MOF 结构负载氧化锰催化剂对锂硫电池性能的影响①

单友平, 孙婷婷, 刘俊良, 余浩, 丰雪帆, 张福勤
(中南大学 粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 利用硝酸锰和均苯三酸,通过甲醇溶剂热反应化学合成 Mn-MIL-100 粉末前驱体,对前驱体进行高温热处理得到负载 MnO 催化剂的多孔碳材料。结果表明,MnO 颗粒成功负载在 MOF 衍生的多孔碳骨架上;负载了 MnO 催化剂的电池氧化反应最高电流密度是导电碳的 5.7 倍;在长期循环测试中,MnO@ MoF/S 电池的初始容量为 683.6 mAh/g,循环 500 次后容量保持率为 62.1%,库仑效率高达 99.2%。

关键词: 锂硫电池; 催化剂; 多孔碳材料; 有机多孔骨架; 负载; 氧化锰; Mn-MIL-100; MOF 结构; 电化学性能
中图分类号: TM911;TB302 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.033
文章编号: 0253-6099(2026)02-0200-05

Effect of Manganese Oxide Catalysts Loaded on MOF Structure on Performance of Lithium-Sulfur Batteries

SHAN Youping, SUN Tingting, LIU Junliang, YU Hao, FENG Xuefan, ZHANG Fuqing
(*Powder Metallurgy Research Institute*, *Central South University*, *Changsha* 410083, *Hunan*, *China*)

Abstract: By using manganese nitrate and trimesic acid, Mn-MIL-100 powder precursor was chemically synthesized via a solvothermal reaction with methanol as the solvent, and then subjected to heat treatment to obtain MnO-loaded porous carbon materials. It was found that MnO particles were successfully loaded on the MOF-derived porous carbon skeleton. The maximum current density of the oxidation of the MnO catalyst-loaded battery was 5.7 times that of conductive carbon. Long-term cycling tests showed that the MnO@ MOF/S battery delivered an initial capacity of 683.6 mAh/g with a retention rate of 62.1% after 500 cycles, presenting a Coulombic efficiency as high as 99.2%.

Key words: lithium-sulfur battery; catalyst; porous carbon material; organic porous skeleton; loading; MnO; Mn-MIL-100; MOF structure; electrochemical performance

锂硫电池具有行业领先的理论比容量(1 675 mAh/g)和优异的成本效益,是储能领域极具应用潜力的可充电电池体系[1-3]。然而,锂硫电池的一些本征缺陷成为了其打开广泛民用市场的阻碍。硫和硫化锂的不导电性导致电极处电子传导速率减小[4];中间产物多硫化锂的可溶性导致其发生“穿梭效应”,使电池容量衰减[5-6];此外,由于其反应过程中固-液-固转换复杂,相变反应具有较高的反应能垒,使得总反应的转化动力学缓慢[7]。通过在导电多孔碳材料上负载极性催化剂的方法可有效改善电池的性能[8]。有机多孔骨架(MOF)材料由于金属离子和有机配体及合成方法的可调节性,在催化和能源材料等诸多领域都有广泛应用[9-12]。Mn-MIL-100 作为其中一种,具有高比表面积和可调节的孔结构,在锂硫电池中可有效容纳硫并对多硫化物进行物理限域。前人在该领域已开展了一些研究,如文献[13]采用 Mn-MIL-100 作为硫宿主将其成功应用在锂硫电池中;文献[14]将过渡金属化合物作为极性催化剂提升锂硫电池的反应动力学;文献[15]以 Mn_2P@C 为导电隔膜使电池实现了良好的循环稳定性;文献[16]将 MnO 与碳纳米纤维结合实现了快速多硫化物的转化。但利用 Mn-MOF 材料直接转化成 MnO 催化剂并研究其对锂硫电池性能的影响暂未见报道。本文将 Mn-MIL-100 碳化处理后,提升了材料的导电性,保留了原有的八面体多孔骨架,同

① **收稿日期**: 2025-10-20
作者简介: 单友平(2000—),男,湖南湘潭人,硕士研究生,主要研究方向为锂硫电池正极材料。E-mail:sypesteem@ 163.com
通信作者: 张福勤(1964—),男,湖南邵东人,教授,长期从事轻质纳米新能源材料、复合材料等新材料的基础研究和应用研究。E-mail:zhangfuqin@ csu.edu.com

时成功实现了 MnO 极性催化剂的均匀负载,实现了催化剂与 MOF 结构的结合设计,可为锂硫电池新型催化剂的合理设计提供参考。

1　实验

1.1　实验原料及方法

实验原料主要包括均苯三酸($C_9H_6O_6$)、甲醇(CH_3OH)、四水硝酸锰[$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$,99%],均购自上海麦克林生化科技股份有限公司,纯度为分析纯。

Mn-MOF 前驱体的合成:采用溶剂热方法合成 Mn-MIL-100 (一种 MOF 材料)。首先,将 7 mmol $C_9H_6O_6$ 溶解于 75 mL 甲醇中,得到均质澄清溶液;然后,加入 1.36 mmol $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$,搅拌 30 min,将所得粉红色溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬中,将内衬封压于不锈钢高压反应器中,125 ℃加热 3 h。冷却至室温后,用乙醇洗涤红棕色粉末,重复数次,然后在 60 ℃下真空干燥 12 h,得到 Mn-MIL-100。

MnO@ MOF 的制备:首先,称取 100 mg Mn-MIL-100 前驱体并充分研磨,在氩气保护气氛下,将前驱体粉末以 5 ℃/min 的升温速率加热到 600 ℃,保温 2 h,待管式炉完全冷却至室温时,获得 MnO@ MOF 黑色粉末。

1.2　电极制备与电池组装

MnO@ MOF/S 正极的制备:采用熔融法将硫粉加载到 MnO@ MOF 碳基底材料上。将 MnO@ MOF 和 S 以质量比 1∶3混合研磨并转移到不锈钢反应釜中,使用管式炉在氩气保护气氛下在 155 ℃下退火 12 h。随后将烧结后的粉末重新研磨,以 n-甲基吡罗烷酮(NMP)为溶剂,将 MnO@ MOF/S 复合材料、Super P 和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 7∶2∶1混合后在称量瓶中搅拌 4 h,形成浆料。使用工字涂布器将浆料涂覆在铝箔上,55 ℃下真空干燥 12 h,裁剪为直径 10 mm 的阴极极片,活性物质的负载量为 1.0~1.2 mg/cm^2。

SP/S 正极的制备:将 MnO@ MOF 替换成 Super-P,其他条件不变,得到 SP/S 正极。

全电池的组装:在充满氩气的手套箱中将上述阴极极片与锂片、PP 隔膜组装成 CR2025 纽扣全电池,电解液使用体积比 1∶1的 1,3-二氧戊烷(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)混合溶液,电解质是 1 mol/L 的双三氟甲基磺酰亚胺锂盐(LiTFSi)。组装完成的电池需静置 6 h。随后对全电池进行电化学性能测试。

1.3　表征与测试

使用 X 射线衍射仪(XRD SmartLab SE)分析粉末样品物相成分。采用场发射电子显微镜(SEM MIRA4)观察粉末表面微观形貌。使用电化学工作站(CHI760e)测试电池电化学阻抗,在频率 10^{-2}~10^5 Hz 和振幅 5 mV 条件下进行全电池 EIS 测试。电池的循环伏安(CV)曲线测试时,设置电压的扫描范围为 1.7~2.8 V,扫描速率 0.1 mV/s,模式为负扫。通过蓝电电池测试系统(LAND),进行阴极为 MnO@ MOF/S 的纽扣电池的一系列电化学测试。考虑到锂硫电池充放电测试中容易产生低效激活导致后续循环性能降低,先以 0.05C 的低倍率充放电循环 3 次,使电池有效活化,再分别以 0.1C,0.2C,0.5C,1C,2C,4C 倍率分别循环 5 圈,最后回复到 0.2C,按此程序测试电池的倍率放电性能。为了探究电池在高电流密度下的电化学性能表现,随后以 1C 倍率对电池进行长期循环性能测试。

2　实验结果与讨论

2.1　粉末物相成分与显微结构

图 1 为 MnO@ MOF 粉末样品的 XRD 衍射图谱与 PDF 标准卡片的对照图。因小角度不存在明显的特征峰,选取范围为 20°~90°。与 MnO 标准卡片(PDF# 07-0230)对比,34.9°、40.5°、58.7°、70.2°、73.8°处分别对应 MnO 晶体的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,粉末样品的图谱都对应有明显的衍射峰且峰形较窄,表明 MnO 结晶性较好。可以看到总体特征峰一一对应,表明 MnO 催化剂成功负载在多孔碳材料上。

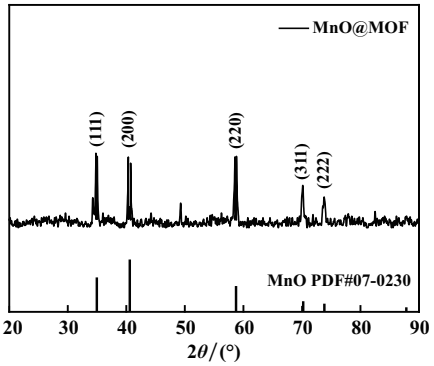
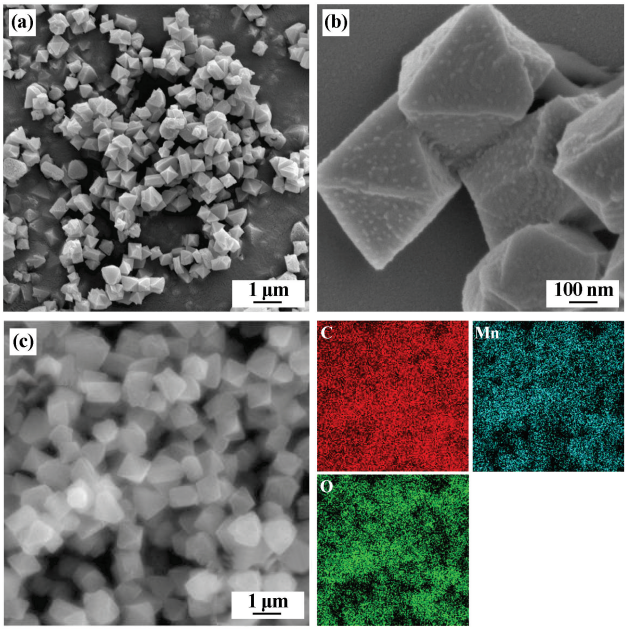


图 1　MnO@ MOF 粉末的 XRD 衍射图谱

Fig. 1　XRD pattern of MnO@ MOF powder

Mn-MIL-100 前驱体粉末和 MnO@ MOF 粉末样的 SEM 图像以及 MnO@ MOF 的 EDS 元素图像如图 2 所示。从图 2(a)可以看到,Mn-MIL-100 前驱体具有独特的八面体笼构型、规则的表面和少量未成型团簇。前驱体有少部分呈现出不同的多面体形貌,但总体为多孔笼的结构特征,这种多孔、表面平整、形状规则的多面体结构具有比表面积大、导电性良好等优点[17],有利于对硫和多硫化物的物理限域。从分布趋势看,多面体笼单体的分散性良好,能有效促进硫的均匀沉积。从

图 2(b)可见,前驱体经高温处理后,MnO@ MOF材料的八面体笼碳骨架结构仍然保留完整,八面体表面有小颗粒均匀分布,表明 MnO 纳米颗粒锚定镶嵌在 MOF 多孔碳骨架表面。由图 2(c)可见,C、Mn、O 元素均匀分布在八面体笼上。这种八面体上负载 MnO 纳米颗粒的独特多孔碳结构,不仅能为硫的沉积提供容纳空间,实现优异的导电性,而且为硫的氧化还原反应提供了众多的催化位点,能够提升反应速率。



(a) Mn-MIL-100 粉末的 SEM;(b) MnO@ MOF 粉末的 SEM;(c) MnO@ MOF 复合材料中 C、O、Mn 元素的 EDS 元素图像

图 2 Mn-MIL-100 和 MnO@ MOF 的 SEM 图像和 MnO@ MOF 的 EDS 元素图像

Fig. 2 SEM images of Mn-MIL-100 and MnO@ MOF and EDS spectra of MnO@ MOF

2.2 电池的电化学性能

MnO@ MOF 与 SP 的电化学阻抗谱(EIS)对比如图 3 所示。应用图 3 中的等效电路模型拟合的阻抗参数显示在表 1。MnO@ MOF/S 和 SP/S 的本征欧姆电阻(R_s)分别为 4.308 和 5.165 Ω,MnO@ MOF/S 的电荷转移电阻(R_{ct})为 62.48 Ω,低于 SP/S 的相应值(81.28 Ω),表明 MnO@ MOF/S 拥有更大的电子传输速率,可以提高材料的导电性。这是由于 MOF 结构提供了额外的导电通道,从而提高了电池的导电性能[10]。

扫描速率 0.1 mV/s、电压区间 1.6~2.8 V 条件下,MnO@ MOF/S 的 CV 曲线和对应氧化还原峰的 Tafel 斜率如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,在放电过程中,MnO@ MOF/S 在 2.28 V 和 2.05 V 处显示 2 个明显的还原峰,分别对应 S_8 到可溶性多硫化物 LiPSs、多硫化物到不溶性 Li_2S 的转化。在充电过程中,MnO@ MOF/S在 2.43 V 处显示高氧化峰,对应多硫化物的氧化。由纯导电碳和硫熔融制备的电池电流密度很低,不到 0.5 A/g;而负载了 MnO@ MOF/S 催化剂的电池,在还原过程中的峰值电流密度接近 SP/S 的两倍,在氧化过程中的最高电流密度接近 3 A/g,是 SP/S 的 5.7 倍。在循环充放电的整个过程中,与 SP/S 相比,MnO@ MOF/S 材料有着更高的电流密度,意味着 MnO@ MOF/S 材料比 SP/S 有更好的催化活性,极大地促进了电池的氧化还原反应。

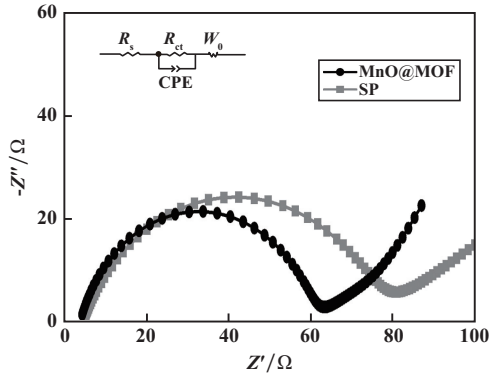


图 3 MnO@ MOF 与 SP 的电化学阻抗谱(EIS)对比

Fig. 3 Comparison of electrochemical impedance spectra (EIS) between MnO@ MOF and SP

表 1 阻抗拟合参数

Table 1 Impedance fitting parameters

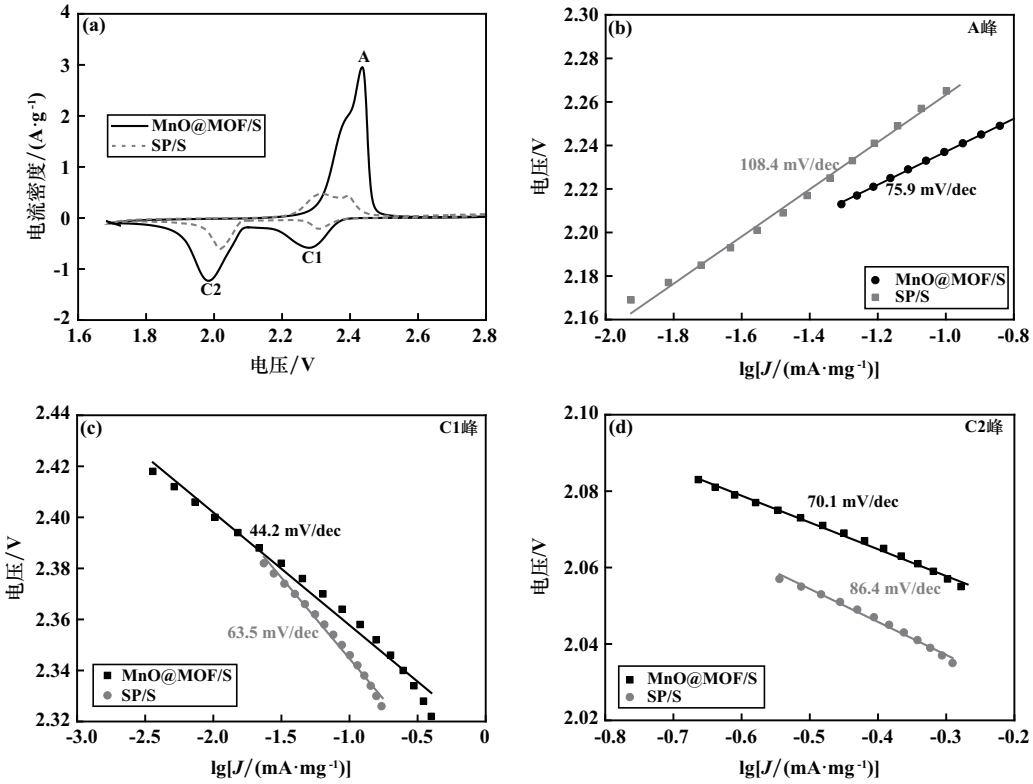
样品名称	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
MnO@ MOF/S	4.308	62.48
SP/S	5.165	81.28

在极化曲线中选择线性区,将电流密度取绝对值后转换为对数坐标 lg|J|,运用线性拟合模型分别拟合出 MnO@ MOF 与 SP 的 Tafel 斜率,如图 4(b)~(d)所示。对应氧化峰 A,MnO@ MOF 的斜率为 75.9 mV/dec,SP 的斜率为 108.4 mV/dec;对应两个还原峰 C1 和 C2,MnO@ MOF 的斜率均小于 SP,表明 MnO@ MOF 的催化活性更好。

2.3 电池的倍率性能与循环性能

为评估电池的实际性能表现,测试了纽扣电池在不同倍率下的放电比容量和高电流密度下的长期循环性能,结果见图 5。

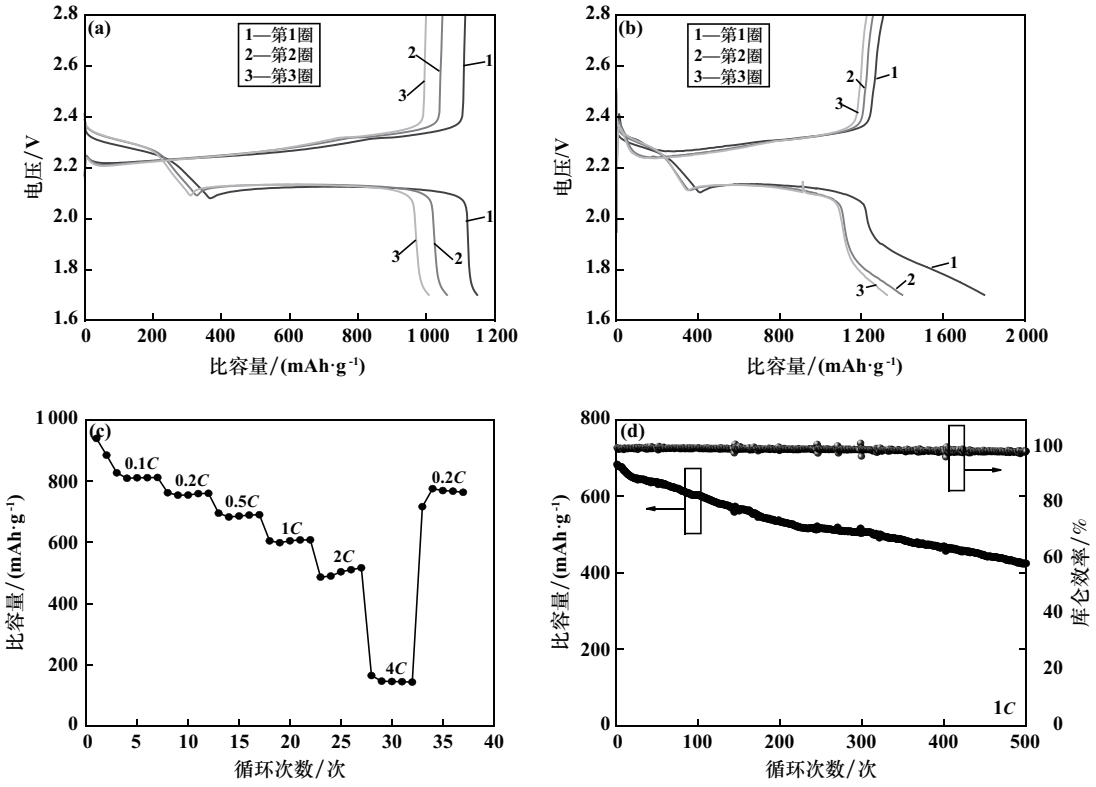
SP/S 和 MnO@ MOF/S 在 0.1C 倍率下前三圈的充放电曲线如图 5(a)和图 5(b)所示。初始充放电平台与 CV 曲线一致。MnO@ MOF/S 电极的首次放比电容量为 1 801.7 mAh/g,远高于 SP/S 电极的首次放电比容量(1 149.2 mAh/g)。第2圈和第3圈的循环曲线



(a) CV 曲线;(b) A 峰 Tafel 斜率;(c) C1 峰 Tafel 斜率;(d) C2 峰 Tafel 斜率

图 4　MnO@ MOF/S 及 SP/S 的 CV 曲线和对应氧化还原峰的 Tafel 斜率

Fig. 4　CV curves of MnO@ MOF/S and SP/S and Tafel slopes of corresponding redox peaks



(a) SP/S,充放电曲线;(b) MnO@ MOF/S,充放电曲线;(c) MnO@ MOF/S,倍率性能;(d) MnO@ MOF/S,长期循环性能

图 5　材料循环性能

Fig. 5　Cycling performance of materials

重合良好,表明 MnO@ MOF/S 电极在形成 SEI 膜后可逆性趋于稳定。图 5(c)为 MnO@ MOF/S 电池的倍率性能。以 0.05*C* 活化后在不同倍率下依次循环5 圈,倍率陆续升高后回复到 0.2*C*。电池在 0.1*C*,0.2*C*,0.5*C*,1*C*,2*C*,4*C* 倍率下的放电比容量分别为 827.3,762.2,695.6,604.9,486.7,165.1 mAh/g,回复到0.2*C* 倍率后,放电比容量依旧有 763.8 mAh/g,基本无衰减。电流密度升高时,可以观察到电池容量有短暂的回升,这是向高倍率转换时,电解液中多硫化物转化不完全所致[18]。以 MnO@ MOF/S 为阴极的纽扣电池在 1*C* 倍率下的长期循环性能如图 5(d)所示。MnO@ MOF/S 电池经过活化后,初始比容量可达 683.6 mAh/g;循环 200 次后比容量为 534.3 mAh/g,容量保持率为 78.2%;循环 500 次后比容量为424.8 mAh/g,容量保持率 62.1%。500 次循环中电池的平均库仑效率为 99.2%,表明电池充放电过程中电极反应的可逆性高。

3 结论

1) 通过溶剂热反应成功合成了具有八面体笼形貌的 Mn-MIL-100,经高温热处理后仍然保持八面体笼的多孔结构,且在其表面成功负载了 MnO 纳米颗粒催化剂。

2) MnO@ MOF/S 阴极在氧化过程中的电流密度接近 3 A/g,是相同条件下 SP/S 电流密度的 5.7 倍,表明 MnO 纳米颗粒催化剂的引入对锂硫电池的氧化还原反应有优异的催化效果。

3) MnO@ MOF/S 阴极在 0.1*C* 倍率下的初始放电比容量为 827.3 mAh/g,在 1*C* 倍率下循环 500 次后容量保持率为 62.1%,具有优良的长期循环性能。

参考文献(References):

[1] ZHOU L, DANILOV D L, QIAO F, et al. Sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries: Mechanisms, catalysts, and characterization[J]. Advanced Energy Materials, 2022,12(44):2202094.

[2] 赵雨婷,周自圆,刘志启,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料酸浸液除杂及同步回收 $FePO_4$研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):96-99.
ZHAO Yuting, ZHOU Ziyuan, LIU Zhiqi, et al. Simultaneous removal of impurities and recovery of $FePO_4$ from acid leaching solution of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5):96-99.

[3] BAI S Y, LIU X Z, ZHU K, et al. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries[J]. Nature Energy, 2016,1:16094.

[4] FU Y S, WU Z, YUAN Y F, et al. Switchable encapsulation of polysulfides in the transition between sulfur and lithium sulfide[J]. Nature Communications, 2020,11:845.

[5] YAO Y, WANG H Y, YANG H, et al. A dual-functional conductive framework embedded with TiN-VN heterostructures for highly efficient polysulfide and lithium regulation toward stable Li-S full batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(6):1905658.

[6] 周风云,李盼盼,王康康,等. 磷酸铁锂储能电池的高温衰减老化机制研究[J]. 电源技术, 2025,49(4):806-813.
ZHOU Fengyun, LI Panpan, WANG Kangkang, et al. Study on high-temperature degradation and aging mechanism of lithium iron phosphate energy storage batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025,49(4):806-813.

[7] CHEN L, SUN Y J, WEI X J, et al. Dual-functional V2C MXene assembly in facilitating sulfur evolution kinetics and Li-ion sieving toward practical lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2023,35(26):2300771.

[8] 银华杰,王力,孙波,等. 钛酸锂/碳双层包覆氧化亚硅基负极材料及其电化学性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(6):163-169.
YIN Huajie, WANG Li, SUN Bo, et al. Electrochemical performance of silicon monoxide-based anode material coated with layers of $Li_4Ti_5O_{12}$/C[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(6):163-169.

[9] LI Y J, FAN J M, ZHENG M S, et al. A novel synergistic composite with multi-functional effects for high-performance Li-S batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2016,9(6):1998-2004.

[10] ZHU H Y, DONG S Y, XIONG J, et al. MOF derived cobalt-nickel bimetallic phosphide (CoNiP) modified separator to enhance the polysulfide adsorption-catalysis for superior lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023,641:942-949.

[11] LIU H X, WANG X F, WANG Q, et al. Dual-functional cobalt phosphide nanoparticles for performance enhancement of lithium-sulfur battery[J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2024, 14(4):281-292.

[12] 白立雄,贡浩天,甘柏瑶,等. 前驱体合成工艺对高镍三元正极材料性能的影响[J]. 矿冶工程, 2025,45(1):133-137.
BAI Lixiong, GONG Haotian, GAN Boyao, et al. Influence of precursor synthesis process on nickel-rich NCM cathodes[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(1):133-137.

[13] LI W T, GUO X T, GENG P B, et al. Rational design and general synthesis of multimetallic metal-organic framework nano-octahedra for enhanced Li-S battery[J]. Advanced Materials, 2021,33(45):2105163.

[14] WANG S Y, WANG Z W, CHEN F Z, et al. Electrocatalysts in lithium-sulfur batteries[J]. Nano Research, 2023,16(4):4438-4467.

[15] YANG H Q, GENG M Z, TANG W P, et al. The synergistic adsorption-electrocatalysis research of Mn2P interlayer for durable large-capacity and high-energy-efficiency Li-S batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,450:137925.

[16] CHEN M H, LI T Y, LI Y, et al. Rational design of a MnO nanoparticle-embedded carbon nanofiber interlayer for advanced lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020,3(11): 10793-10801.

[17] HU L, LU Y, LI X N, et al. Optimization of microporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications in carbonate-based electrolyte[J]. Small, 2017,13(11):1603533.

[18] DENG Y L, LI J Y, LI T H, et al. Life cycle assessment of lithium sulfur battery for electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2017,343:284-295.

引用本文:单友平,孙婷婷,刘俊良,等. MOF 结构负载氧化锰催化剂对锂硫电池性能的影响[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):200-204.
SHAN Youping, SUN Tingting, LIU Junliang, et al. Effect of manganese oxide catalysts loaded on MOF structure on performance of lithium-sulfur batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):200-204.