

## ZIF-67 衍生 Co-NC 多孔碳材料的可控制备及其在 锂-硫二次电池中的应用研究

罗世强, 郑春满, 孙巍巍, 谢 威, 柯剑煌,

刘双科, 洪晓斌, 李宇杰, 许 静

(国防科技大学 空天科学学院, 材料科学与工程系, 长沙 410073)

**摘 要:** 以 ZIF-67 为模板制备了一系列具有不同金属 Co 负载量的 S/Co-NC 复合材料, 并将其应用于锂-硫电池正极中进行电化学性能研究。采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 Co-NC 材料的多面体形貌及多孔结构进行表征; 采用 X 射线衍射(XRD)分析了 Co-NC 中金属 Co 的结晶状态; 采用氮气吸脱附方法分析了 Co-NC 材料的比表面积及孔结构。研究表明, 当刻蚀时间为 48 h, 即 Co 含量为 15.93wt%时, 复合硫正极呈现出最佳的循环性能以及倍率性能, 在 0.2C 电流密度下从第 50 圈到 200 圈循环的容量保持率为 94.84%, 5.0C 高倍率下的放电比容量为 718.8 mAh·g<sup>-1</sup>。

**关 键 词:** 金属-有机框架材料; 氮掺杂多孔碳; 锂-硫电池; 循环稳定性

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Controllable Preparation of Co-NC Nanoporous Carbon Derived from ZIF-67 for Advanced Lithium-sulfur Batteries

LUO Shi-Qiang, ZHENG Chun-Man, SUN Wei-Wei, XIE Wei, KE Jian-Huang,  
LIU Shuang-Ke, HONG Xiao-Bin, LI Yu-Jie, XU Jing

(Department of Material Science and Engineering, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** This work reported a facile strategy for preparing S/Co-NC composite sulfur cathode materials with different Co loadings derived from ZIF-67, which were applied as cathode materials for Li-S batteries. SEM and TEM were used to observe the morphology and pore structure of Co-NC composite. XRD analysis was employed to investigate the crystalline state of cobalt embedded in porous carbon materials. N<sub>2</sub> adsorption-desorption techniques was used to characterize the BET surface area and pore volume of Co-NC samples. Experimental results showed that the Co-NC with Co content of 15.93wt% exhibited the superior electrochemical performance. The cathode equipped with optimized composite showed a high capacity retention rate of 94.84% between 50<sup>th</sup> to 200<sup>th</sup> cycles at 0.2C current density, and even at high current density (5.0C), a high discharge capacity of 718.8 mAh·g<sup>-1</sup> could still be obtained.

**Key words:** metal-organic frameworks (MOFs); N-doped porous carbon; Li-S battery; cycle stability

锂-硫电池是以金属锂为负极, 单质硫为正极  
的新一代二次电池体系, 其理论能量密度达到

2600 Wh·kg<sup>-1</sup>, 是传统锂离子电池的 3~5 倍, 理论比  
容量高达 1675 mAh·g<sup>-1</sup>, 因此被认为是目前最具有

收稿日期: 2018-07-23; 收到修改稿日期: 2018-11-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51702362); 博士后面上基金(2018M33664); 博士后创新人才计划(BX201700103)  
National Natural Science Foundation of China (51702362); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project  
(2018M633664); National Postdoctoral Program for Innovative Talents (BX201700103)

作者简介: 罗世强(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: ltlsqiang@163.com

通讯作者: 郑春满, 教授. E-mail: zhengchunman@nudt.edu.cn

展潜力的二次电池系统之一<sup>[1-2]</sup>。不仅如此,单质硫的储量丰富、价格低廉、环境友好等特点使其更具商业竞争力。尽管锂-硫电池具备目前商业锂离子电池无法企及的优势,但其实际应用依然道阻且长<sup>[3-4]</sup>。首先,单质硫及其最终还原产物  $\text{Li}_2\text{S}$  的电子、离子电导率较差,导致锂-硫电池的活性物质利用率低,初始容量不佳;其次,充放电过程中由于反应物与最终放电产物之间的密度差异带来巨大的体积变化,使正极结构坍塌,导致电池循环寿命短、循环性能差。此外,存在对电池性能最为致命的“飞梭效应”,即放电中间产物( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ )溶解于醚类电解液中,并在电场作用下穿过隔膜迁移至锂负极区域直接与锂负极反应,造成负极锂片腐蚀破坏<sup>[5-6]</sup>。聚硫锂不断地在正负极之间来回飞梭造成正极活性物质持续流失,最终导致电池失效。

通过上述分析,若能将聚硫锂限制在正极结构内部,最大程度避免其扩散,同时解决好单质硫导电性差和体积膨胀等问题,将能最大程度地解决锂-硫电池存在的问题<sup>[7-9]</sup>。因此,国内外科研工作者提出了一系列研究思路,尤其是近十年,在此方面的报道更是层出不穷且效果显著。其中,以具有较高比表面积的材料为代表的锂-硫电池正极载硫基体的相关研究更是引起了广泛关注<sup>[10-11]</sup>。碳材料不仅可以提高复合正极的导电性以及单质硫的电荷传输效率,而且其复杂的孔结构可构筑大量有效的离子通道,有助于改善电池的循环性能和倍率性能<sup>[12]</sup>。此外,多孔结构可以提供额外的缓冲空间从而有效抑制单质硫在充放电过程中的体积膨胀,维持电极结构的稳定性。更重要的是,碳材料较大的比表面积能够对聚硫锂起到物理吸附的作用,从而在一定程度上限制了聚硫锂的溶出,抑制“飞梭效应”<sup>[13]</sup>。

近十年来,一类被称为“金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料”的有机-无机杂化纳米多孔材料受到了广泛关注,成为新材料领域的研究热点与前沿方向之一<sup>[14]</sup>。凭借 MOFs 材料自身的优势,如具有较大的比表面积、较高的孔隙率、种类的多样性以及结构可设计等特点,MOFs 在储能领域的潜在可能性也引起了广大科研人员的兴趣,且取得了一大批优秀成果<sup>[15-16]</sup>。MOFs 可以直接作为模板负载参与能量转换反应的活性物质,也可以作为牺牲模板,将其自身组分转换为活性物质参与能量转换反应。ZIF-67 是由  $\text{Co}^{2+}$  离子和 2-甲基咪唑配位而成,将其在惰性气氛下退火处理,有机组分可转换为氮掺杂的多孔碳,同时可将  $\text{Co}^{2+}$  还原为金属钴。据相关研究报道,氮掺杂可以改善碳基材料

的导电性、表面极性以及对聚硫锂较强的吸附性能,而金属 Co 的嵌入对锂-硫电池氧化还原反应动力学具有一定促进作用<sup>[17-18]</sup>。

本研究针对锂-硫电池目前存在的主要问题,以改善电池循环性能和倍率性能为目标,以 ZIF-67 为模板,通过后续的高温烧结以及刻蚀处理获得一系列具备不同 Co 负载量的氮掺杂多孔碳材料,系统研究 Co 负载量对锂-硫电池电化学性能的影响,从而获得使各类材料呈现最佳电化学性能的优化工艺。这种基于 MOFs 衍生材料的可控负载研究方法可以给其他能源存储转换领域的相关研究起到一定的借鉴作用。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

ZIF-67 的合成:称取 2.328 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2.627 g 2-甲基咪唑并分别溶解于 100 mL 甲醇溶液中,搅拌至澄清后将 2-甲基咪唑的甲醇溶液缓慢倒入含有  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的甲醇溶液中得到蓝紫色透明溶液。磁力搅拌 2 h 后于室温下静置 24 h,所得紫色沉淀用乙醇清洗数次后离心分离并置于真空干燥箱中于 80 °C 下真空干燥 12 h。所得蓝紫色粉末即为 ZIF-67 前驱体。

Co-NC 复合碳材料制备:将 ZIF-67 前驱体置于管式炉中,在氩气保护下以 5 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 650 °C 保温 3 h,随炉冷却至室温收集产物并命名为 Co-NC。随后将 Co-NC 在 2 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中分别处理 6、24 和 48 h,收集产物并分别命名为 Co-NC(6 h)、Co-NC(24 h)、Co-NC(48 h),未做硫酸处理的样品命名为 Co-NC(0 h)。

S/Co-NC(0~48 h)正极材料制备:采用熔融法将硫渗入到 Co-NC(0~48 h)多孔碳结构中,按质量比 3:1 分别称取升华硫和 Co-NC 并置于研钵中研磨 30 min,随后将混合物置于管式炉中,在氮气保护下 155 °C 处理 8 h,冷却后收集产物。

### 1.2 材料表征

采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌观察;采用 FEI Tecnai 2100 透射电子显微镜观察样品内部结构及高分辨晶格条纹;采用 RIGAKU TTR-3 X 射线衍射仪对所有样品进行晶体结构分析,扫描速率为 0.02(°)·s<sup>-1</sup>;采用 V-Sorb 2800 型 BET 测试仪分析样品比表面积及孔分布状况;采用 TGA-600 热分析仪分析复合正极材料中的 Co 含量和 S 含量;采用 Thermo Fisher K-Alpha 1063 X 射

线光电子能谱仪分析样品元素组成及价态。

### 1.3 电化学性能表征

本研究采用传统的浆料涂覆工艺制备正极片,将原料按质量比即 S/Co-NC:LA133:乙炔黑=80:10:10,投置于球磨罐中并加入一定量的去离子水作为溶剂,高能球磨 1 h 后将所得浆料均匀涂覆于铝箔上,经充分干燥后裁成 $\phi 15$  mm 的正极极片装配电池,单个极片上硫面密度控制为 $\sim 1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。所有电池组装过程都在充满氩气的手套箱中完成,以锂片为对电极,以 $\phi 19$  mm 的 Celgard 2400 为隔膜,以 0.5 mol/L LiTFSI+0.2 mol/L LiNO<sub>3</sub> 的 DOL/DME (1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚,体积比 1:1)为电解液,装配成 CR2016 纽扣电池。室温静置 12 h 后采用 LAND CT2001A 型多通道充放电测试系统对纽扣电池进行充放电测试,充放电电压范围为 1.7~2.8 V。采用 Princeton Versa STAT 电化学工作站进行循环伏安测试。所有电化学测试都在恒温 25 °C 下进行。

## 2 结果与讨论

图 1 为 S/Co-NC(0~48 h)复合材料合成示意图。首先,以预先合成的 ZIF-67 前驱体为自牺牲模板,通过在惰性气氛下高温烧结及后续的酸处理过程形成具有金属 Co 颗粒嵌入的氮掺杂多孔碳材料,其孔隙结构是由 ZIF-67 中有机骨架 2-甲基咪唑高温裂解产生的,同时,2-甲基咪唑富含吡啶型氮,烧结后可形成具有原位氮掺杂的碳材料,Co<sup>2+</sup>被还原为 Co 金属。随后,采用熔融法将单质硫注入到 Co-NC(0~48 h)的孔隙结构中形成 S/Co-NC(0~48 h)复合硫正极材料。多孔结构可以有效地缓冲硫在充放电过程中的体积膨胀,同时一定程度上能够限制聚硫锂的溶出,从而保证较高的活性物质利用率。

### 2.1 材料微观形貌表征

ZIF-67 前驱体和 Co-NC(48 h)、S/Co-NC(48 h)

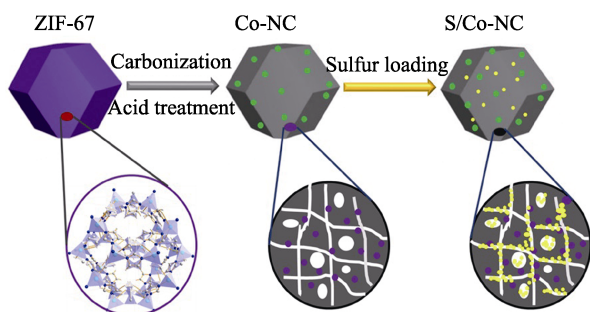


图 1 S/Co-NC(0~48 h)复合材料合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation process of S/Co-NC(0~48 h) composites

复合材料的 SEM、TEM 照片和 EDS 元素面扫描图如图 2 所示。ZIF-67 前驱体具有较为均匀的十二面体形貌,颗粒尺寸约为 300~400 nm (图 2(a~b))。经 650 °C 高温烧结及酸处理 48 h 后,得到的 Co-NC(48 h)多面体基本维持了前驱体的多面体形貌,伴随着有机骨架的裂解,颗粒尺寸略有收缩,表面轻微凹陷(图 2(c))。从图 2(d)所示的 TEM 照片中清晰可见,Co-NC(48 h)呈现出明显的多孔结构,图中黑点为均匀镶嵌在碳基体里面的金属 Co 纳米颗粒<sup>[19]</sup>。随后,采用熔融法将单质硫灌注到 Co-NC 的孔道结构中,制得 S/Co-NC 复合硫正极材料。在图 2(e)所示 S/Co-NC 的 TEM 照片中并未观察到大块的单质硫存在,且其孔道结构基本已被单质硫填满,说明 S 被成功注入到多孔碳的孔道结构中。结合图 2(f)中的 EDS 元素面扫描图可知,C、N、Co、S 元素均匀分布于 S/Co-NC 材料中,进一步说明了单质硫的成功注入。此外,图 2(f)中 N 元素与 Co 元素的存在印证了多孔碳材料中的原位 N 掺杂以及均匀镶嵌在碳基体中的金属 Co 纳米颗粒。

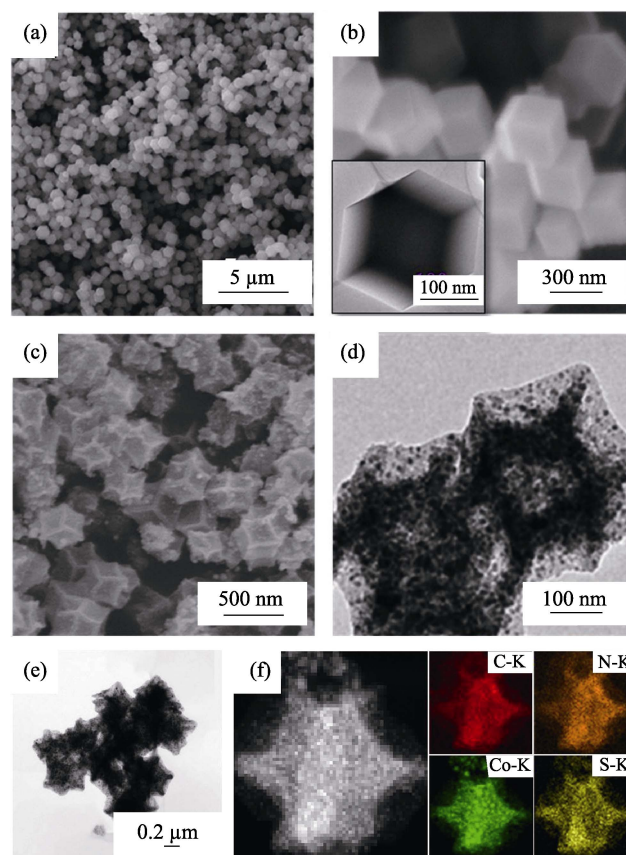


图 2 (a~b) ZIF-67 前驱体和(c~d) Co-NC(48 h)的(a,c) SEM、(b,d) TEM 照片; S/Co-NC 复合材料的(e) TEM 照片和(f)EDS 元素面扫描图

Fig. 2 (a,c) SEM and (b,d) TEM images of (a-b) ZIF-67 precursors and (c-d) Co-NC (48 h); (e) TEM image and (f) EDS elemental mappings of S/Co-NC (48 h) composite

## 2.2 晶体结构分析

图 3 为 ZIF-67 前驱体, Co-NC(0~48 h)以及 S/Co-NC(48 h)复合材料的 X 射线衍射图谱。在 ZIF-67 的 XRD 图谱中(图 3(a)),  $7.2^\circ$  处尖锐的衍射峰表明合成的 ZIF-67 具有非常好的结晶性<sup>[20]</sup>。经高温退火处理后, ZIF-67 的衍射峰完全被金属 Co (PDF#89-4307)(图 3(b))的三个特征峰代替, 其半峰宽较大, 说明形成的 Co 金属尺寸较小。位于  $26^\circ$  较宽的衍射峰对应于部分石墨化的碳, 表明金属 Co 的存在有助于促进无定型碳向石墨化碳的转变<sup>[21]</sup>。图 3(c)为 S/Co-NC(48 h)复合材料的 XRD 图谱, 其衍射峰与单质硫的特征峰对应良好, 说明 S 已成功与多孔碳材料复合。

## 2.3 比表面积及孔径分析

表 1 列出了 ZIF-67 前驱体、Co-NC(0~48 h)以

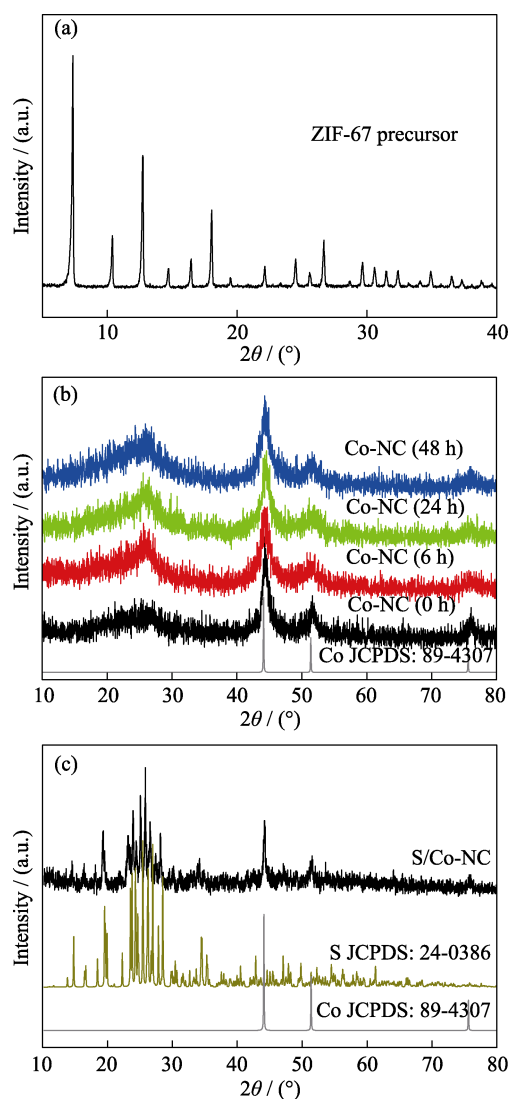


图 3 (a) ZIF-67 前驱体、(b) Co-NC(0~48 h)以及(c) S/Co-NC(48 h)复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) ZIF-67 precursor, (b) Co-NC(0~48 h) and (c) S/Co-NC(48 h) composites

表 1 ZIF-67 和 Co-NC 复合材料的 BET 结果

Table 1 BET results of ZIF-67 and Co-NC composites

Sample	BET surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pore diameter /nm	Pore volume /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ZIF-67	1481.22	1.9919	0.7252
Co-NC(0 h)	272.15	8.2433	0.5608
Co-NC(6 h)	301.73	8.7121	0.6571
Co-NC(24 h)	344.41	9.6929	0.7016
Co-NC(48 h)	360.50	9.7984	0.8124

及不同刻蚀时间后所得多孔碳材料的 BET 比表面积、平均孔径以及孔体积数据。ZIF-67 前驱体具有  $1481.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的高比表面积且富含大量微孔结构, 平均孔径和孔体积分别为  $1.9919 \text{ nm}$  和  $0.7252 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。如图 4(a~b)所示, 经过高温烧结之

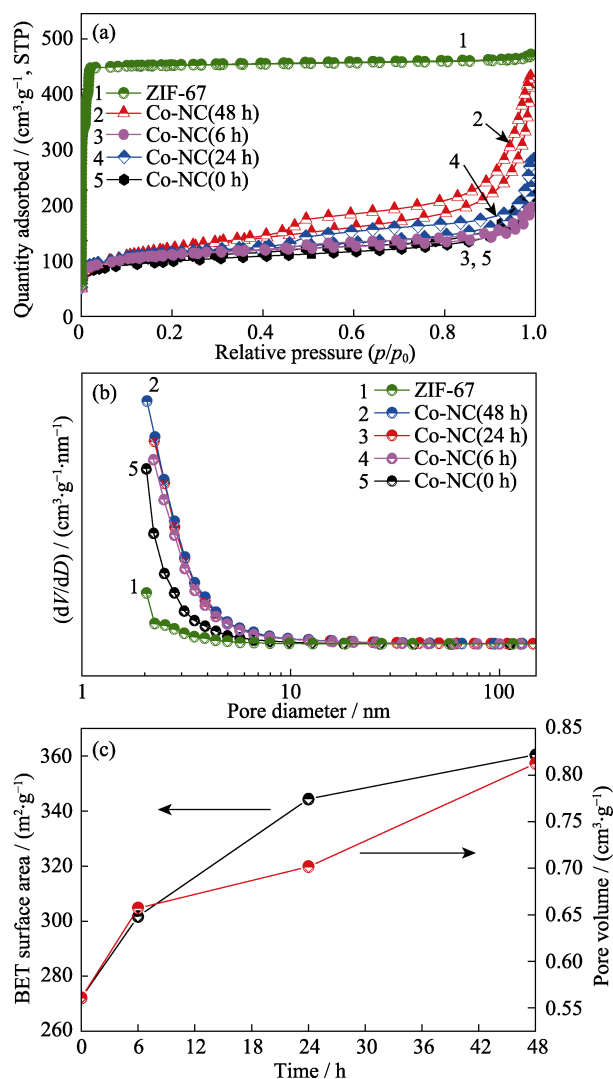


图 4 ZIF-67 前驱体和 Co-NC(0~48 h)样品的(a)氮气吸脱附等温线、(b)孔径分布曲线以及(c) Co-NC(0~48 h)复合材料随刻蚀时间延长 BET 比表面积及孔体积的变化曲线

Fig. 4 (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of ZIF-67 and Co-NC(0~48 h) samples, (c) curves of variation trend of BET surface area and pore volume of Co-NC composites with increased etching time



后, ZIF-67 中的微孔消失并形成大量介孔, 比表面积降至  $272.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔径增至  $8.2433 \text{ nm}$ 。随着刻蚀时间的不断延长, 比表面积与孔体积也逐渐增大, 其变化趋势图如图 4(c)所示。本研究通过刻蚀处理一方面间接控制 Co-NC(0~48 h)复合材料中的 Co 含量, 另一方面可产生更多的孔隙, 进而存储更多的硫, 且在充放电循环过程中有利于电解液的渗透和离子传导。

## 2.4 样品成分及硫含量分析

通过在空气中烧结不同刻蚀时间后的 Co-NC(0~48 h)样品, 去除样品中的碳, 利用最终剩余的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  计算出原始样品中的 Co 含量。通过 XPS 分析复合材料中的 N 含量。最终所得的各样品的 Co、N 含量数据列于表 2。从表 2 中可以看出, 未刻蚀样品, 即 Co-NC 的 Co 含量为 37.55wt%, 随着刻蚀时间的延长, Co 含量逐渐下降至 23.29wt%(6 h)、16.24wt%(24 h)和 15.93wt%(48 h), 且当刻蚀时间超过 24 h 后很难除去剩余的金属 Co。Co-NC (0~48 h) 复合材料中的氮元素主要来源于 ZIF-67 的有机配体 2-甲基咪唑的高温裂解, 且经过 XPS 分析, 四组样品中的氮/碳比基本一致, 约为 0.1065。同样, 采用热分析方法对载硫后的样品进行硫含量分析。如图 5 所示, 四组样品的硫含量介于 69.54wt% (Co-NC)和 73.36wt% (Co-NC(48 h))之间, 与实验设计的最大载硫量(75%)相差不大, 其差异主要归因于复合材料不同的孔体积和孔结构。

表 2 Co-NC 复合材料中各元素质量含量及 N/C 比  
Table 2 Elemental content of Co and N in Co-NC composites and N/C ratio data

Sample	Co-NC(0 h)	Co-NC(6 h)	Co-NC(24 h)	Co-NC(48 h)
Co/wt%	37.55	23.29	16.24	15.93
N/wt%	6.68	8.36	8.79	8.78
N/C	0.1070	0.1089	0.1056	0.1045

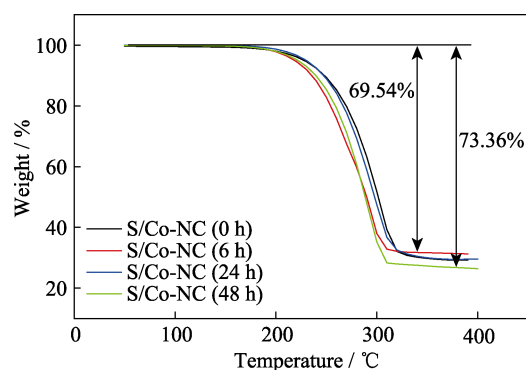


图 5 S/Co-NC 复合材料的硫含量分析  
Fig. 5 TGA curves of S/Co-NC composites

## 2.5 电化学性能分析

首先对以四种不同 Co 含量的 S/Co-NC(0~48 h) 碳硫复合正极材料所组装的扣式电池进行循环伏安(CV)测试, 以研究其在充放电过程中的电化学行为。扫描速率设定为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 测试电压范围为  $1.7 \sim 2.8 \text{ V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。如图 6(a)所示, 四条曲线与典型的单质硫的 CV 曲线基本一致<sup>[7,22]</sup>。其中, 位于  $2.3 \text{ V}$  附近的还原峰对应于环状  $\text{S}_8$  分子的开环以及向可溶性长链多硫化锂的转变( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ ); 位于  $1.9 \text{ V}$  附近的较宽的还原峰对应于长链多硫化锂进一步向不可溶的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  的还原过程。而对于氧化过程, 四种材料的 CV 曲线表现出较大差异。以 Co-NC(48 h)为载硫基体的锂-硫电池表现出典型的双氧化峰特性, 位于  $2.35$  和  $2.48 \text{ V}$  附近的两个氧化峰分别对应于  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  向长链多硫化锂的固-液转变以及进一步向单质硫的转变。而以其他三种材料为载硫基体的锂-硫电池则只有一个较宽的氧化峰出现, 表明氧化过程进行的不彻底, 活性物质利用率较低<sup>[4]</sup>。其原因可归结于过量金属 Co 的存在占据了部分内部孔道结构, 导致单质 S 并未完全进入到基体结构内部, 随着氧化还原反应的进行, 位于基体材料表面甚至表层的 S 直接脱离基体进入电解液中, 造成不可逆损失。

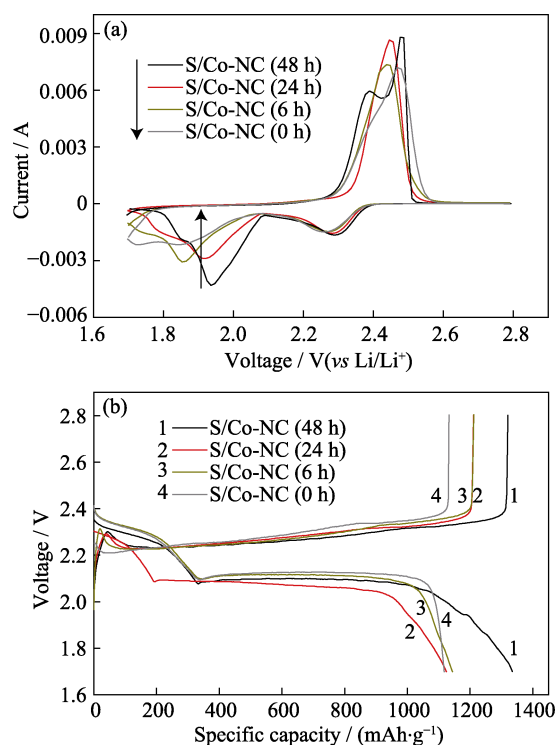


图 6 不同 Co 含量的 S/Co-NC(0~48 h)电极的(a) CV 曲线和 (b)恒电流充放电曲线

Fig. 6 (a) CV curves and (b) discharge-charge profiles of S/Co-NC(0~48 h) electrodes with different Co contents

图 6(b)所示为以四种不同 Co 含量的 S/Co-NC 电极所进行的恒电流充放电测试, 电流密度为  $0.1C$  ( $1C=1675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 测试电压范围为  $1.7\sim 2.8 \text{ V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。四条曲线都包含两个放电平台,  $2.3 \text{ V}$  左右的平台对应于 CV 曲线中的第一个还原峰, 即 S 向长链多硫化锂的转变, 相应的,  $2.1 \text{ V}$  左右的长平台对应于 CV 曲线的第二个还原峰(开始出峰位置约为  $2.1 \text{ V}$ ), 对应可溶性长链多硫化锂进一步向不溶性  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$  的转变。其中, S/Co-NC(48 h)表现出最高的初始容量, 反映出该电极较高的活性物质利用率。

图 7(a)所示为四种不同 Co 含量的 S/Co-NC(0~

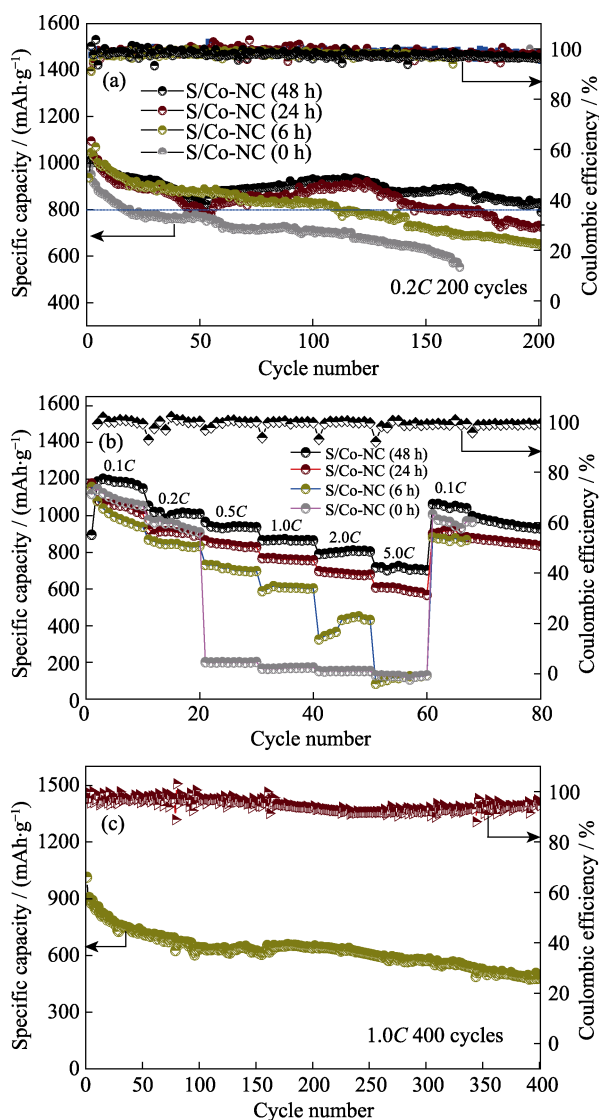


图 7 不同 Co 含量的 S/Co-NC(0~48 h)电极的(a)循环性能曲线、(b)倍率性能曲线以及(c)S/Co-NC(48 h)电极在  $1.0C$  电流密度下的长周期循环性能曲线

Fig. 7 (a) Cycle performances and (b) rate capabilities of S/Co-NC(0~48 h) electrodes with different Co contents; (c) Long-cycle performance of S/Co-NC(48 h) at  $1.0C$  current density

48 h)复合材料电极在  $0.2C$  电流密度下的循环性能曲线。S/Co-NC(48 h)电极表现出最高的初始放电容量, 达到  $1095 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 接下来的 50 圈内容量下降较快, 到第 50 圈时容量为  $832.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。比容量的下降与多硫化锂在电解液中的溶解和扩散有关。在接下来的循环中比容量趋于稳定, 并在 200 次循环后仍然保留有  $789.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的较高可逆容量, 为初始容量的 72.07%。从第 50 圈到 200 圈循环的容量保持率为 94.84%, 库伦效率接近 100%, 表明该电极结构起到了较好的束硫效果, 由飞梭效应带来的不可逆硫损失程度较低, 活性物质在充放电过程中具有较高的利用率。相比之下, 其他各组电池则表现出较低的初始容量, 分别为  $1015.7$  (S/Co-NC(24 h)),  $981.9$  (S/Co-NC(6 h))和  $937 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (S/Co-NC)。经过 200 次循环后分别剩余  $725.2$  (S/Co-NC(24 h)),  $647$  (S/Co-NC(6 h))和  $552.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (S/Co-NC 第 165 次循环后电池失效)的可逆容量, 相对应的容量保持率分别为 71.39%、65.89%和 58.98%(前 165 次循环对应的容量保持率)。综上分析, 随着 Co 含量的逐渐减少, 对应的正极材料循环性能逐渐改善, 当刻蚀时间为 48 h, 即对应的 Co 含量为 15.93wt% 时, 所对应的正极材料具有最佳的循环性能。

图 7(b)为四种正极材料在不同电流密度下 ( $0.1C\sim 5C$ )的倍率性能曲线。对于 S/Co-NC(48 h)电极, 其在  $0.1C$ 、 $0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $1.0C$  和  $2.0C$  电流密度下的比容量分别为  $1186.1$ 、 $1054.7$ 、 $965.9$ 、 $865.8$  和  $718.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 甚至在  $5.0C$  高倍率下, 其比容量仍然高达  $718.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 当电流密度恢复至  $0.1C$  时, 其容量恢复到了  $1063.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 表现出优异的倍率性能, 说明该电极结构拥有较好的结构稳定性。其他三组电池的性能相对较差。S/Co-NC(24 h)电极表现出仅次于 S/Co-NC(48 h)电极的倍率性能。在  $5.0C$  倍率下仍然保留有  $608.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的较高可逆容量, 说明当刻蚀时间达到 24 h 时基本上已能达到该材料所能发挥的最佳电化学性能。而对于 S/Co-NC(6 h)和 S/Co-NC(0 h)电极, 其在较大电流密度下均无法正常循环, 性能极差, 其原因可归结于过量的金属 Co 使整体材料的质量密度增加, 导致实际可用于储硫的多孔碳含量减少, 活性 S 无法全部融到结构内部, 使得基体材料对 S 的限制作用较差。S/Co-NC(48 h)电极在  $1.0C$  电流密度下的长周期循环性能见图 7(c)。S/Co-NC(48 h)电极在  $1.0C$  电流密度下的初始放电容量为  $1076.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 400 次充放电循环后保留容量为  $563.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 对应的容量保持率为每次 52.37%, 表现出较好的长周期循环稳定性。

### 3 结论

以 ZIF-67 为模板, 通过高温退火以及酸处理刻蚀过程制得具有不同 Co 含量的氮掺杂多孔碳材料 (Co-NC), 并应用于锂-硫电池正极材料中。利用 SEM、TEM、XRD、BET 等表征手段分析了 Co-NC 多孔碳材料的微观形貌、金属 Co 的结晶状态以及孔结构状态。随后系统研究了金属 Co 含量对电极电化学性能的影响。研究表明, Co-NC(0~48 h) 中 Co 含量为 15.93wt% 时, 复合电极具有最佳的循环性能, 在 0.2C 电流密度放电初始容量为  $1095 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经 200 次循环后比容量仍高达  $789.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 第 50 次至 200 次循环的容量保持率为 94.84%, 在 5.0C 电流密度下可达到  $718.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量, 循环性能与倍率性能均得到显著改善。

### 参考文献:

- [1] DWNG NAN-PING, MA XIAO-MIN, RUAN YAN-LI, *et al.* Research and prospect of lithium-sulfur battery aystem. *Progress in Chemistry*, 2016, **28(9)**: 1435–1454.
- [2] ZHAO X, CHERUVALLY G, KIM C, *et al.* Lithium/sulfur secondary batteries: a review. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2016, **7(2)**: 97–114.
- [3] LI FU-QIAO, ZHU ZE-HUA. Development of lithium/sulfur battery and its facing challenge. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, **40(5)**: 1142–1144.
- [4] FOTOUHI A, AUGER DJ, PROPP K, *et al.* A review on electric vehicle battery modelling: from lithium-ion toward lithium-sulphur. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, **56**: 1008–1021.
- [5] KANG W, DENG N, JU J, *et al.* A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries. *Nanoscale*, 2016, **8(37)**: 16541–16588.
- [6] DIAO Y, XIE K, XIONG S Z, *et al.* Shuttle phenomenon-the irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li-S battery. *Journal of Power Sources*, 2013, **235**: 181–186.
- [7] WANG J L, HE Y S, YANG J. Sulfur-based composite cathode materials for high-energy rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 2015, **27(3)**: 569–575.
- [8] SEH Z W, SUN Y, ZHANG Q, *et al.* Designing high-energy lithium-sulfur batteries. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(20)**: 5605–5634.
- [9] PANG Q, LIANG X, KWOK C Y, *et al.* Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*, 2016, **1**: 71–83.
- [10] PENG H J, HOU T Z, ZHANG Q, *et al.* Strongly coupled interfaces between a heterogeneous carbon host and a sulfur-containing guest for highly stable lithium-sulfur batteries: mechanistic insight into capacity degradation. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, **1(7)**: 1–10.
- [11] LI G, SUN J, HOU W, *et al.* Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nature Communications*, 2016, **7**: 10601–1–10.
- [12] XU Y, WEN Y, ZHU Y, *et al.* Confined sulfur in microporous carbon renders superior cycling stability in Li/S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(27)**: 4312–4320.
- [13] CHONG WG, HUANG J Q, XU Z L, *et al.* Lithium-sulfur battery cable made from ultralight, flexible graphene/carbon nanotube/sulfur composite fibers. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(4)**: 1604815–1–10.
- [14] XIA W, MAHMOOD A, ZOU R, *et al.* Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 2015, **8(7)**: 1837–1866.
- [15] YANG S J, KIM T, IM J H, *et al.* MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity. *Chemistry of Materials*, 2012, **24(3)**: 464–470.
- [16] XIA B Y, YAN Y, LI N, *et al.* A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst. *Nature Energy*, 2016, **1(1)**: 15006–15012.
- [17] XIA Y, FANG R, XIAO Z, *et al.* Confining sulfur in N-doped porous carbon microspheres derived from microalgae for advanced lithium-sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**: 41339–41446.
- [18] LI Y, FAN J, ZHANG J, *et al.* A honeycomb-like Co@N-C composite for ultrahigh sulfur loading Li-S batteries. *ACS Nano*, 2017, **11(11)**: 11417–11424.
- [19] KHAN IA, NASIM F, CHOUCAIR M, *et al.* Cobalt oxide nanoparticle embedded N-CNTs: lithium ion battery applications. *RSC Advances*, 2016, **6(2)**: 1129–1135.
- [20] ZHANG H, ZHAO W, ZOU M, *et al.* 3D, mutually embedded MOF@carbon nanotube hybrid networks for high-performance lithium-sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **19**: 1800013–1–11.
- [21] LI Y J, FAN M F, ZHENG M S, *et al.* A novel synergistic composite with multi-functional effects for high-performance Li-S batteries. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**: 1998–2004.
- [22] VIZINTIN A, CHABNANE L, TCHERNYCHOVA E, *et al.* The mechanism of  $\text{Li}_2\text{S}$  activation in lithium-sulfur batteries: can we avoid the polysulfide formation? *Journal of Power Sources*, 2017, **344**: 208–217.