



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116159595 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202211615314.3

(22) 申请日 2022.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116159595 A

(43) 申请公布日 2023.05.26

(73) 专利权人 温州大学
地址 325000 浙江省温州市高教园区(瓯海区茶山镇)

(72) 发明人 杨植 杨硕 蔡冬 聂华贵 梁策
于爽 李婷婷 王浩浩 刘雅慧

(74) 专利代理机构 温州名创知识产权代理有限公司 33258
专利代理师 朱海晓

(51) Int. Cl.
B01J 31/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)
B01J 31/00 (2006.01)

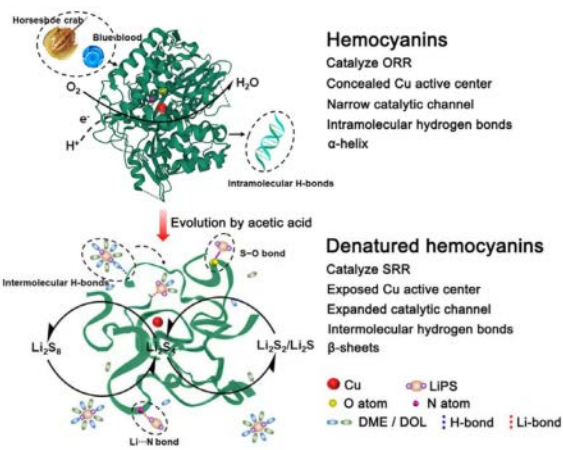
(56) 对比文件
CN 112371187 A, 2021.02.19
CN 112786830 A, 2021.05.11

审查员 宋佩

权利要求书1页 说明书8页 附图12页

(54) 发明名称
一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料及其应用

(57) 摘要
本发明涉及锂硫电池技术领域,具体是一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料及其应用。本发明通过冰醋酸酸化处理,设计开发了改性血蓝蛋白(DHcs)催化剂,将其引入锂硫电池体系中以改善多硫化锂转化效率,从而提升了锂硫电池的电化学性能,解决了锂硫电池中的穿梭效应和硫转化动力学缓慢的问题,具有极大的制备正极材料的应用前景。



1. 一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:

其制备方法包括以下步骤:

(1) 将血蓝蛋白分散在冰醋酸中,然后超声处理,得到改性的血蓝蛋白;

(2) 在分散液中加入CNTs后超声处理;

(3) 将上述分散液真空抽滤、干燥制备得到CNTs-DHcs复合材料;

血蓝蛋白的改性破坏其二级结构或更高级结构,用于展开蛋白链并且暴露隐藏在天然蛋白中的Cu活性中心和极性/非极性官能团,从而与外部组分发生相互作用。

2. 根据权利要求1所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:步骤(1)中,血蓝蛋白与冰醋酸的质量比为4-6:1。

3. 根据权利要求2所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:步骤(2)中,所加CNTs与所加血蓝蛋白的质量比为8-10:1。

4. 根据权利要求3所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:步骤(1)和(2)中,所加血蓝蛋白、冰醋酸、CNTs的质量比为5:1:9。

5. 根据权利要求1所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:步骤(1)中,将分散液超声处理8 h。

6. 根据权利要求1所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:步骤(2)中,将分散液超声处理2 h。

7. 一种锂硫电池正极,其特征在于:其包括如权利要求1-6任一项所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料。

8. 如权利要求7所述的锂硫电池正极的制备过程,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将CNTs和硫粉混合研磨;

(2) 在上述混合物中加入CS₂进行充分搅拌后,在140-160°C的氩气气氛中加热10-15h,冷却至室温,即得到CNTs-S复合材料;

(3) 将CNTs-S复合材料、PVDF、权利要求1-6任一项所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料加入到NMP溶剂中,形成混合浆料;

(4) 充分搅拌后,将浆料涂覆在干净的铝箔上,并干燥。

一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫电池技术领域,具体是一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料及其应用。

背景技术

[0002] 能量密度超过锂离子电池的先进储能设备是电动汽车和便携式电子产品快速发展的最理想的选择。在已开发的众多电池系统中,锂硫电池因硫正极拥有低成本、对环境友好、理论能量密度高($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)等优势,正变得越来越受欢迎。尽管锂硫电池拥有广阔的应用前景,但是中间产物多硫化锂在硫正极和锂金属负极之间的穿梭效应,以及硫转化动力学缓慢问题,导致了活性硫的损失、容量衰减快、库仑效率低,严重阻碍了锂硫电池的实际应用。因此,急需开发一种合适的催化剂来改善锂硫电池内部硫转化问题。

[0003] 作为大自然的特殊催化剂,酶可以专一高效地催化特定底物反应,已被广泛应用于生物化学领域。具有酶活性的血蓝素(Hcs)通常存在于许多进化了数十亿年的深海生物中。Hcs作为一种携氧蛋白,可以通过其中心的铜原子对与氧可逆结合,对氧还原反应(ORR)具有良好的催化活性。最近提出的元素周期扩充催化促使我们将Hcs的ORR活性与其催化SRR的潜力联系起来,因为S和Li元素位于元素周期表中O和H的下一个周期。从物理化学的角度来看,具有多级结构的Hcs应该是一种很有潜力的候选催化剂,因为它的Cu活性中心可以通过电化学催化作用捕获多硫化锂,并且蛋白质骨架上大量的O、N原子为多硫化锂提供了丰富且原子级分散的结合位点。

[0004] 然而,酶通常在水介质中发生催化反应,锂硫体系的有机溶剂可能造成Hcs的电化学稳定性差、催化活性低等问题。此外,众多研究表明酶催化作用不仅依赖于其活性中心,更取决于活性中心周围的微环境。当微环境中有限的纳米空间接近客体分子大小时,将在此发生反应物的激活和转化。由于Hcs独特的长支链和折叠结构,严重阻碍了蛋白质内部的活性位点捕获和催化多硫化锂反应。因此,直接将Hcs应用于SRR催化似乎是不切实际的。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的缺点和不足,而提供一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料及其应用。

[0006] 本发明所采取的技术方案如下:一种改性血蓝蛋白催化剂复合材料,其特征在于:其为血蓝蛋白经冰醋酸酸化后,加入CNTs超声处理,最后真空抽滤、干燥后得到的。

[0007] 优选的,其制备方法包括以下步骤:

[0008] (1) 将血蓝蛋白分散在冰醋酸中,然后超声处理,得到改性的血蓝蛋白;

[0009] (2) 在分散液中加入CNTs后超声处理;

[0010] (3) 将上述分散液真空抽滤、干燥制备得到CNTs-DHcs复合材料。

[0011] 优选的,步骤(1)中,步骤(1)中,血蓝蛋白与冰醋酸的质量比为4-6:1。

[0012] 优选的,步骤(2)中,所加CNTs与所加血蓝蛋白的质量比为8-10:1。

- [0013] 优选的,步骤(1)和(2)中,所加血蓝蛋白、冰醋酸、CNTs的质量比为5:1:9。
- [0014] 优选的,步骤(1)中,将分散液超声处理8 h。
- [0015] 优选的,步骤(2)中,将分散液超声处理2 h。
- [0016] 一种锂硫电池正极,包括如上所述的改性血蓝蛋白催化剂复合材料。
- [0017] 优选的,锂硫电池正极的制备过程包括以下步骤:
- [0018] (1) 将CNTs和硫粉混合研磨;
- [0019] (2) 在上述混合物中加入CS₂进行充分搅拌后,在140-160℃的氩气气氛中加热10-15h,冷却至室温,即得到CNTs-S复合材料;
- [0020] (3) 将CNTs-S复合材料、PVDF、上述改性血蓝蛋白催化剂复合材料加入到NMP溶剂中,形成混合浆料;
- [0021] (4) 充分搅拌后,将浆料涂覆在干净的铝箔上,并干燥。
- [0022] 本发明的有益效果如下:本发明通过冰醋酸酸化处理,设计开发了改性血蓝蛋白(DHcs)催化剂,将其引入锂硫电池体系中以改善多硫化锂转化效率。DHcs具有去折叠 β -片结构,Cu、O、N活性位点得以充分暴露,催化通道更加通畅,溶剂化多硫化锂可以通过与蛋白质骨架上大量暴露的官能团形成分子间氢键可以有效聚集在DHcs的微环境中。去溶剂化的多硫化锂通过S-O键和Li $\cdots$ N键与官能团发生相互作用,加速电子/Li⁺向活性中心Cu传输,促进多硫化锂转化,从而提升了锂硫电池的电化学性能,解决了锂硫电池中的穿梭效应和硫转化动力学缓慢的问题,具有极大的制备正极材料的应用前景。

附图说明

- [0023] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,根据这些附图获得其他的附图仍属于本发明的范畴。
- [0024] 图1为从生物化学到锂硫化学的DHc设计灵感示意图;
- [0025] 图2为 Hcs和DHcs材料的FTIR图(a),¹H NMR谱图(b)及XRD谱图(c);
- [0026] 图3为CNTs-Hcs 和CNTs-DHcs的O 1s(a)、N 1s XPS (b)谱及Hcs和DHcs的Cu 2p XPS谱(c);
- [0027] 图4为倾斜瓶中的CNTs-Hcs和CNTs-DHcs浆料的光学照片;
- [0028] 图5为不添加PVDF粘结剂的CNTs-Hcs和CNTs-DHcs涂在Al箔上的薄膜的光学照片;
- [0029] 图6为不添加PVDF粘结剂的CNTs-Hcs(a,b)和CNTs-DHcs(c,d)薄膜的SEM图像;
- [0030] 图7为CNTs-Hcs和CNTs-DHcs电极在各种机械应力下的光学照片;
- [0031] 图8为CNTs(a)、CNTs-Hcs(b)和CNTs-DHcs(c)电极与电解质的静态接触角的光学图片;
- [0032] 图9为CNTs、CNTs-Hcs和CNTs-DHcs的Li₂S₆吸附实验的光学照片;
- [0033] 图10为CNTs-DHcs、CNTs-Hcs和CNTs在Li₂S₆吸附之后的高分辨S 2p(a)、O 1s(b)和Li 1s XPS(c)谱图;
- [0034] 图11为CNTs-DHcs、CNTs-Hcs和CNTs在Li₂S₆吸附之后的高分辨N 1s XPS谱图;
- [0035] 图12为基于CNTs-DHcs、CNTs-Hcs和CNTs电极的Li₂S₆对称电池的循环伏安图(a),

扫速为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$;及CNTs-DHcs、CNTs-Hcs和CNTs电池的PITT图(b);

[0036] 图13为CNTs-DHcs(a)、CNTs-Hcs(b)和CNTs(c)电极在 Li_2S_8 溶液中恒压放电曲线;

[0037] 图14为在0.05 C第二次放电时,CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S电池的GITT谱图(a)及正极在液-固转换阶段的 D_{Li^+} (Step III)(b);

[0038] 图15为在放电过程中,不同温度和电压下的CNTs-S/DHcs电极的Nyquist图和相应的Arrhenius图;

[0039] 图16为在放电过程中,不同温度和电压下的CNTs-S/Hcs电极的Nyquist图和相应的Arrhenius图;

[0040] 图17为在放电过程中,不同温度和电压下的CNTs-S电极的Nyquist图和相应的Arrhenius图;

[0041] 图18为放电过程中三个电极的活化能分布图(LCR:长链多硫化锂转化反应,SCR:短链多硫化锂转化反应);

[0042] 图19为CNTs-S/DHcs(a)、CNTs-S/Hcs(b)和CNTs-S(c)正极在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的CV曲线;及CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下第四循环CV曲线(d);

[0043] 图20为CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极的极化电压;

[0044] 图21为CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在0.2 C下的恒流充放电曲线;

[0045] 图22为CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在0.5 C(a)、0.8 C(b)、1 C(c)和1.5 C(d)下的第一圈恒流充放电曲线;

[0046] 图23为CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在不同电流密度(从0.2 C到1.5 C再回到0.2 C)下的倍率性能;

[0047] 图24为CNTs-S/DHcs电极与其他蛋白质基电池的性能比较;

[0048] 图25为CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在0.5 C(a)和1 C(b)下的循环性能;

[0049] 图26为CNTs-S/DHcs(a)、CNTs-S/Hcs(b)和CNTs-S(c)电极在循环50圈前后的Nyquist曲线及 R_{ct} 值(d);

[0050] 图27为在0.1 C下,CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在高硫负载 $\sim 4.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $E/S = 8 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的循环性能。

具体实施方式

[0051] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步地详细描述。

[0052] 实施例:

[0053] 改性血蓝蛋白催化剂(CNTs-DHcs)复合材料的制备包括以下步骤:

[0054] (1)将15 mg血蓝蛋白分散在3 mL冰醋酸中,然后超声处理8 h,得到改性的血蓝蛋白;

[0055] (2)在分散液中加入135 mg CNTs,超声处理2 h;

[0056] (3)将上述分散液真空抽滤,在 25°C 下干燥12 h,得到CNTs-DHcs复合材料。

[0057] CNTs-S/DHcs复合正极的制备包括以下步骤:

- [0058] (1) 将CNTs和硫粉以质量比3:7充分混合研磨;
- [0059] (2) 在上述混合物中加入CS₂进行充分搅拌后,在155℃氩气气氛中加热12h,冷却至室温,即得到CNTs-S复合材料;
- [0060] (3) 将CNTs-S复合材料、PVDF、CNTs-DHcs复合材料以80:5:15的质量比加入到NMP溶剂中,形成混合浆料;
- [0061] (4) 充分搅拌后,将浆料涂覆在干净的铝箔上,并在55℃下干燥12 h;
- [0062] (5) 将铝箔裁剪成直径为14mm的圆形极片,用作工作正极。
- [0063] 对比例1:
- [0064] 血蓝蛋白催化剂(CNTs-Hcs)复合材料的制备包括以下步骤:
- [0065] (1) 将15 mg血蓝蛋白和135 mg CNTs分散在NMP溶剂中,超声处理2 h;
- [0066] (2) 将上述分散液真空抽滤,在25℃下干燥12 h,得到CNTs-Hcs复合材料。
- [0067] CNTs-S/Hcs复合正极的制备包括以下步骤:
- [0068] (1) 将CNTs和硫粉以质量比3:7充分混合研磨;
- [0069] (2) 在上述混合物中加入CS₂进行充分搅拌后,在155℃氩气气氛中加热12h,冷却至室温,即得到CNTs-S复合材料;
- [0070] (3) 将CNTs-S复合材料、PVDF、CNTs-Hcs复合材料以80:5:15的质量比加入到NMP溶剂中,形成混合浆料;
- [0071] (4) 充分搅拌后,将浆料涂覆在干净的铝箔上,并在55℃下干燥12 h;
- [0072] (5) 将铝箔裁剪成直径为14mm的圆形极片,用作工作正极。
- [0073] 对比例2:
- [0074] CNTs-S复合正极的制备包括以下步骤:
- [0075] (1) 将CNTs和硫粉以质量比3:7充分混合研磨;
- [0076] (2) 在上述混合物中加入CS₂进行充分搅拌后,在155℃氩气气氛中加热12h,冷却至室温,即得到CNTs-S复合材料。
- [0077] 图1为天然Hcs通过适应性改造得到DHcs的过程,在此过程中,我们通过调节冰醋酸的浓度和浸泡时间,优化了改造环境。如图1所示,Hcs分子具有复杂的链间相互作用(如氢键、二硫键、盐桥等),蛋白链随机缠绕或弯曲折叠形成不同形状,隐藏了蛋白链内的Cu活性中心和大量官能团,使得Hcs的SRR功能活性大幅降低。Hcs的改性处理可以破坏其二级结构甚至更高级结构,有助于展开蛋白链并且暴露隐藏在天然蛋白中的Cu活性中心和极性/非极性官能团,从而更好地与外部组分发生相互作用。
- [0078] 接下来微观和宏观两方面详细证明了DHcs的结构转变和理化性质变化:
- [0079] 从微观角度出发,首先使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱检测了DHcs二级结构的改变。如图2(a)所示,Hcs在1651 cm⁻¹处有一个明显的宽峰,归属于酰胺I带的C=O 伸缩振动,在改性处理后,该峰偏移至1640 cm⁻¹。归属于酰胺II带的C-N拉伸和N-H平面弯曲的1545 cm⁻¹特征峰在改性后偏移至1542 cm⁻¹。FTIR特征峰的移动表明了Hcs分子的二级结构在改性后从α-螺旋变为β-片结构。考虑到氢键是二级结构的重要组成部分,我们进行了1H 核磁共振(NMR)谱测试,进一步证实这种二级结构的改变。如图2(b)所示,DHcs的大部分共振信号缺失,可能是Hcs氢键断裂和蛋白质结构打开的结果,从而分子内氢键可能转变为分子间氢键,分子间氢键可能有利于DHcs在电解质中与可溶的多硫化锂形成氢键。图2(c)为Hcs和

DHcs材料的X射线衍射图谱,表明了由于去折叠效应,改性过程降低了Hcs的结晶度。

[0080] 为了进一步理解改性剂对去折叠结构的影响,进行了X射线光电子能谱(XPS)测试,结果如图3所示。CNTs-DHcs和CNTs-Hcs的O 1s XPS谱可以分为C=O (531.7 eV)和C=O (533.3 eV)两个特征峰,而在N 1s XPS谱中400.4 eV处的峰可以归因于N-H键。与CNTs-Hcs相比,CNTs-Hcs中的C=O和N-H峰强度增强,表明肽链通过酰胺键断裂而展开,通过去折叠过程,DHcs中暴露出更多含O、N官能团。在DHcs的Cu 2p XPS谱图中检测到的Cu信号进一步证明了在改性处理之后,Hcs的卷曲结构是打开的,并且暴露出Cu活性中心。

[0081] 这些由改性引起的酶的结构变化也可以反映在宏观尺度上。众所周知,具有较高改性程度的酶由于结构更松散,分子的不对称性增加,显示出更大的粘度。如图4所示,当瓶子倾斜45°时,CNTs-DHcs浆料比CNTs-Hcs浆料具有更低的流动性和更大的粘度,这表明由于DHcs更强的去折叠程度,DHcs具有更强的分子间氢键和更舒展的分子结构。

[0082] 将这两种不添加聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂的两种浆料分别用刮刀涂覆在铝箔上。通过数码照片和SEM图像可以清楚地观察到两者显著的差异,如图5、图6所示。其中CNTs-DHcs薄膜的表面比CNTs-Hcs更光滑、更均匀。另外,从图7可以看出,以此方法制备的CNTs-DHcs极片在极端条件下仍然显示出良好的机械耐久性。相比之下,CNTs-Hcs极片相当脆弱,在相同的应力操作下很容易从铝箔上脱落。这些结果表明,当蛋白链上的含O和N官能团完全暴露时,CNTs-DHcs薄膜变得更加致密,对铝箔的附着力更强,再次证实了Hcs分子改性或去折叠程度的变化。

[0083] 电极与电解质界面之间的浸润性是决定电池电化学性能的重要因素。基于此,我们测量了电解质在不同电极表面的接触角。如图8所示,电解质液滴在CNTs-DHcs表面(8°)上的静态接触角小于在CNTs-Hcs(12°)和CNTs(15°)表面上的静态接触角,表明CNTs-DHcs对电解质的浸润性更好,其中DHcs中暴露较多的官能团可能与电解质溶剂分子有良好的化学相互作用。DHcs提高了电极的浸润性,有利于促进可溶多硫化锂在电解质中的氧化还原反应,提高硫的利用率,抑制穿梭效应。

[0084] 发生多硫化锂催化反应需要经历吸附和转化这两个过程。为了探究复合材料与多硫化锂之间的化学相互作用,将等量的CNTs、CNTs-Hcs和CNTs-DHcs加入到Li₂S₆溶液中进行静态多硫化锂吸附实验。如图9所示,静置24 h后,添加了CNTs-Hcs或CNTs-DHcs的Li₂S₆溶液颜色有更明显的脱色效果,后者完全褪色,而添加了CNTs的Li₂S₆溶液颜色基本没有变化。这一现象有力地证明了DHcs对多硫化锂具有更强的吸附能力,以及对多硫化锂穿梭效应的抑制作用,这可能与DHcs上更多的可用吸附位点有关。

[0085] 为了揭示多硫化锂与DHcs之间可能的相互作用机制,进一步使用多硫化锂吸附后的样品进行了XPS分析。

[0086] 图10(a)为S 2p XPS谱图,显示了163.4 eV和164.8 eV两个特征峰,分别归属于多硫化锂的S 2p_{3/2}和S 2p_{1/2},位于166.0-172.0 eV的宽峰对应于多硫化锂溶液在空气中氧化形成的硫酸盐物种。与CNTs-Hcs@Li₂S₆和CNTs@Li₂S₆相比,CNTs-DHcs@Li₂S₆的多硫化锂峰强度大大增强,并且S 2p峰向较低的结合能偏移,表明DHcs具有更多的多硫化锂吸附位点,更强的电子向多硫化锂转移。与此同时,图10(b)为O 1s XPS谱,其中CNTs-DHcs@Li₂S₆峰向更高的结合能偏移,进一步表明DHcs中更多的O位点与Li₂S₆中的S原子更充分地结合。图10(c)为Li 1s XPS谱图,CNTs-DHcs@Li₂S₆在56.5 eV处的单峰归属于Li-S键,其结

合能明显高于CNTs-Hcs@ Li_2S_6 和CNTs@ Li_2S_6 , 而其N 1s XPS谱图(图11)中的特征峰结合能低于CNTs-Hcs@ Li_2S_6 , 证明了 $\text{Li}\cdots\text{N}$ 键的形成, 有利于多硫化锂和DHcs之间发生更多的电子转移。上述结果表明, 硫物种与DHcs通过S-O键和 $\text{Li}\cdots\text{N}$ 键形成较强的化学相互作用。由于Hcs分子仅由一个 Cu^+ 和一个含有200多个氨基酸的肽链组成, 因此在实验中很难探测Hcs或DHcs在 Li_2S_6 溶液吸附后材料的Cu XPS信号。

[0087] 除了静态吸附多硫化锂实验, 还从动力学角度论证了DHcs在多硫化锂液-液转化和液-固转化中的催化作用。

[0088] 首先使用循环伏安法(CV)表征了 Li_2S_6 对称电池中长链多硫化锂向短链多硫化锂的液-液转化动力学。如图12(a)所示, 引入DHcs的对称电池的极化电流分别是CNTs和CNTs-Hcs电极的4倍和2倍, 表明了DHcs的Cu、O和N极性位点促进了多硫化锂电化学的双界面反应。从恒电位间歇滴定技术(PITT)曲线中也可以得到类似的结论, 如图12(b)所示, CNTs-S/DHcs电池在高于2.09 V具有最高的恒定电流, 表明了DHcs优异的液-液转化动力学性能。硫转化反应的另一个核心步骤是从可溶性短链多硫化锂到固态 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的液-固转化, 这被认为是硫转化过程的“决速”步骤, 此过程需要较大能量势垒。

[0089] 图13为各电极在 Li_2S_8 溶液中恒压放电曲线。在PITT图较低电位2.11 V和 Li_2S 沉积实验可以看出, CNTs-DHcs电池的电流强度(0.22 mA)、峰值电流响应时间(4557 s)和计算得出的沉积容量(212.8 mAh g^{-1})均优于CNT-Hcs(0.17 mA, 6309 s, 184.8 mAh g^{-1})和CNTs(0.11 mA, 12870 s, 123.1 mAh g^{-1})电池, 表明DHcs中去折叠的结构和更多暴露的催化活性位点有利于加速 Li^+ 传输和液-固转化动力学。

[0090] 此外, 采用恒电流间歇滴定技术(GITT)进一步揭示了 Li^+ 传输动力学。如图14(a)所示, 与CNTs-S和CNTs-S/Hcs电池相比, CNTs-S/DHcs电池在滴定过程显示了更长的放电平台以及更小的电压波动, 并且在液-固转化阶段(Step III)的 Li^+ 扩散系数(D_{Li^+})分别提高了40和3.3倍(图14(b)), 由此证实了DHcs在促进 Li^+ 传输和激活锂化动力学方面具有最佳作用, 特别是从短链多硫化锂到固体 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 液-固转化。

[0091] 活化能(E_a)可以从根本上反映每一步硫转化反应动力学的情况。基于此, 我们通过测试不同电位下电池在10-40°C范围内的电荷转移电阻(R_{ct}), 并根据Arrhenius方程(图15-图17)进行拟合, 从而确定了放电过程中的 E_a 。如图18所示, 在2.8 V(S_8 向 Li_2S_8 转化)时, CNTs-S/DHcs电池的 E_a ($\sim 2.06 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)与CNTs-S/Hcs 和CNTs-S电池数值相似, 但是当放电到2.0-1.6 V时, 此时LiPSs转化为不溶性的 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 产物, 与CNTs-S/Hcs 和CNTs-S电池相比, CNTs-S/DHcs电池的 E_a 具有更低的数值($3.14\sim 3.63 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这一现象再次证明了DHcs可以促进锂硫电池的决速步骤, 这有望提高电池的容量和稳定性。

[0092] 以下为上述材料的电化学性能测试:

[0093] 为了探究Hcs对提高电化学性能的电催化作用, 以CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs 和CNTs-S为正极制备了锂硫扣式电池, 进行了一系列电化学测试。

[0094] 图19(a-c)为各正极在1.6-2.8 V的电压范围, 0.1 mV s^{-1} 扫描速率下前四圈的CV曲线。在负扫过程中出现两个还原峰, 位于 $\sim 2.3 \text{ V}$ 处的 C_1 峰对应于 S_8 向可溶性多硫化锂的还原, $\sim 2.05 \text{ V}$ 处的 C_2 的峰对应于可溶性多硫化锂进一步转化为固体 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 。在随后的正扫过程中, Li_2S 先转化为多硫化锂, 最终转化为 S_8 。在此过程中, 两个重叠的氧化峰代表了固体 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 向可溶性多硫化锂(A_2)和 S_8 (A_1)的转变。CNTs-S/DHcs正极的CV曲线在连续4个

循环后没有明显变化,说明CNTs-S/DHcs正极在电池内发生了高度可逆的硫转化过程。图19(d)进一步比较了CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极的第四圈的CV曲线。可以清楚的观察到,与CNTs-S正极的氧化还原峰相比,CNTs-S/Hcs正极的两个还原峰位分别正移22和48 mV,氧化峰位负移65 mV。这一现象表明Hcs可以有效地降低反应极化,加速硫物种的电化学动力学。

[0095] 图20为从图19(d)中的CV曲线中得到的各阴极的极化电压,该值是通过从 A_2 处的电压减去 C_2 处的电压。与CNTs-S和CNTs-S/Hcs正极相比,CNTs-S/DHcs正极显示出最小的极化和最大的电流强度,特别是在 C_2 和 A_2 ,表明了DHcs更高的电催化活性显著提高了可溶性多硫化锂和不可溶性 Li_2S_2/Li_2S 之间的转化效率和相应的容量值。

[0096] 图21为不同正极的Li-S电池在0.2 C ($1\text{ C} = 1675\text{ mA hg}^{-1}$)下的恒流充放电曲线。硫物种的典型逐步氧化还原产生两个明显的电放平台,这与CV曲线中观察到的变化是一致的。CNTs-S/DHcs和CNTs-S/Hcs正极上观察到相近的 Q_H (较高放电平台对应的容量),分别为 367.5 mAh g^{-1} 和 357.4 mAh g^{-1} ,明显高于CNTs-S正极的 Q_H ,这表明DHcs和Hcs都能催化硫的液-液转化。与 Q_H 的结果不同的是,与CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极相比,CNTs-S/DHcs正极具有更高的 Q_L (较低放电平台对应的容量),分别为 814.3 mAh g^{-1} 、 753.0 mAh g^{-1} 和 876.6 mAh g^{-1} 。CNTs-S/DHcs的最高 Q_L/Q_H 和最小的界面能垒(0.2 mV)为CNTs-S/DHcs正极上最显著的液-固反应动力学提供了进一步的证据。

[0097] 图22(d)为各正极在1.5 C下的第一圈恒流充放电曲线,同样的,在1.5 C下,CNTs-S/DHcs的 Q_L/Q_H 几乎是CNTs-S的1.5倍,这意味着DHcs的使用在相对较高的充放电倍率下极大地延长了Li-S电池的寿命。除此之外,对电压迟滞(ΔE ,充放电平台之间的电压差值)也作了比较,如图21所示。结果表明,与CNTs-S/Hcs和CNTs-S电池相比,CNTs-S/DHcs电池表现出更小的 ΔE ,归因于DHcs对硫氧化还原反应极好的催化活性,从而降低了电化学极化,这与CV结果一致。

[0098] 在不同的电流密度(从0.2 C到1.5 C和回到0.2 C)下,对CNTs-S/DHcs、CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极的倍率性能进行评估。如图23所示,Hcs的引入,正极在所有测量的电流密度下都表现出放电容量的增强。图24为CNTs/S-DHcs电极与其他蛋白质基电池的性能比较,当加入DHcs时,相应的电池在0.2、0.5、0.5、0.8、1.0和1.5 C时,放电容量分别为1472.1、996.6、898.6、858.5和817.0 mAh g^{-1} ,明显优于CNTs-S/Hcs(1322.4、936.1、840.5、789.1和693.8 mAh g^{-1})和CNTs-S(1219.1、808.8、735.2、694.1和628.8 mAh g^{-1})电池以及其他大多数已报道的蛋白质材料。由于小于1wt%的DHcs或Hcs本身几乎对电池容量没有贡献,因此硫利用率的提高可以归因于DHcs对硫氧化还原反应的动力学促进。当电流密度突然降低到0.2 C时,CNTs-S/DHcs正极的容量在相同的倍率下仍接近于之前的循环,说明其具有良好的反应可逆性。

[0099] 图25(a)为各正极材料在0.5C下硫载量为 $\sim 1.0\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的循环性能,由图可见,CNTs-S/DHcs正极具有更稳定的曲线,初始放电容量为 1055.2 mAh g^{-1} ,循环160圈后仍能保持 $751.0\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保留率达到71.2%,单圈容量衰减率为0.18%。更重要的是,经过所有长循环测试,CNTs-S/DHcs正极库伦效率接近 $\sim 100\%$ 。相比之下,CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极的初始放电容量仅为923.2和 $801.4\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且单圈容量衰减率高于CNTs-S/DHcs正极,分别为0.20%和0.30%。在电流密度提高到1 C时,CNTs-S/DHcs正极仍具有最优异的循环稳

定性。如图25(b)所示,CNTs-S/DHcs正极在1 C下的初始放电容量为 $860.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极的初始放电容量分别为 787.7 和 $697.48 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。循环350圈后,CNTs-S/DHcs正极仍能保留 $595.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,容量保持率为69.2%,平均库伦效率超过98.9%,单圈衰减率仅有0.08%。相比之下,CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极在循环350圈后展现出较差的循环稳定性(容量保持率分别为65.3%和37.5%,单圈衰减率分别为0.10%和0.17%)。CNTs-S/DHcs正极良好的倍率性能、可逆性和循环性归因于高催化DHcs具有更多的Cu、O和N活性位点和较小的空间位阻,这使得DHcs可以高效化学吸附/催化硫物种,促进快速电子/离子传输,减少电池中活性物质的损失,使硫转化动力学更平稳。

[0100] 通过电化学阻抗谱(EIS)分析,对CNTs-S/DHcs电极的界面反应动力学进行验证。如图26,其中电荷转移电阻(R_{ct})由高到低依次为:CNTs-S > CNTs-S/Hcs > CNTs-S/DHcs,说明DHcs提高了电子/离子传导性。高硫负载正极是实现Li-S电池实际应用的关键,我们进一步评估了在高硫负载($4.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)和贫电解液(电解液/硫: $8 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)条件下,CNTs-S/DHcs正极的循环性能。如图27所示,CNTs-S/DHcs正极在0.1 C下初始放电容量仍有 $1014.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在循环100圈之后容量保持率为70.3%,远高于CNTs-S/Hcs和CNTs-S正极,进一步证明了CNTs-S/DHcs正极实际应用的潜力。

[0101] 综上所述,可以得到以下结果:

[0102] (1) 本发明成功设计并开发了具有去折叠 β -片结构的DHcs催化剂,Cu、O、N活性位点得以充分暴露,催化通道更加通畅,溶剂化多硫化锂可以通过与蛋白质骨架上大量暴露的官能团形成分子间氢键,有效聚集在DHcs的微环境中。DHcs提高了电极的浸润性,有利于促进可溶多硫化锂在电解质中的氧化还原反应,提高硫的利用率,抑制穿梭效应。

[0103] (2) 在CV测试中,CNTs-S/DHcs正极的CV曲线在连续4个循环后没有明显变化,说明CNTs-S/DHcs正极在电池内发生了高度可逆的硫转化过程;CNTs-S/DHcs正极显示出最小的极化和最大的电流强度,表明了DHcs对硫氧化还原反应极好的催化活性。

[0104] (3) 在恒流充放电测试中,硫物种的典型逐步氧化还原产生两个明显的电放平台,在1.5 C下,CNTs-S/DHcs的 Q_L/Q_H 几乎是CNTs-S的1.5倍,这意味着DHcs的使用在相对较高的充放电倍率下极大地延长了Li-S电池的寿命。

[0105] (4) 当加入DHcs时,相应的电池在0.2、0.5、0.5、0.8、1.0和1.5 C时,放电容量分别为 1472.1 、 996.6 、 898.6 、 858.5 和 $817.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,明显优于CNTs-S/Hcs和CNTs-S电池以及其他大多数已报道的蛋白质材料,当电流密度突然降低到0.2 C时,CNTs-S/DHcs正极的容量在相同的倍率下仍接近于之前的循环,说明其具有良好的反应可逆性。

[0106] (5) 0.5 C下硫载量为 $\sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的CNTs-S/DHcs正极具有更稳定的曲线,初始放电容量为 $1055.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环160圈后仍能保持 $751.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保留率达到71.2%,单圈容量衰减率为0.18%。更重要的是,经过所有长循环测试,CNTs-S/DHcs正极库伦效率接近 $\sim 100\%$ 。在电流密度提高到1 C时,CNTs-S/DHcs正极仍具有最优异的循环稳定性。CNTs-S/DHcs正极在1 C下的初始放电容量为 $860.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环350圈后,CNTs-S/DHcs正极仍能保留 $595.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,容量保持率为69.2%,平均库伦效率超过98.9%,单圈衰减率仅有0.08%。进一步印证了CNTs-S/DHcs正极良好的倍率性能、可逆性和循环性。

[0107] 以上所揭露的仅为本发明较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,因此依本发明权利要求所作的等同变化,仍属本发明所涵盖的范围。

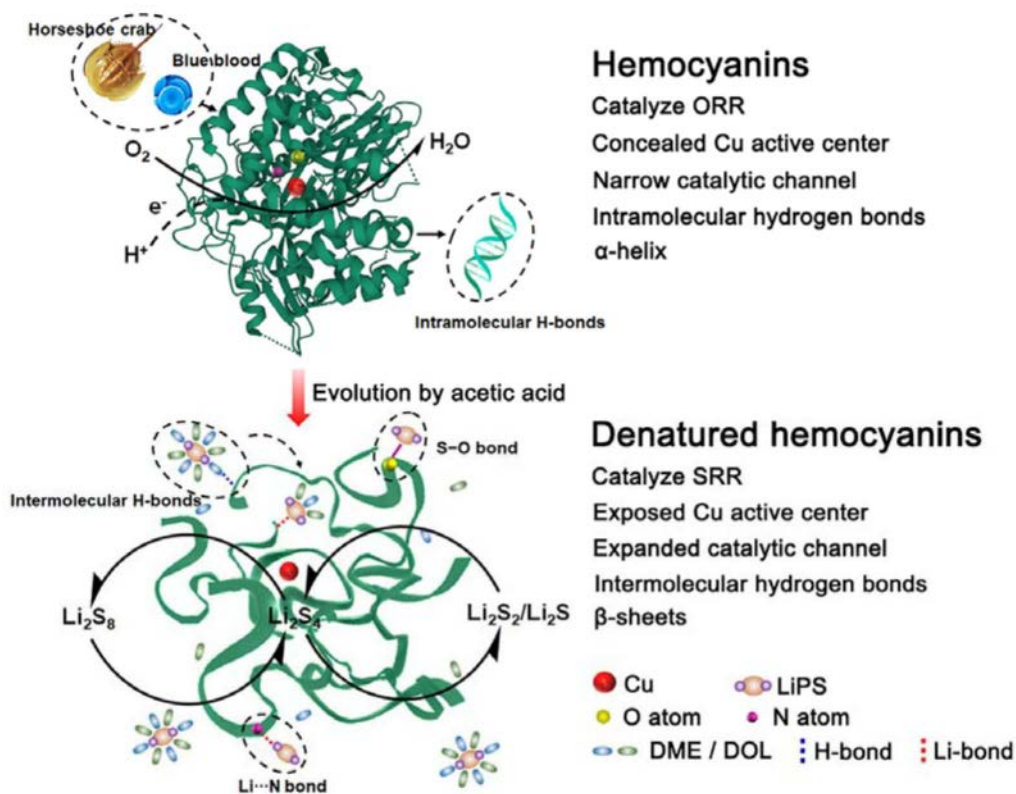


图1

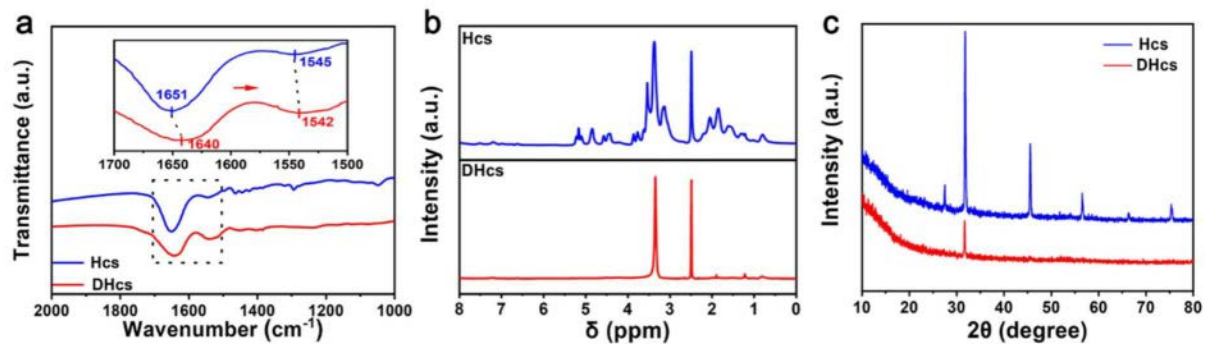


图2

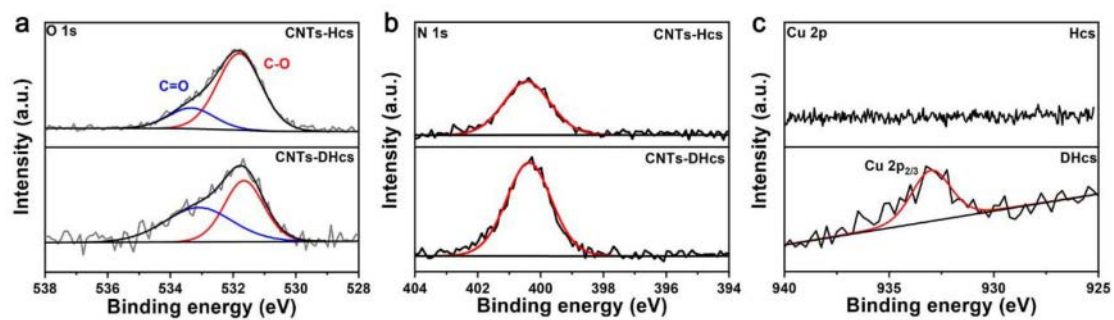


图3



图4

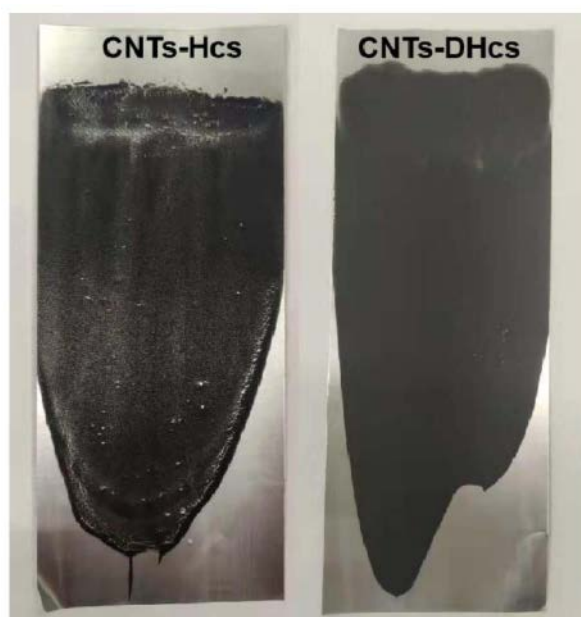


图5

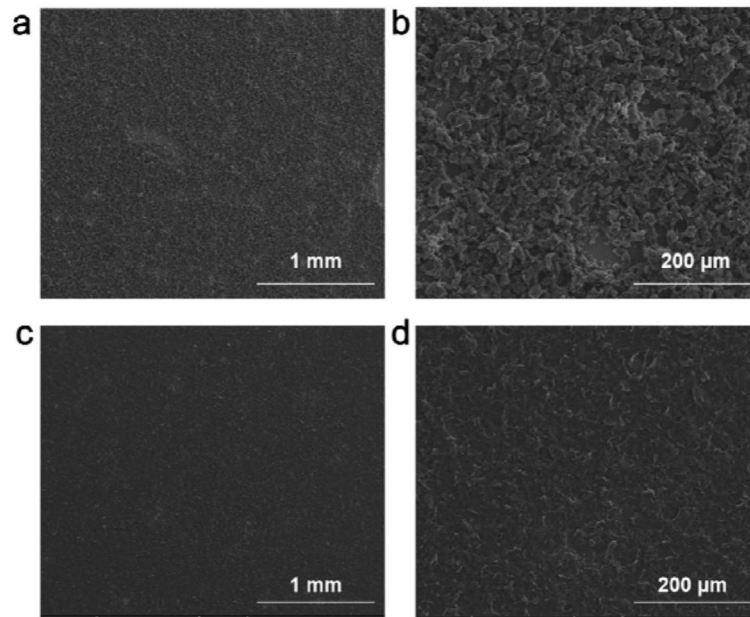


图6

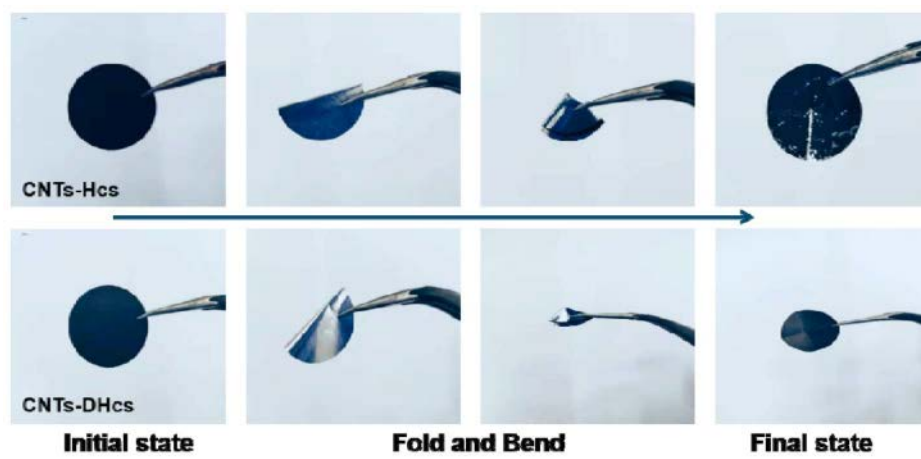


图7

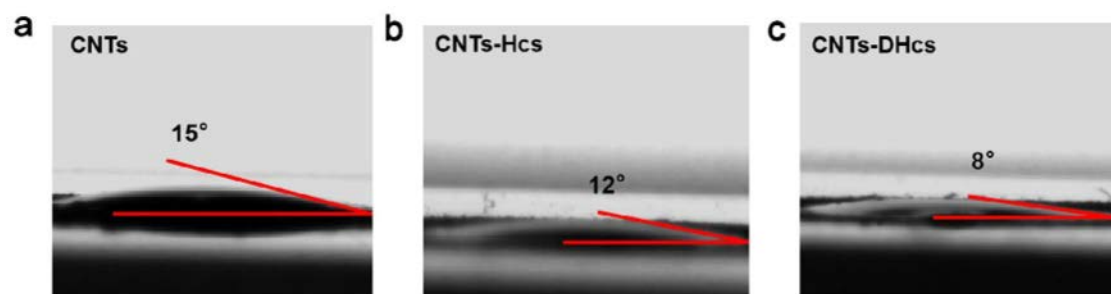


图8

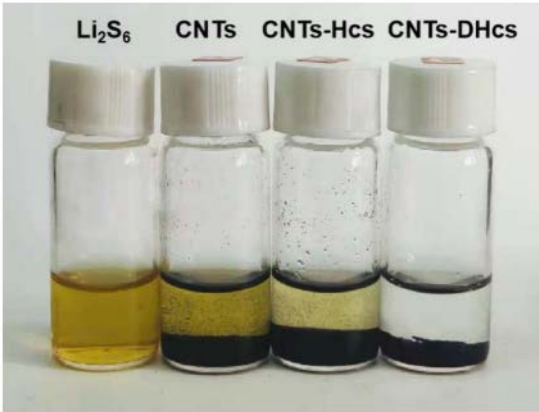


图9

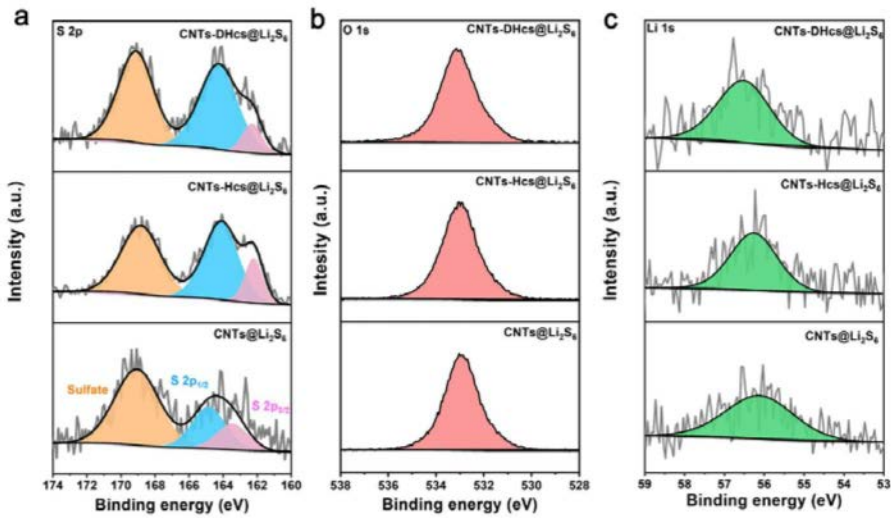


图10

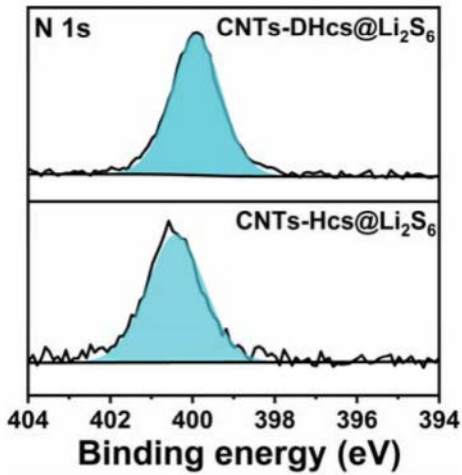


图11

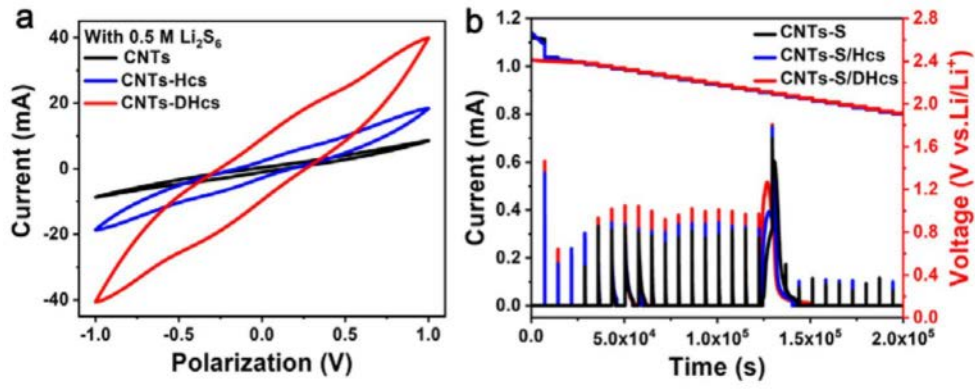


图12

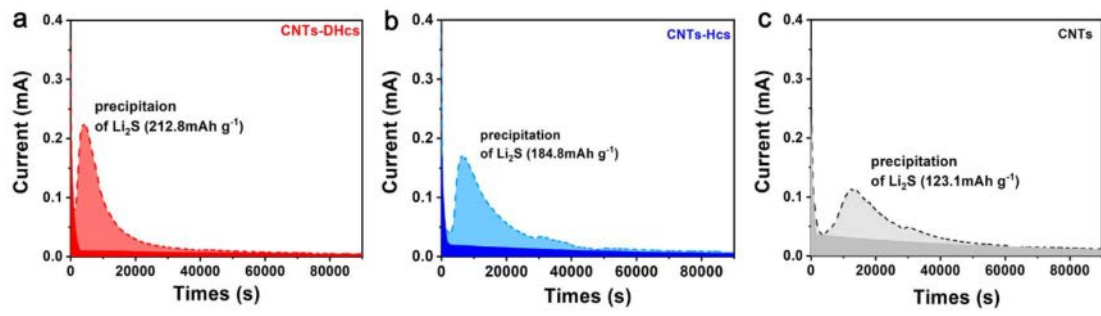


图13

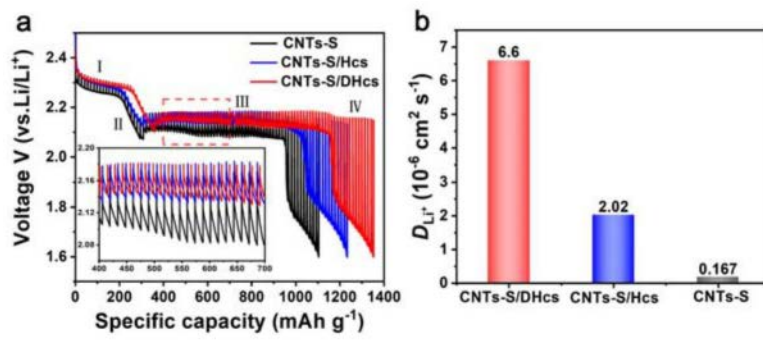


图14

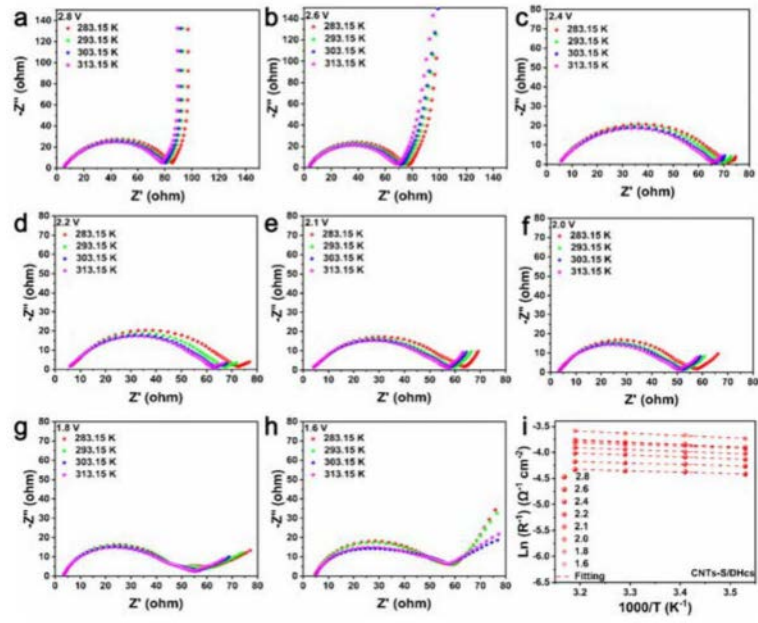


图15

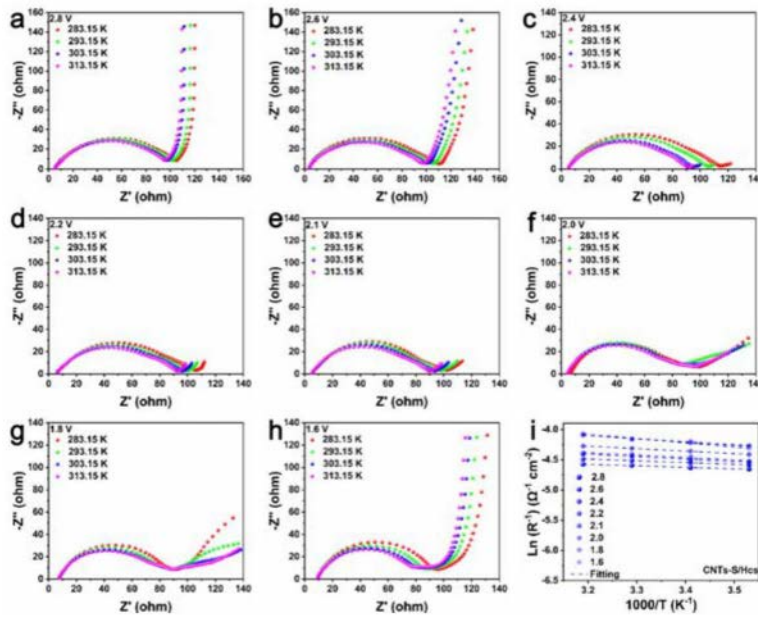


图16

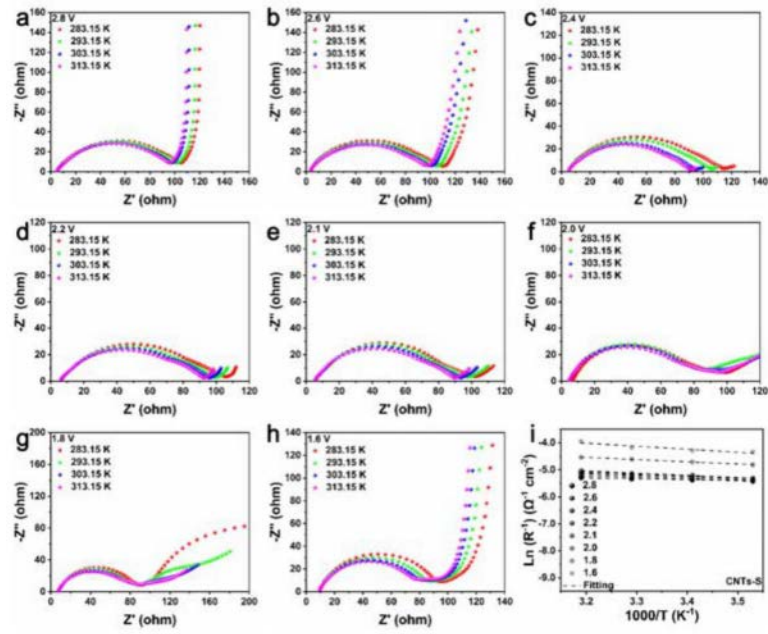


图17

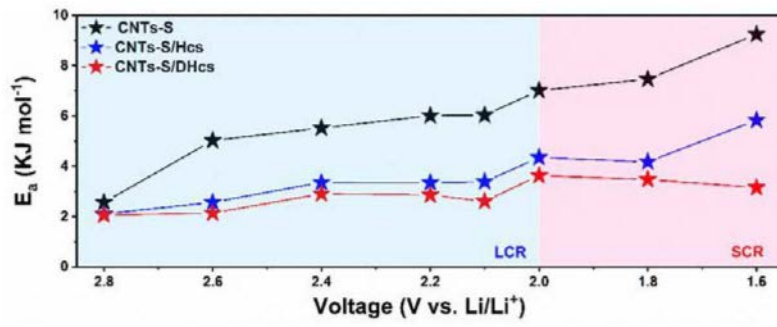


图18

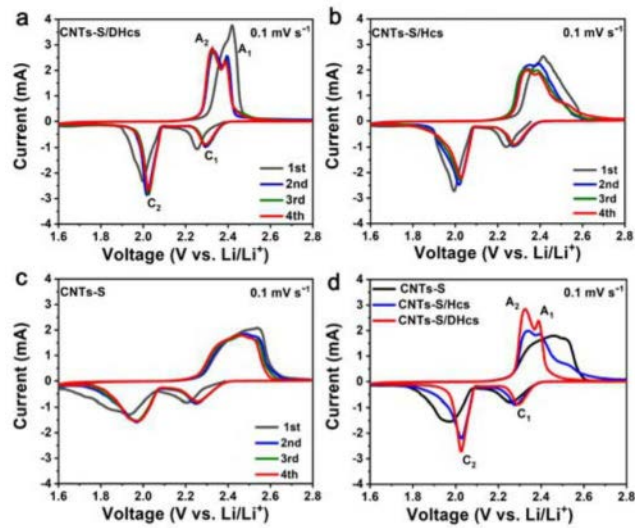


图19

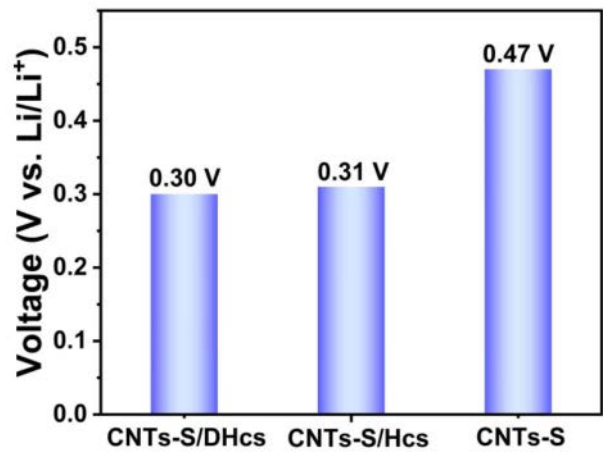


图20

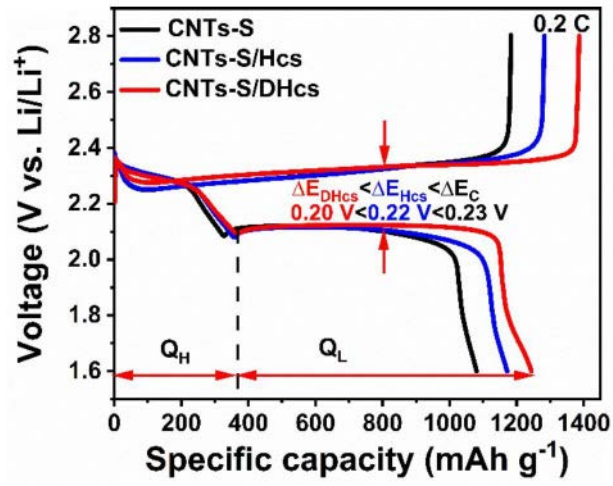


图21

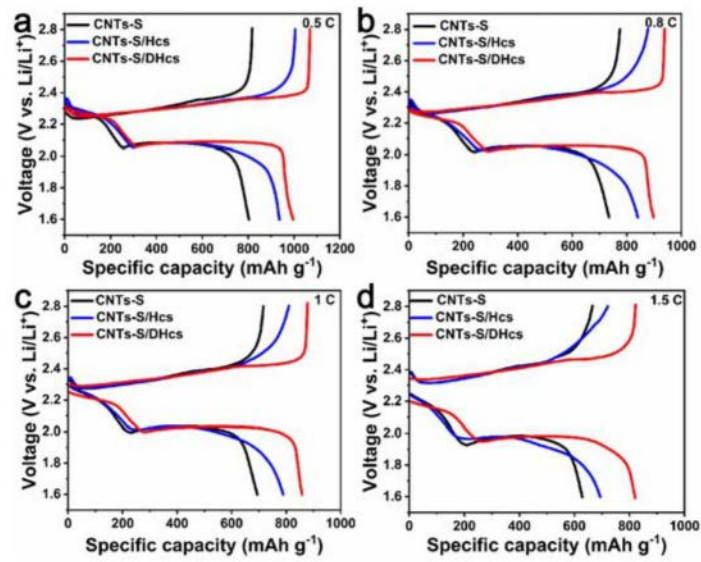


图22

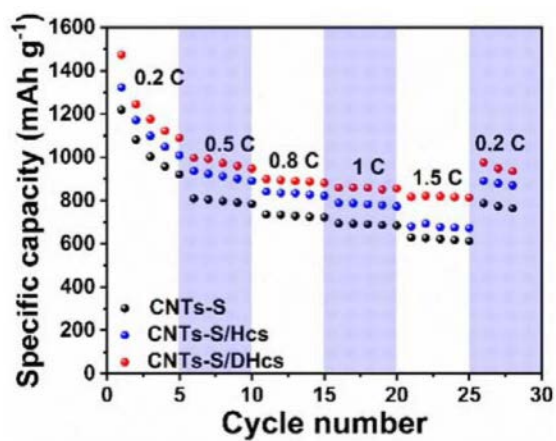


图23

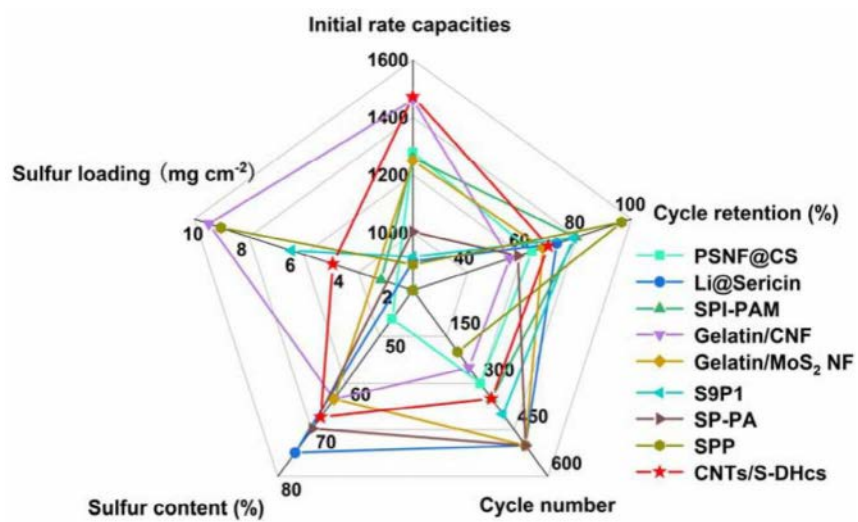


图24

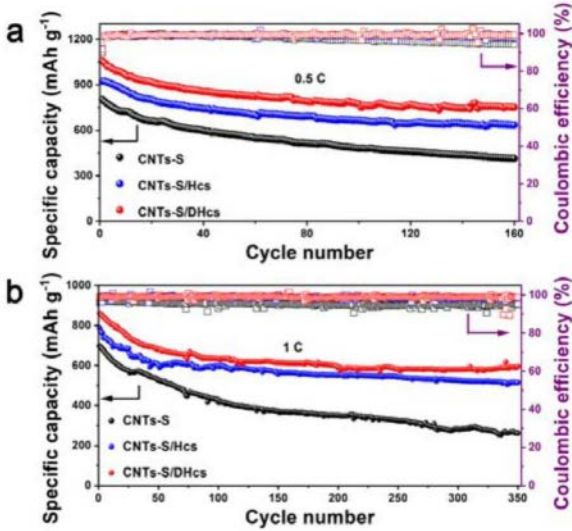


图25

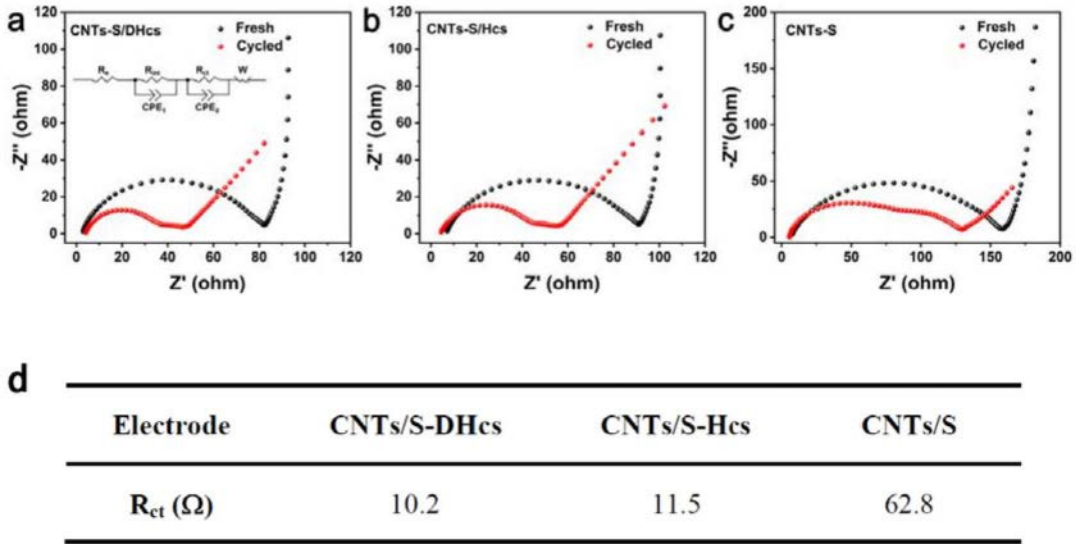


图26

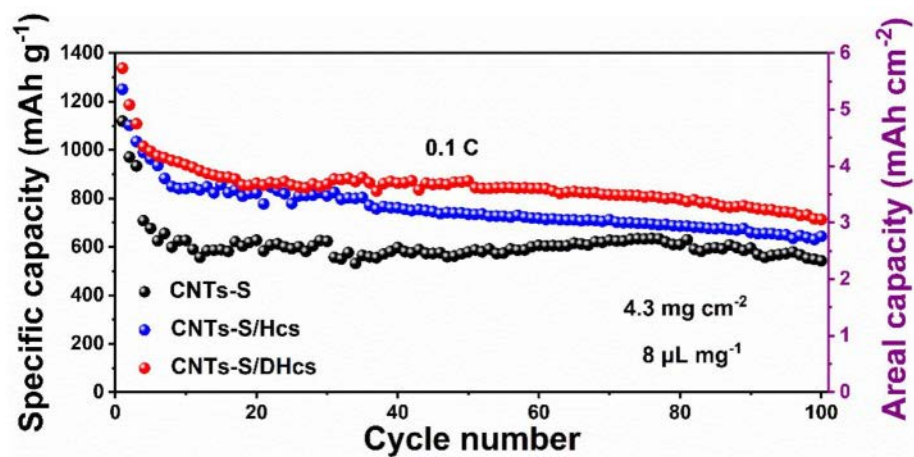


图27