

---

# 新型氧化还原活性MOFs的构建及锂硫电池应用研究

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/27266.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

新型氧化还原活性MOFs的构建及锂硫电池应用研究。锂硫电池（Li-S）因其高理论能量密度被认为是极有潜力的储能设备之一。然而，硫正极的低速反应动力学、可溶性多硫化物的穿梭效应以及锂金属负极的低可逆性等相关问题限制了Li-S电池的商业化。针对这一难题，南京大学化学化工学院的左景林教授、金钟教授、马晶教授和袁帅教授合作，首次将路易斯酸金属簇和氧化还原活性的镍二硫烯单元构筑成稳定的金属有机框架材料（MOFs），为Li-S电池正极和负极主体材料提供了可调的平台。

2024年5月16日，相关研究成果以All-Purpose Redox-Active Metal – Organic Frameworks as Both Cathodic and Anodic Host Materials for Advanced Lithium-Sulfur Batteries为题发表在Matter期刊上。论文通讯作者是左景林教授、金钟教授、马晶教授和袁帅教授。共同第一作者是博士生周啸成、王耀达和顾玉明博士。

多功能MOFs不仅具有超高的比表面积和较大的孔隙率，更提供可定制的主客体交互平台，其中四价金属( $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ 等)和羧酸配体基MOFs因其优异的化学稳定性而受到特别关注。而氧化还原活性基元的引入，如四硫富瓦烯（TTF）和金属二硫烯等，可赋予MOFs材料更多的电学性能和催化活性。金属镍二硫烯（ $NiS_4$ ）单体作为TTF的一种无机类似物，其与六核金属簇（ $M = Zr, Hf, Th$ ）结合后形成一系列同构MOFs。从拓扑上看， $Zr_6$ 、 $Hf_6$ 、 $Th_6$ 簇可以简化为8-连接节点， $NiS_4$ 或TTF可以简化为4-连接节点。它们的组合可以形成具有4,6-连接scu拓扑结构的MOFs（图1）。

图1：氧化还原活性MOFs的设计示意图。

M-NiS<sub>4</sub> MOF ( M = Zr, Hf, Th ) 作为正极和负极宿主材料，同时克服了Li-S电池中S正极和Li负极面临的问题。高价金属位点和氧化还原活性NiS<sub>4</sub>单元的协同作用有效促进多硫化物在正极侧的吸附和快速电催化转化，同时引导Li在负极侧均匀成核和生长（图2）。基于S@Zr-NiS<sub>4</sub>复合S正极和Li@Zr-NiS<sub>4</sub>/Cu复合Li负极，所组装的Li-S电池在1.0C下可提供高达1140.1 mAh g<sup>-1</sup>的初始容量，在800次循环后也能很好地保持928.9 mAh g<sup>-1</sup>的可逆放电容量。此外，电池在5.0 C也可维持804.2 mAh g<sup>-1</sup>的可逆容量，展现出优异的倍率性能。

图2：基于Zr-NiS<sub>4</sub>、Hf-NiS<sub>4</sub>和Th-NiS<sub>4</sub>的S正极和Li负极电化学性能测试。

进一步进行密度泛函理论计算，研究Zr-NiS<sub>4</sub>和Zr-TTF体系中的硫还原途径。与Zr-TTF相比，多硫化物（LiPSs）中间体在Zr-NiS<sub>4</sub>上的结合自由能更强，表明Zr-NiS<sub>4</sub>具有优越的LiPSs锚定能力，这与实验结果一致（图3）。研究表明，引入NiS<sub>4</sub>单元可以显著提高电催化活性。

图3：MOFs的化学吸附行为与DFT计算反应路径。

---

本研究对氧化还原活性MOFs的模块化设计进行了重要探索，以同时应对高性能Li-S电池正极和负极宿主材料的挑战。观察到的协同效应为多功能配合物材料在Li-S电池的应用提供了新思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2024.04.039>

作者：左景林等 来源：《物质》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发