性能平台材料,也是封装活性物质硫的理想载体^[9-10]。目前,碳纳米笼的合成方法主要有两种,一是基于无机模板的化学气相沉积法^[11-15],二是基于高分子空心球的热解法^[16-17]。近年来,金属有机框架(MOF)材料及其热解衍生物因具有比表面积大、组分和孔径可调等优点,在锂离子电池、锂硫电池和超级电容器中表现出优异的储能性能^[18-20]。许多研究组将热解 MOF 得到的衍生碳颗粒称为碳纳米笼。实际上,直接热解 MOF 得到的大多为多孔碳颗粒,内部空腔不明显^[21]。为了获得空心内腔,人们发展了利用硬模板法或交替沉积法制备 MOF 基核壳结构再热解的方法。具体而言,先在 ZnO 颗粒、SiO₂ 球或聚苯乙烯球等模板的外表面包覆 MOF 层,热解后再去除模板,即得到了空心的碳纳米笼^[22-24];或者,先构建 ZIF8 与 ZIF67 的多层结构、聚多巴胺包裹的 ZIF8 等前体再热解,借助热解中不同组分间的应力差控制衍生碳的收缩,在内部形成空心内腔^[25-27]。然而,上述方法仍需使用硬模板或隔层材料诱导产生空腔,有时需要精细调控热解条件,过程繁琐。最近,张等^[28]用单宁酸溶液蚀刻 ZIF8,单宁酸解离的 H⁺渗透到 ZIF8 颗粒内部,使咪唑配体解离出来,同时大分子量的单宁酸附着在颗粒表面阻止金属离子流失,从而得到了 ZIF8 空心颗粒,进而热解得到空心碳纳米笼。单宁酸蚀刻方法也被拓展到制备 ZIF7 和 ZIF67 空心球^[28-29]。这种先通过单宁酸蚀刻 MOF 再热解制备空心碳纳米笼的方法简便可控,为构筑复合结构碳纳米笼、调控锂硫电池性能提供了新的思路。

鉴于此,本工作制备了尺寸相近的 ZIF8、ZIF67 和多层 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒,通过单宁酸蚀刻得到相应的空心颗粒,进而热解碳化得到空心碳纳米笼,还构建了由不同尺寸(100、200 和 500 nm)的 ZIF8@ZIF67@ZIF8 多层颗粒衍生的碳纳米笼,考察其锂硫电池性能,探讨了笼壁结构、催化剂、笼尺寸等因素对锂硫电池性能的影响。

2 结果与讨论

图 1 为 MOF 前体的结构调控与热解制备空心碳纳米笼的示意图及相应样品的形貌演变图。具体过程如下:先制备 ZIF8 颗粒,然后分散在单宁酸溶液中蚀刻 10 min 得到 ZIF8 空心颗粒(标记为 ZIF8/Hollow),继而在管式炉中升温到 900 °C 热解碳化 2 h,得到空心碳纳米笼(标记为 ZIF8/NC)。为了调节纳米笼组成,从 ZIF67 颗粒出发,可得到相应的 ZIF67/Hollow 和 ZIF67/NC 产物。为了调节纳米笼的笼壁结构和组成,以 ZIF8 为晶种依次沉积 ZIF67 和 ZIF8,得到 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒,再制备出相应的 ZIF8@ZIF67@ZIF8/Hollow 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC (图 1a)。

图 1b~1d 为从 MOF 前体出发经蚀刻和碳化过程的形貌演变。不管前体是 ZIF8、ZIF67 或多层 ZIF8@ZIF67@ZIF8,实心颗粒经过单宁酸溶液蚀刻之后形成了空心内腔(图 1b2, 1c2, 1d2)。与前体相比,空心 ZIF 颗粒的尺寸(≈ 200 nm)基本不变, X 射线衍射(XRD)表征显示其晶体结构也保持不变(图 S1, 见支持信息)。经热解碳化处理之后,这些空心 ZIF 颗粒转化为空心纳米笼,由于热解时 ZIF 颗粒的堆积,有些纳米笼相互粘连在一起(图 1b3, 1c3, 1d3)。XRD 谱中出现位于 22°~26°的宽峰,表明这三种纳米笼的组成为石墨态碳(图 S2, 见支持信息);此外, ZIF67/NC 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的纳米笼中包埋有一些实心颗粒(图 1c3, 1d3), XRD 表征显示其为金属 Co (图 S2, 见支持信息),源于 ZIF67 中 Co 物种的还原与团聚。X 射线光电子谱(XPS)表征显示 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 中含有 C (92.71 at%)、N (2.03 at%)、O (4.72 at%)、Co (0.42 at%)以及微量的 Zn (0.12 at%)。分析 Co 2p XPS 谱可知,该样品中存在金属 Co 和 Co-N_x 单原子位点(图 S3, 见支持信息),与 ZIF67 热解产物中常见的 Co 物种相吻合^[30]。高分辨透射电镜(HRTEM)表征显示出对应于 Co(111)的晶格条纹,进一步证实金属 Co 的存在(图 S4, 见支持信息)。

氮气吸-脱附实验结果显示, ZIF8/NC、ZIF67/NC 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的比表面积分别为 380、257 和 471 m²·g⁻¹, 孔体积分别为 1.12、0.75 和 1.16 cm³·g⁻¹ (图 S5, 表 S1, 见支持信息)。可见,对于含 ZIF8 的前体, Zn 物种在热解时还原与蒸发,导致衍生的碳材料中产生更多微孔/介孔,其比表面积比 ZIF67/NC 更大;而由多层结构 ZIF 前体热解得到的 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的笼壁结构与组成相对更复杂。采用四探针法测得 ZIF8/NC、ZIF67/NC 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的电导率分别为 305、473 和 578 S·m⁻¹, 具有较好的电子导电性(表 S1, 见支持信息)。拉曼光谱结果显示,与 ZIF8/NC 相比, ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 和 ZIF67/NC 的 G 峰与 D 峰的强度比相对更高(图 S6, 见支持信息),表明 Co 的存在有助于提高石墨化程度,也是其具有更高电导率的原因。

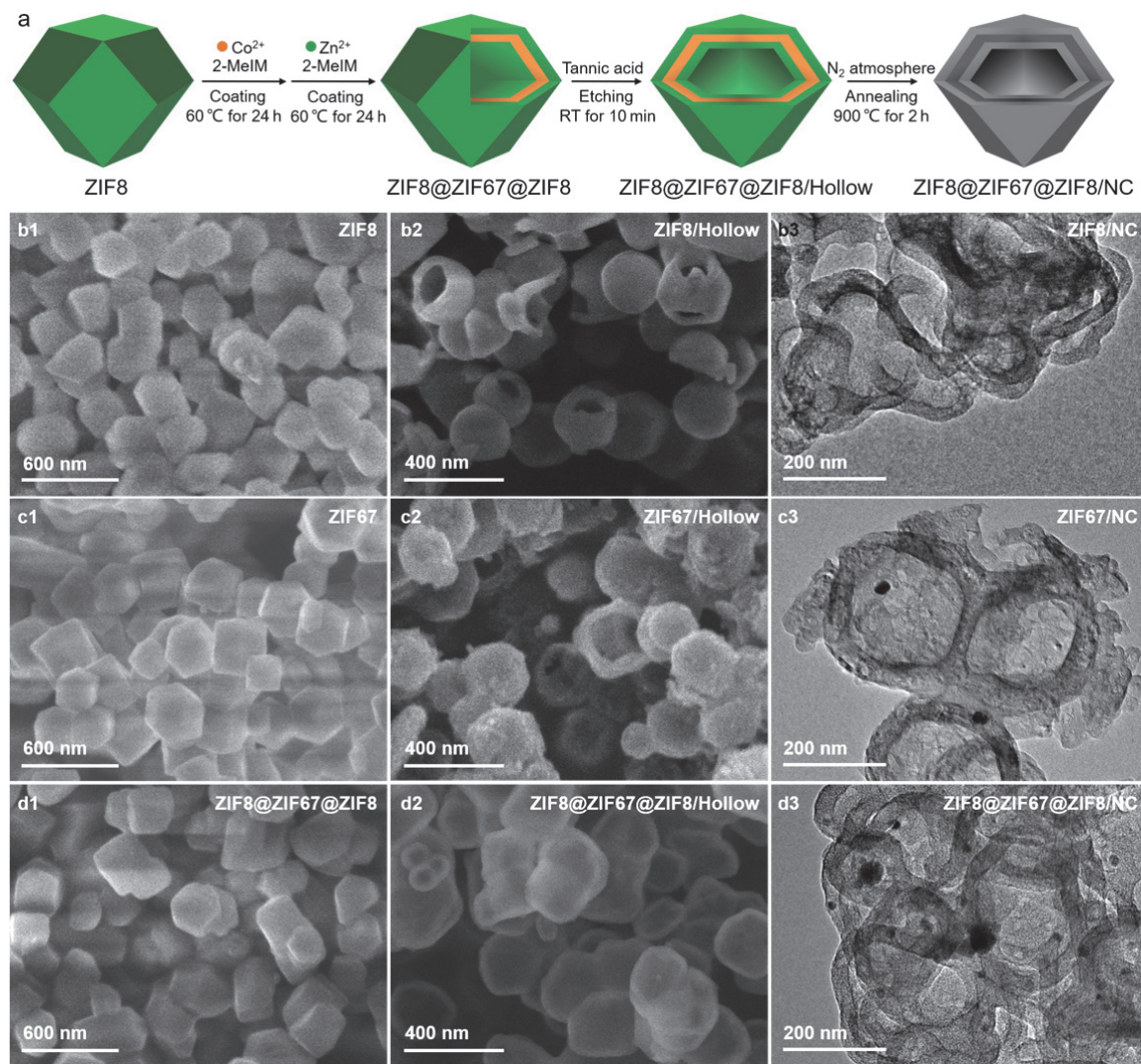


图 1 MOF 热解衍生法制备碳纳米笼的形貌演变. (a) 制备路线示意图; (b1, c1, d1) ZIF8, ZIF67 和 ZIF8@ZIF67@ZIF8 的 SEM 图像; (b2, c2, d2) 蚀刻后的 SEM 图像; (b3, c3, d3) 热解碳化后的 TEM 图像

Figure 1 Morphology evolution during the synthesis of carbon nanocages by MOF pyrolysis. (a) Schematic diagram of the preparation process; (b1, c1, d1) SEM images of ZIF8, ZIF67 and ZIF8@ZIF67@ZIF8; (b2, c2, d2) SEM images after etching; (b3, c3, d3) TEM images after carbonization

此外, 还通过调变 ZIF8@ZIF67@ZIF8 前体的制备条件, 可控制得了三种 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 纳米笼, 相应尺寸约为 100、200 和 500 nm (图 S7, 见支持信息).

以上述的空心碳纳米笼为载体, 通过熔融渗透法填充硫制备硫正极材料. 热重(TG)分析可知, 三种正极的硫填充量分别为 74.9% (w) (S@ZIF8/NC)、75.1% (w) (S@ZIF67/NC) 和 76.2% (w) (S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC) (图 S8, 表 S1, 见支持信息); 四探针法测得其电导率分别为 55、64 和 77 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. 图 2 为典型样品 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的暗场扫描透射电镜 (DF-STEM) 照片与相应的元素分布图. 从 DF-STEM 照片可清楚地观察到纳米笼的空心结构, 其中 C、N 元素分布均匀 (图 2a~2c); Co 元素分布图中 Co 高度分散, 且含有对应于 Co 颗粒的橙色亮点 (图 2e), 表明 Co 以

Co-N-C 单原子位点和 Co 纳米颗粒的形式分散于 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 载体中, 跟 XPS 表征结果相一致. 图 2d 显示 Zn 元素含量极低, 表明在热解过程中 Zn 组分已完全挥发, 几乎没有残留. 从 S 谱可看出通过熔融渗透, 硫均匀分散在碳纳米笼中 (图 2f).

以 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC、S@ZIF8/NC 和 S@ZIF67/NC 为正极组装锂硫电池, 其电化学性能表征结果示于图 3 (图 S9, 见支持信息). 在 0.5 C ($1\text{ C}=1675\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下测试三者的循环性能 (图 3a), S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 展现出最高的起始容量 ($830\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 300 圈循环后仍保留 $492\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在前 300 圈测试中, S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的比容量始终显著高于另两种材料. 在 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 循环过程中, 其充放电曲线的平台电压基本不变 (图 S9d, 见

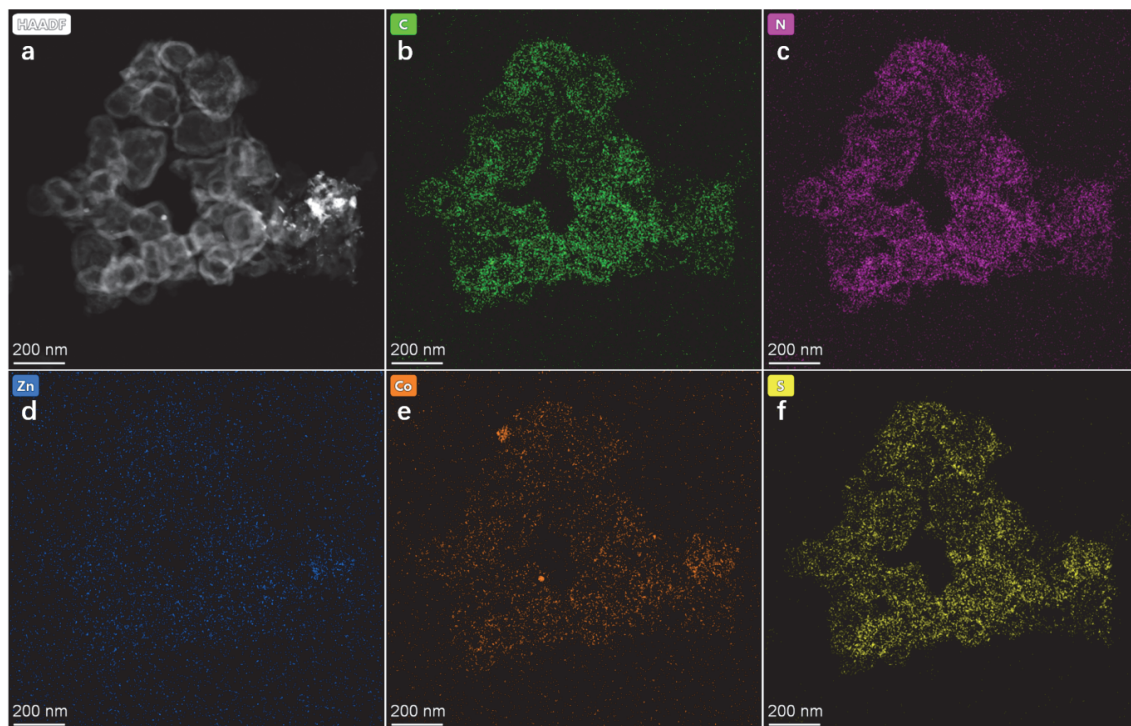


图2 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC的暗场STEM照片及相应的元素分布图。(a) DF-STEM照片, (b~f)各元素分布图: (b) C, (c) N, (d) Zn, (e) Co, (f) S
Figure 2 DF-STEM image of S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC and corresponding element distribution mappings. (a) DF-STEM image; (b~f) element mappings for (b) C, (c) N, (d) Zn, (e) Co, (f) S

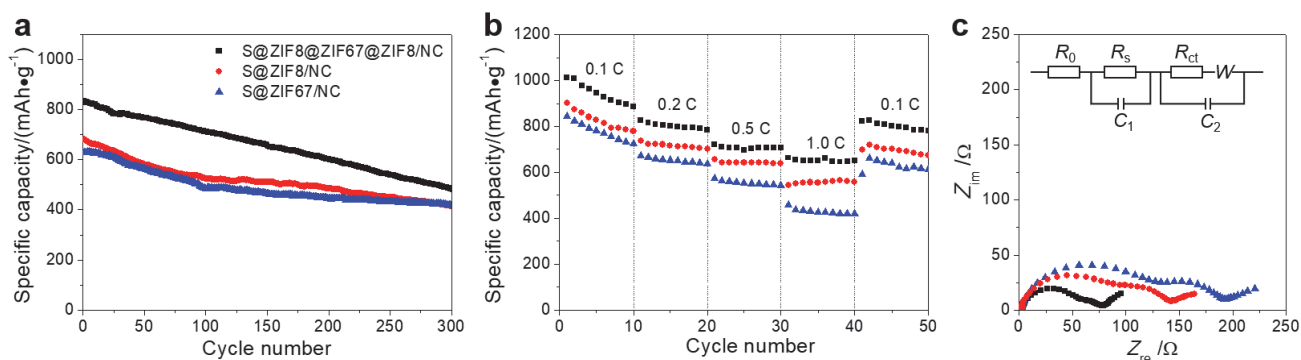


图3 三类正极材料的电化学性能。(a) 0.5 C时的循环稳定性; (b) 倍率性能; (c) 交流阻抗谱。插图为相应的等效电路
Figure 3 Electrochemical performances of three cathode materials. (a) Cycling stabilities at 0.5 C; (b) rate capabilities; (c) EIS spectra. Inset is the corresponding equivalent circuit

支持信息), 表明具有较好的催化稳定性。S@ZIF67/NC与S@ZIF8/NC的比容量的变化趋势相似, 但前者的比容量相对略低。在倍率测试中, S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC在0.1 C时放电比容量可达1010 mAh·g⁻¹, 1 C时仍可保留664 mAh·g⁻¹, 且在不同电流密度下的比容量均高于其他两个样品(图3b); S@ZIF8/NC的性能也略优于S@ZIF67/NC。通过交流阻抗谱(EIS)测试反映三种材料的电荷转移动力学(活化3圈之后), 结果显示, 三条曲线均由中高频区的两个半圆和低频区的斜线组成(图3c)。其中, 高频区半圆对应的电阻 R_s 与电极材料表面的固态电解质膜(SEI)相关, 中频区半圆对应的电阻 R_{ct} 与电极材料的界面电荷传输有关, 斜线对应电阻

(Warburg阻抗, W)与离子扩散相关, x 轴的截距对应的电阻 R_0 来自活性材料、溶液和导线等的欧姆电阻。对应的等效电路示于图3c, 电阻的拟合数据见表S3(见支持信息)。S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC的 R_s 和 R_{ct} (28.8和38.5 Ω)显著小于S@ZIF8/NC的54.0和76.6 Ω , 以及S@ZIF67/NC的56.5和99.1 Ω , 表明S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC具有相对最优的电荷传输动力学, 而S@ZIF8/NC略优于S@ZIF67/NC。三种电极的电荷传输动力学的变化趋势与其循环和倍率性能变化趋势相吻合(图3a, 3b), 这跟三种衍生碳纳米笼的结构密切相关。

与ZIF8/NC相比, ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC具有更高的导电性, 且含有的Co物种对LiPS的转化具有催化促

进作用,从而改善其倍率与循环性能.为了验证正极材料中 Co 物种对锂硫电池性能的增强作用,在对称电池和锂硫电池中分别对比了两种正极材料的性能,结果示于图 4. 根据对称电池的循环伏安(CV)曲线可知, ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 表现出更强的电流响应和更为明显的氧化还原峰,且具有更小的电荷转移电阻(图 4a, 4b),表明 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 比 ZIF8/NC 具有更强的催化 LiPS 转化的功能.基于两种载体的成分与结构表征结果可知,这种增强的催化功能主要源于 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 中的 Co-N_x 单原子位点和 Co 颗粒.这种催化功能可促进 LiPS 的转化,有效地降低锂硫电池的极化效应,从而改善其电化学性能.与以 S@ZIF8/NC 为正极材料组装的锂硫电池相比, S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC|Li 电池在 CV 曲线上具有较正的还原电位和较负的氧化电位,且峰电流更高(图 4c),表明后者的 LiPS 转化更容易进行.在充放电曲线上,在相同电流密度和比容量时, S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的充放电曲线的平台电位之差相对更小(图 4d),与 CV 测试结果相一致.可见, ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 可加速 LiPS 转化的动力学过程,有效地抑制锂硫电池的极化效应,增加电池的倍率性能,且更小的极化电位也有助

于提升电池的能量转换效率.

对于同样具有 Co 物种的 S@ZIF67/NC,其电化学性能显著低于 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC (图 3a, 3b),可归因于 ZIF67/NC 较低的比表面积和孔体积.由于 ZIF 前体中 Zn 的刻蚀与蒸发, ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的比表面积更大,介孔与微孔更多(图 S3 和表 S1,见支持信息).这种多孔结构有利于硫的填充以及 Co 物种与活性硫物种的接触及催化转化,从而提高正极中硫的利用率,表现出更优的锂硫电池性能.这一点从两者充放电曲线的对比中也可得到印证(图 S9a~S9c,见支持信息).

探究了 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的硫载量对电池性能的影响(图 S10,表 S4,见支持信息),约 75% (w)硫载量的样品,其相对于硫质量或正极材料总质量的比容量均相对最高.此外,还考察了 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的粒径对锂硫电池性能的影响(图 S11,见支持信息).结果表明,硫填充在粒径更小的碳纳米笼中,可表现出更优异的倍率性能和循环稳定性.这主要是因为尺寸更小的材料具有更大的比表面积和孔体积(表 S1,见支持信息),意味着拥有更多的活性位点,对 S 的限域作用和对 LiPS 的催化转化作用也更显著.

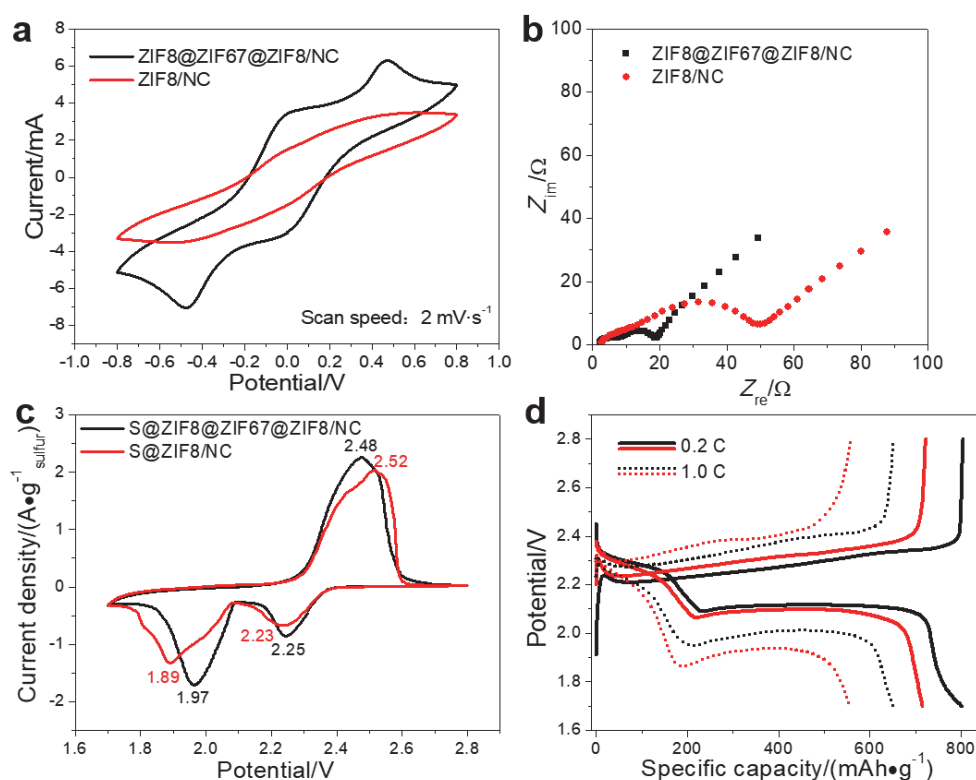


图 4 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 和 ZIF8/NC 的电催化性能表征及相应正极的电化学性能. (a, b) 在 Li₂S₆ 电解液中的(a)循环伏安曲线和(b)交流阻抗谱; (c, d) S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 和 S@ZIF8/NC 的(c)循环伏安曲线和(d)充放电曲线

Figure 4 Electrocatalytic functions of ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC and ZIF8/NC, and the electrochemical performances of the corresponding cathodes. (a) CV curves and (b) EIS curves of ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC and ZIF8/NC in Li₂S₆-based electrolyte; (c) CV curves and (d) charge-discharge profiles for S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC and S@ZIF8/NC

3 结论

以 ZIF8、ZIF67 与 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒为前体, 经过单宁酸刻蚀和热解碳化过程, 成功地制得了粒径相近(200 nm)、笼壁组成与结构不同的空心碳纳米笼. 填充硫后作为正极组装锂硫电池, 其中 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 在 0.1 C 时放电比容量可达 1010 mAh·g⁻¹, 在 1 C 时仍可保留 664 mAh·g⁻¹; 在 0.5 C 下循环 300 圈后放电比容量仍保留 492 mAh·g⁻¹, 显著优于两个对比样 S@ZIF8/NC 和 S@ZIF67/NC. 此外, 通过调控 ZIF8@ZIF67@ZIF8 尺寸得到了粒径不同(100, 200 和 500 nm)、而笼壁组成与结构相同的空心碳纳米笼, 发现小粒径碳纳米笼填充硫后性能更佳. S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC 的优异性能源于碳纳米笼独特的笼壁结构与组成: 前体中 Co 的存在可提高其导电性, Zn 物种的蒸发带来大的比表面积和丰富的微孔/介孔, 有利于硫的填充以及 Co 物种与活性硫物种的接触及催化转化, 从而有效地抑制穿梭与极化效应, 提高正极中硫的利用率, 表现出更优的锂硫电池性能. 本工作为基于 MOF 前体构筑复合结构碳纳米笼、调控锂硫电池性能提供了新的思路.

4 实验部分

4.1 材料

ZIF 前体制备: 分别称取 3.39 g 六水合硝酸锌和 3.94 g 2-甲基咪唑溶于 50 mL 甲醇中, 于 60 °C 下搅拌反应 24 h; 离心分离并烘干得到 ZIF8 颗粒; 分别称取 1.445 g 六水合硝酸钴和 4.105 g 2-甲基咪唑溶于 50 mL 甲醇中, 其余步骤同上, 可制得 ZIF67 颗粒^[31]. 改变甲醇用量可调控 ZIF8 和 ZIF67 颗粒的粒径^[32]. ZIF8@ZIF67@ZIF8 的制备步骤如下^[33-34]: 分别称取 5.82 g 六水合硝酸钴和 6.16 g 2-甲基咪唑溶于 100 mL 甲醇中, 加入 0.5 g ZIF8 作晶种, 其余步骤同上, 可制得 ZIF8@ZIF67 颗粒. 改变 ZIF8 晶种的尺寸可以调整 ZIF8@ZIF67 颗粒的尺寸. 然后, 分别称取 2.91 g 六水合硝酸锌和 3.3 g 2-甲基咪唑溶于 100 mL 甲醇中, 加入 0.5 g ZIF8@ZIF67 作晶种, 其余步骤同上, 可制得 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒, 改变 ZIF8@ZIF67 晶种尺寸可调控 ZIF8@ZIF67@ZIF8 颗粒的粒径.

空心碳纳米笼的制备: 在单宁酸溶液中蚀刻 ZIF 前体^[25], 具体如下: 分别称取 1.0 g ZIF8 和 2.5 g 单宁酸分散于 250 mL 去离子水中, 于室温下搅拌反应 10 min, 离心分离并烘干得到空心 ZIF8 颗粒, 记为 ZIF8/Hollow. 再在 N₂ 气保护下于 900 °C 处理 2 h, 得到空心碳纳米笼, 记为 ZIF8/NC. 其他材料同样处理.

硫填充碳纳米笼正极材料的制备: 称取 0.2 g ZIF8/NC 和 1.2 g 硫粉, 在玛瑙研钵中研磨 30 min, 然后在 Ar 气保护下于 155 °C 处理 12 h (升温速率 2 °C·

min⁻¹), 再在 250 °C 下处理一定时间, 以去除表面结合力较弱的硫, 得到硫填充碳纳米笼, 记为 S@ZIF8/NC. 其他材料同样处理.

4.2 电池组装和性能测试

将 S@ZIF8/NC (或 S@ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC、S@ZIF67/NC)、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑按照质量比 8:1:1 混合, 以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 搅拌 48 h 后涂敷在直径 10 mm 的圆形涂碳铝箔上, 于 60 °C 干燥 24 h 得到正极片, 硫的面载量为 1.0 mg·cm⁻². 在 2032 型纽扣电池中测试其电化学性能, 所有电池均在水无氧的手套箱中组装, 电解液为 1 mol·L⁻¹ 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)/二甲醚(DME)-二氧戊烷(DOL) (体积比 1:1), 其中含有 2% (w) 的 LiNO₃; 隔膜为 Celgard 2500; 对电极为金属锂片. 在 NEWARECT3008 多通道电池测量装置上进行恒电流充放电测试, 电压范围 1.7~2.8 V. 在测试前, 先在 0.1 A·g⁻¹ 下循环 5 圈以活化电极. 在 VMP3 电化学工作站上(Bio-logic)进行循环伏安测试, 扫描电压范围为 1.7~2.8 V, 扫速为 0.1 mV·s⁻¹. 在电池的开路电压状态下测试 EIS 谱, 振幅为 5 mV, 频率范围为 100 kHz~10 mHz.

4.3 电催化性能测试

取 ZIF8@ZIF67@ZIF8/NC (或 ZIF8/NC) 和 PVDF 按质量比 8:2 混合, 以 NMP 为溶剂, 搅拌 48 h 后涂敷在碳纸上, 70 °C 真空干燥 24 h 后得到工作电极. 取两片相同的工作电极、以 Celgard 2500 作隔膜、以 0.3 mol·L⁻¹ Li₂S₆/1 mol·L⁻¹ LiTFSI (溶剂为 DME&DOL, 体积比 1:1, 含 2% (w) LiNO₃) 作电解液, 组装成对称电池, 通过 CV 法测试催化活性.

References

- [1] Li, X.; Sun, X. L. *Adv. Mater.* **2018**, 28, 1801323.
- [2] Yin, Y.-X.; Xin, S.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13186.
- [3] Fu, A.; Wang, C.; Pei, F.; Cui, J.; Fang, X.; Zheng, N. *Small* **2019**, 15, 1804786.
- [4] Wang, X.; Li, Y. B.; Du, L. Y.; Gao, F. J.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Chen, Q.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 627 (in Chinese). (王啸, 李有彬, 杜玲玉, 高福杰, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2018**, 76, 627.)
- [5] Fang, R. P.; Zhao, S. Y.; Sun, Z. H.; Wang, W.; Cheng, H. M.; Li, F. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606823.
- [6] Diao, Y.; Xie, K.; Hong, X. B.; Xiong, S. Z. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 508 (in Chinese). (刁岩, 谢凯, 洪晓斌, 熊仕昭, 化学学报, **2013**, 71, 508.)
- [7] Cheng, X.; Shen, Z.; Jiao, L.; Yang, L.; Wang, X.; Wu, Q.; Hu, Z. *EnergyChem* **2021**, 3, 100066.
- [8] Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J.-B.; Lu, W. *Small* **2012**, 8, 1130.
- [9] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Sci. China Chem.* **2020**, 63, 665.
- [10] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1904177.
- [11] Hu, Z.; Wu, Q.; Chen, Y. Q. In *Frontiers of Advanced Materials Research in China: Annual Report (2021)*, Chemical Industry Press, Beijing, **2021**, Chapter 9 (in Chinese). (胡征, 吴强, 陈铁群, 中国新材料研究前沿报告(2021), 化学工业出版社, 北京, **2021**, 第九章)
- [12] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 435.
- [13] Zhang, J.; Wang, K.; Guo, S.; Wang, S.; Liang, Z.; Chen, Z.; Fu, J.; Xu, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 2192.

- [14] Lyu, Z.; Xu, D.; Yang, L.; Che, R.; Feng, R.; Zhao, J.; Li, Y.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Nano Energy* **2015**, *12*, 657.
- [15] Wang, L. W.; Feng, R.; Xia, J. Z.; Chen, S.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1070 (in Chinese). (王立伟, 冯瑞, 夏婧竹, 陈盛, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2014**, *72*, 1070.)
- [16] Han, J.; Xu, G.; Ding, B.; Pan, J.; Dou, H.; MacFarlane, D. R. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5352.
- [17] Fang, X.; Zang, J.; Wang, X.; Zheng, M.-S.; Zheng, N. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6191.
- [18] Ke, F. S.; Wu, Y. S.; Deng, H. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 109.
- [19] Jiang, H.; Liu, X. C.; Wu, Y.; Shu, Y.; Gong, X.; Ke, F. S.; Deng, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3916.
- [20] Wu, Y.; Jiang, H.; Ke, F. S.; Deng, H. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 3577.
- [21] Yang, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y. S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 464.
- [22] Song, X. K.; Guo, L. L.; Liao, X. M.; Liu, J.; Sun, J. H.; Li, X. P. *Small* **2017**, *13*, 1700238.
- [23] Guan, B. Y.; Yu, L.; Lou, X. W. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700247.
- [24] Xiao, J.; Zhao, C.; Hu, C.; Xi, J.; Wang, S. *J. Power Sources* **2017**, *348*, 183.
- [25] Liu, S.; Wang, Z.; Zhou, S.; Yu, F.; Yu, M.; Chiang, C.-Y.; Zhou, W.; Zhao, J.; Qiu, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700874.
- [26] Liu, C.; Huang, X.; Wang, J.; Song, H.; Yang, Y.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, L.; Yu, C. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705253.
- [27] Wang, M. J.; Mao, Z. X.; Liu, L.; Peng, L.; Yang, N.; Deng, J.; Ding, W.; Li, J.; Wei, Z. *Small* **2018**, *14*, 1804183.
- [28] Zhang, W.; Jiang, X.; Zhao, Y.; Carne-Sanchez, A.; Malgras, V.; Kim, J.; Kim, J. H.; Wang, S.; Liu, J.; Jiang, J. S.; Yamauchi, Y.; Hu, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3538.
- [29] Abdul Nasir Khan, M.; Kwame Klu, P.; Wang, C.; Zhang, W.; Luo, R.; Zhang, M.; Qi, J.; Sun, X.; Wang, L.; Li, J. *Chem. Eng. J.* **2019**, *363*, 234.
- [30] Wang, Q.; Zhang, Z.; Shi, S.; Wu, F.; Zhang, Z.; Li, G.; Suo, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2021**, *894*, 115397.
- [31] Wu, H.; Qian, X.; Zhu, H.; Ma, S.; Zhu, G.; Long, Y. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 6915.
- [32] Zhang, H.; Hwang, S.; Wang, M.; Feng, Z.; Karakalos, S.; Luo, L.; Qiao, Z.; Xie, X.; Wang, C.; Su, D.; Shao, Y.; Wu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14143.
- [33] Chen, H.; Shen, K.; Tan, Y.; Li, Y. *ACS Nano* **2019**, *13*, 7800.
- [34] Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1572.

(Cheng, B.)