

四硫化钒/钼复合石墨烯基锂硫电池正极材料 电化学性能研究

敖广, 朱基亮

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年3月4日; 录用日期: 2024年4月23日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

为了提高锂硫电池电化学性能, 针对其面临的多硫化锂穿梭问题, 本文以还原氧化石墨烯(rGO)为生长基质, 结合四硫化钒(VS₄)与多价态钼(Mo)带来的吸附性能及硫空位修复优势, 采用水热法制备了复合材料VS₄/Mo@rGO作为锂硫正极材料中的载体组分, 它不仅有更多的活性点位缓解穿梭效应, 还能减少VS₄本征硫空位的体积膨胀, 为克制电解液中多硫化锂的溶解及极片失效粉化提供了较大帮助。通过熔融扩散法载硫后, 该正极在负载量8 mg cm⁻²、0.3 C时首次放电915 mAh g⁻¹, 在10 mg cm⁻²负载电极的倍率测试中, 其放电比容量中值仍有513 mAh g⁻¹, 整体倍率性能远高于rGO/S和CB@rGO/S。

关键词

锂硫电池正极, 钼复合硫化钒, 石墨烯, 高负载量, 高倍率性能

Study on Electrochemical Performance of Tetrasulfide Vanadium/Molybdenum Composite Graphene-Based Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries

Guang Ao, Jiliang Zhu

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: Mar. 4th, 2024; accepted: Apr. 23rd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

In order to improve the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, in view of the

problem of lithium polysulfide shuttle, this paper uses reduced graphene oxide (rGO) as the growth substrate, combined with the adsorption properties and sulfur vacancy repair advantages brought by vanadium tetrasulfide (VS_4) and polyvalent molybdenum (Mo). The composite $\text{VS}_4/\text{Mo@rGO}$ was prepared by hydrothermal method as the carrier component in the lithium sulfur cathode material. It not only has more active sites to alleviate shuttle effect, but also can reduce the volume expansion of the intrinsic sulfur vacancy in VS_4 , which provides a great help for controlling the dissolution of lithium polysulfide in the electrolyte and the failure powder of the electrode plate. After sulfur loading by melting diffusion method, the positive electrode discharged 915 mAh g^{-1} for the first time when the load was 8 mg cm^{-2} , 0.3 C . The median discharge specific capacity of the electrode was still 513 mAh g^{-1} when the load was 10 mg cm^{-2} , and the overall rate performance was much higher than that of rGO/S and CB@rGO/S .

Keywords

Cathode of Lithium-Sulfur Batteries, Molybdenum Composite Vanadium Sulfide, Graphene, High Loading Capacity, High Rate Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池(LIB)作为极具代表性的能源形式,已经涉及我们生活中的各个方面,尤其是在电动汽车(EV)与便携式设备领域。然而,由于理论容量的限制,LIB已难以满足更高的能源需求(能量密度突破 500 Wh kg^{-1})。锂硫电池(LSB)的出现,为打破这一僵局提供了新的解决思路。 2600 Wh kg^{-1} 的理论比能量以及 1675 mAh g^{-1} 的理论比容量,使得LSBs成为了未来二次电池主要体系的有力候选者;其次,由于正极活性物质硫储量十分丰富,所以成本优势显著。并且,锂硫电池的反应物、中间产物以及生成物毒性低,无污染,对环境友好[1][2]。然而,锂硫电池同样面临诸多技术挑战。活性物质硫及其放电产物(Li_2S)的低导电性,导致电化学反应动力学缓慢,硫利用率低[3][4]。反应过程中多硫化物(LiPS)的相转变及其“穿梭”效应,导致锂金属腐蚀,容量衰减和库伦效率低下[5][6][7],以及充放电时体积变化大[8]等问题,大大降低了其反应动力学。目前,LSB的实际能量密度仍远低于理论值,伴随循环寿命短,活性物质负载量低,放电倍率低等问题,严重限制了其实际应用前景。

为了加快锂硫电池的产业化进程,研究人员重点从正极材料的角度入手,通过调节正极宿主结构,增强活性物质导电性并缓解多硫化物的“穿梭”效应。通常,采用碳/硫复合正极材料,构建导电碳骨架。碳材料具有优异的导电性能,超高的比表面积和高孔隙率,与硫形成复合正极材料后,可以显著提高硫的导电性,并对多硫化物具有一定的物理吸附作用。然而,传统的非极性碳材料与多硫化物进行物理吸附的结合能有限[9],因此在高硫负载和大电流下,无法有效缓解多硫化物的“穿梭”。研究表明,过渡金属硫化物(TMS)及其衍生物因其特有的极性吸附优势,利于实现锂硫电池高负载大电流的性能。

在本文的研究中,考虑将Mo引入极性TMS——四硫化钒(VS_4),通过Mo掺杂来修复 VS_4 中的本征硫空位。在这样的设计思路下, VS_4 发挥极性作用的同时,由于本征硫空位修复,减小了电化学过程中的体积膨胀。而Mo的引入,不仅填补了硫空位,还增加了催化 S_8 转化的活性位点,且多价态变化的Mo离子对帮助LiPS吸附有一定作用。随后,以 VS_4/Mo 为催化主体,将rGO作为基底形成载体材料

VS₄/Mo@rGO。最后, 将其性能与还原氧化石墨烯正极材料(rGO/S)、导电炭黑及还原氧化石墨烯复合正极材料(CB@rGO/S)对比。结果表明, VS₄/Mo@rGO 能实现对 LiPS 的高效吸附作用, 以 VS₄/Mo@rGO 为载体的正极材料在高负载大电流下有着良好电化学性能。

2. 实验部分

2.1. VS₄/Mo@rGO 制备

配置浓度 1 mg mL⁻¹ 的 GO 水分散液, 超声 0.5 h 后加入 55 mg Na₃VO₄。之后加入 36 mg Na₂MoO₄·2H₂O, 充分水解后形成 NaVO₃/NaOH/Na₂MoO₄/GO 分散液。随后配置 TAA 分散液, 将两者混合置于 150 mL 水热釜中, 密封后升温至 200°C, 保温 10 h, 反应结束后冷却至室温, 经去离子水清洗后冻干, 得到最终产物 VS₄/Mo@rGO。

2.2. VS₄/Mo@rGO/S 制备

VS₄/Mo@rGO 与硫粉以质量比 1:8 的比例混合, 混合后置于坩埚中, 于管式炉中进行熔体扩散法载硫, 从常温加热至 155°C 并保温 12 h, 结束后自然降至室温, 获得 MoO₂@rGO/S 粉末。整个过程中, 气流速度为 0.01 m³/min, 气氛为氩气。将 MoO₂@rGO/S 粉末分散于 100 mL 乙醇中, 混合后超声处理, 得到分散液 A。将分散液 A 加入到 100 mg GO 溶液中, 得到分散液 B。将分散液 B 转移至 500 mL 圆底烧瓶中进行热还原反应, 体系升温至 90°C 后, 加入 800 μL 氨水和 750 mg 柠檬酸三钠作为还原剂, 90°C 恒温反应 2.5 h。反应结束后自然降温, 经稀盐酸、乙醇、去离子水依次清洗后, 抽滤成膜, 并冻干 24 h, 使用电子压片机在 15 MPa 的压强下压制为薄片, 得到 MoO₂@rGO/S 锂硫电池正极。对比样品 rGO/S 及 CB@rGO/S 的制备过程和试剂用量与 VS₄/Mo@rGO/S 的制备一致。

2.3. 材料表征方法

样品的形貌特征和元素组成通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)、场发射透射电子显微镜(TEM, JEM-2100Plus)、X 射线衍射仪(XRD, DX2700B)表征。结合状态通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250 xi)进行测试表征。制备的锂硫电池正极材料中的硫含量通过热重分析仪(TG, STA 449 F5)进行测试, 测试气氛为氮气, 温度范围为室温-650°C, 升温速率为 10°C min⁻¹。

2.4. 电化学性能表征

将 VS₄/Mo@rGO/S 锂硫电池正极组装为 CR2032 型扣式电池, 对电池的电化学性能进行测试。使用上海辰华仪器有限公司生产的电化学工作站对电池进行循环伏安测试(CV)和电化学阻抗测试(EIS)。使用武汉市胜蓝电子科技有限公司的蓝电测试仪对对电池进行恒流充放电测试(GCD)和倍率测试, 仪器型号为 CT2001A。

3. 结果与讨论

3.1. VS₄/Mo@rGO 的结构表征

图 1(a)为 VS₄/Mo@rGO 的 TEM 图像, 进一步展现了三者的复合情况。由于 TEM 的衍射衬度, 三者区分得较为明显, 图中分别标注出了 VS₄, rGO, Mo 三个部分。VS₄@rGO 在复合过程中保持了其花状形貌, 而深色部分即为 Mo 生长或嵌于 VS₄@rGO 中的结构[10], 两者有着鲜明的衬度对比。该形貌为 Mo 在 VS₄@rGO 上的静电结合复合方式提供了有力证明。另外, 即使高比表面积的无定形 rGO 占据了大部分区域, 但 SAED (图 1(b))中显示的选区衍射环表明 VS₄/Mo@rGO 也具备多晶特征。经通过 FFT (快

速傅里叶变换)及 PDF 卡片对比, 三个衍射环中的两个内环应分别对应于 VS_4 晶体结构的(161)和(510)平面, 而最大的外环可能归于(242)平面, 分析这种结构变化应归因于 Mo^{4+} 的离子半径大于 V^{4+} 的离子半径, 导致 VS_4 的片层结构膨胀[11]。与此同时, HRTEM (图 1(c))显示 $VS_4/Mo@rGO$ 内部存在晶格畸变, 晶面的不确定性也可能与晶体缺陷有关。此外, HRTEM 中的晶面间距为 0.368 nm, 对应于 VS_4 中的(013)平面, 由此推测 $VS_4/Mo@rGO$ 的多晶特征主要依赖于 VS_4 。综上, 由于 VS_4 , rGO, Mo 的相互作用, 它们之间的界面结构产生了晶体缺陷。 $VS_4/Mo@rGO$ 的缺陷为提高 Li-S 电池正极宿主的性能提供了可能性。因此, 多活性位点及多缺陷作用协同构成了 $VS_4/Mo@rGO$ 作为正极宿主优秀的催化转化能力。图 1(d)~(i) 的元素映射 mapping 分析深入揭示了 $VS_4/Mo@rGO$ 的复合方式, 各元素含量与强度在图中表示, 其中 Mo 元素占 4%。清晰的 C, O, Mo, V, S 元素整体分布, 揭示了 $VS_4/Mo@rGO$ 以 rGO 为基底, 先后复合 VS_4 与 Mo, 形成极性富缺陷正极宿主的结构特征, 这一结果与前面的 TEM 相吻合。

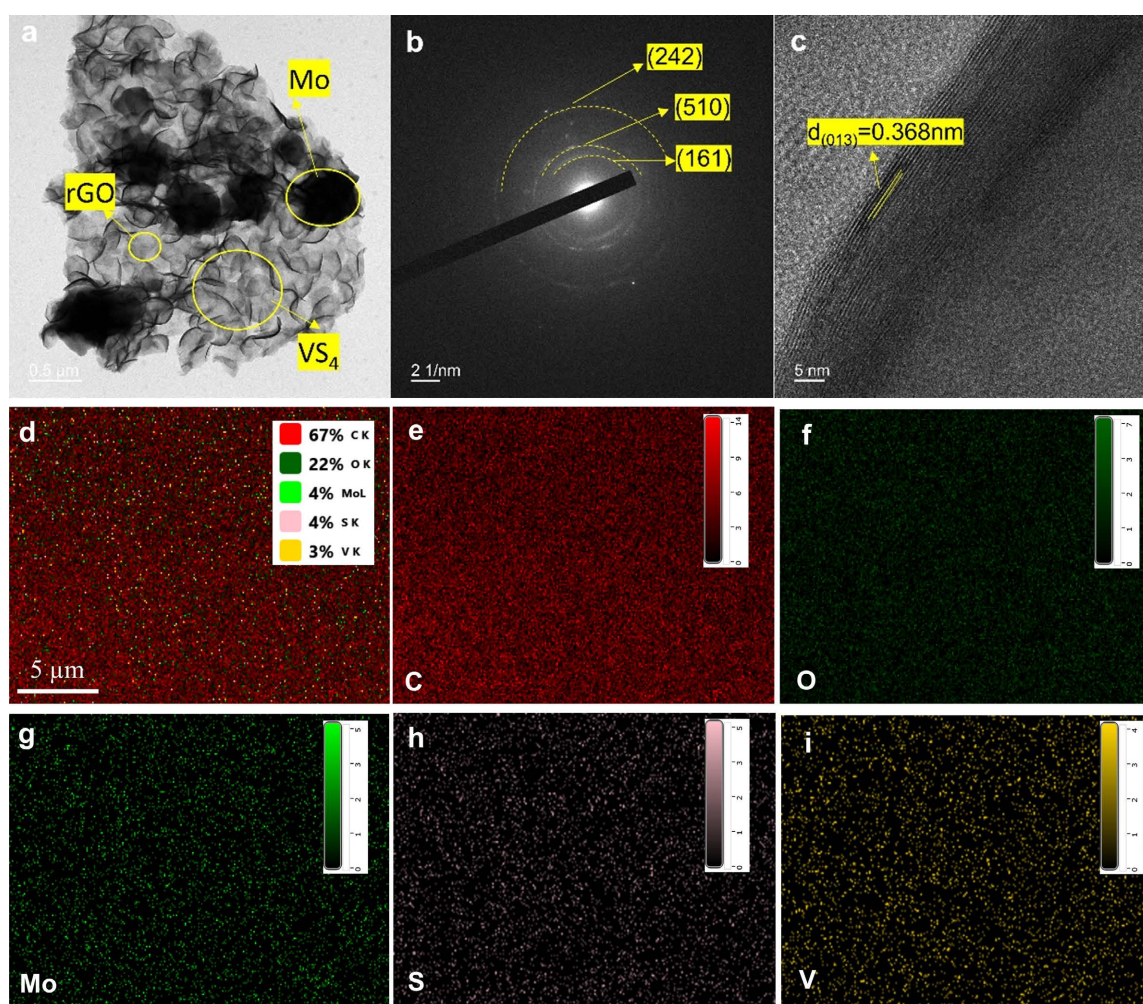


Figure 1. TEM image (a), SAED image (b), HRTEM image (c) of $VS_4/Mo@rGO$, (d~i) mapping images and intensities of C, O, Mo, S, V

图 1. $VS_4/Mo@rGO$ 的 TEM 图像(a), 电子选区衍射(SAED)图像(b), HRTEM 图像(c), (d~i) C, O, Mo, S, V 的 mapping 图像及强度

以不同钼源的加入量(0.18, 0.36, 0.72 mg), 制备 $VS_4/Mo@rGO$ 样品, 分别记为 $VS_4/Mo-0.18@rGO$, $VS_4/Mo-0.36@rGO$ 和 $VS_4/Mo-0.72@rGO$ 。其 X 射线衍射(XRD)如图 2 所示, 图像情况较为复杂。首先可

以直观地看到, 三者的峰型相似但峰强不高, 伴随一定数量的锯齿状杂峰, 表明其结晶性欠缺。究其原因, 可能仍与 rGO 的存在有关。其次, 随着钼源含量的逐步提升, 在 33.2° , 37.3° , 42.2° , 46.8° , 58.3° , 62.4° 和 67.4° 处的峰逐步增强, 对应于 MoO_3 (PDF#72-0912) 中的 (101), (060), (141), (210), (081), (142) 和 (261) 晶面, 即与 Mo 的氧化有关, 分析原因可能为反应过程中 Mo 与 GO 中的含氧官能团接触, 在水热过程中发生氧化从而产生 MoO_3 , 钼含量越高则峰型越明显。同时, 位于 16.6° 附近的峰型波动对应 VS_4 (PDF#87-0603) 的 (020) 面。以上初步表明了 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}$ 的形成, 且随着 Mo 含量的增加, 掺杂 Mo 的 VS_4 的结晶度降低, 形成类非晶态结构。

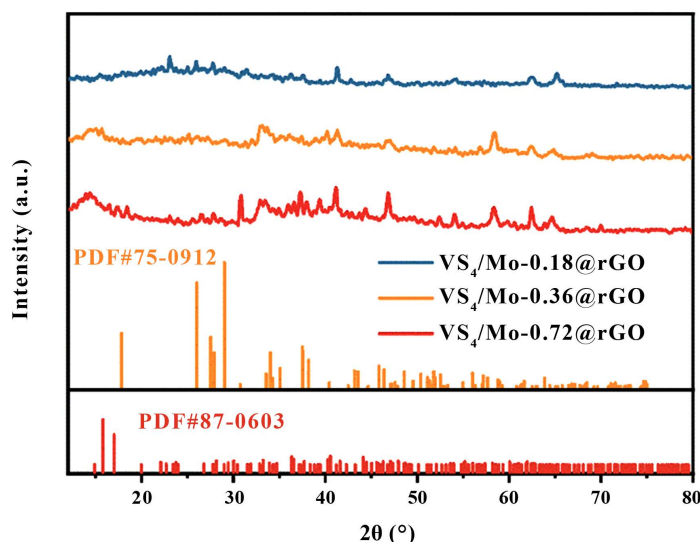


Figure 2. XRD patterns of $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}$ with different Mo source contents
图 2. 不同 Mo 源含量下的 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}$ XRD 图

为了深入了解 $\text{VS}_4@r\text{GO}$ 的组成和化学环境, 对 $\text{VS}_4/\text{Mo-0.18}@r\text{GO}$, $\text{VS}_4/\text{Mo-0.36}@r\text{GO}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo-0.72}@r\text{GO}$ 进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试。首先在全谱中, 三者位于 632 eV , 532 eV , 525 eV , 518 eV , 285 eV , 163 eV 的峰分别对应于 V 2s, O 1s, V 2p₁, V 2p₃, C 1s 及 S 2p。然而值得注意的是, 在 229 eV 处出现了 Mo 3d 的峰, 强度随 Mo 含量的上升而增加(图 3(a))。其次, C 1s 精细谱表明三个样品中的碳键和方式基本一致, 分别为 C=C 键, C-O-C 键和 O-C=O 键。这一结果证实了 GO 在三者之中都被成功还原为 rGO (图 3(b))。随后, 对 V 2p 精细谱进行分峰拟合后, 可以看到钒的三种氧化态均存在于三个样品中。以 517.3 eV 和 524.6 eV 为中心的两个峰可归因于 V^{4+} 的 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2} 部分[12] [13]。相反的是, 514.2 eV 和 521.8 eV 附近没有出现关于 V^{3+} 的成对自旋分裂峰, 这一现象表明了 V 几乎全被氧化为 V^{4+} , V 多价态特性的减弱, 证明 VS_4 成功合成且稳定存在(图 3(c))。S 2p 精细谱进行分峰拟合后, $\text{VS}_4/\text{Mo-0.36}@r\text{GO}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo-0.72}@r\text{GO}$ 中卷积出的自旋分裂峰(S 2p_{1/2} 与 S 2p_{3/2})代表 C-S 键的生成, 169.3 eV 附近的峰则对应 O-S 键的形成, 164.5 eV 附近的峰归属于 S 2p_{1/2}, 说明了 $\text{VS}_4@r\text{GO}$ 中 S^{2-} 的存在。而 $\text{VS}_4/\text{Mo-0.18}@r\text{GO}$ 中 S 并未出现明显的自旋分裂, 说明 S 价态稳定, 大部分形成 V=S 键, 而较少参与 C-S 键与 O-S 键的形成(图 3(d))。O 1s 精细谱中 C-O, C=O 和 O=Mo=O 的一致形成, 表明 O 在三者中的化学环境相似, 且促进了 Mo 的价态变化(图 3(e))。对比 Mo 3d 精细谱(图 3(f)), 三个样品中的 Mo 都被卷积出了成对的自旋分裂峰, 表明 Mo 掺杂后还是以多价态的形式参与物质形成。其中 Mo 3d_{3/2} (229.1 eV) 和 Mo 3d_{5/2} (233 eV) 的峰对应 Mo^{4+} , Mo 3d_{3/2} (231.9 eV) 和 Mo 3d_{5/2} (236.1 eV) 的峰对应 Mo^{6+} , 钼价态的变化为随后的催化氧化还原提供了可能性[14]。更加值得注意的是, 对比 V 2p 的峰强, 随着 Mo 含量的增

加, 关于 Mo^{6+} 的分裂峰强度在逐渐升高, 说明在合成过程中可能会形成更多的 Mo^{6+} 离子, 而不是 V^{4+} 离子, 从而协助修复 VS_4 中的硫空位, 即 Mo 掺杂后, VS_4 中的硫空位被修复, 并引入了非晶态结构。

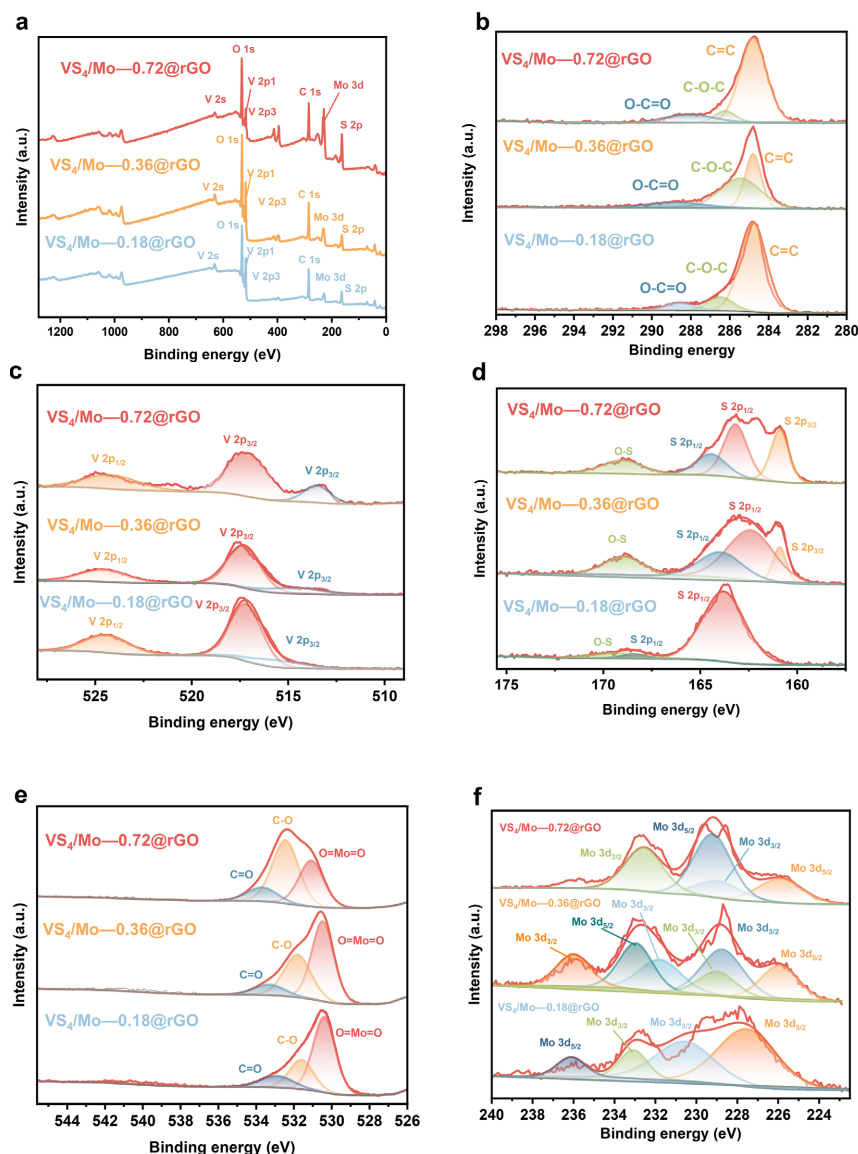


Figure 3. XPS full spectrum (a), C 1s fine spectrum (b), V 2p fine spectrum (c), S 2p fine spectrum (d), O 1s fine spectrum (e), and Mo 3d fine spectrum (f) of $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.18@r\text{GO}$, $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.36@r\text{GO}$ and $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.72@r\text{GO}$

图 3. $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.18@r\text{GO}$, $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.36@r\text{GO}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.72@r\text{GO}$ 的 XPS 全谱(a), C 1s 精细谱(b), V 2p 精细谱(c), S 2p 精细谱(d), O 1s 精细谱(e), Mo 3d 精细谱(f)

3.2. $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 复合正极材料电化学性能分析

为了进一步明确 VS_4/Mo 的作用, 使用相同的条件制备了 $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ 电极。首先, 使用不同的扫描速率($0.3\sim 2\text{ mV s}^{-1}$)研究了 $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 的电化学反应动力学(图 4(a)~(d))。图 4(a)为 $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ 在 $0.3\sim 0.7\text{ mV s}^{-1}$ 的 CV 曲线, 随着扫描速率的提高, 响应电流增加, $r\text{GO}/\text{S}$ 的 CV 曲线变得不太显著, 特别是第二个平台峰(峰 B, 约占放电容量的 75%)对应于放电阶段, 几乎无法形成。此外, 与 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 相比, $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ 氧化还原峰电位的变化更大, 其最大扫速下的两个放电电压平台分别

为 2.17 V 和 1.73 V, 表明极化更严重, 电化学反应动力学更弱。相反, 相同扫速下的 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 为 2.22 V 和 1.81 V (图 4(c)), CV 曲线仍保持典型的氧化还原峰形状, 且还原峰更加明显, 这表明加入 VS_4/Mo 的阴极载体极化更小, 表现出优异的电化学反应动力学。更值得注意的是, 单独将两者在 1 mV s^{-1} 和 2 mV s^{-1} 下的 CV 进行比较(图 4(b)、图 4(d)), 我们发现 $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ 电极的电化学过程已经出现了锯齿状波动, 表明其响应电流并不稳定, 难以维持高扫速下的氧化还原。而 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 则具有很好的稳定性, 峰型完整稳定。这深层次地说明了 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 在电化学反应动力学上的优越性, 并且对高倍率性能的提升具备潜力。

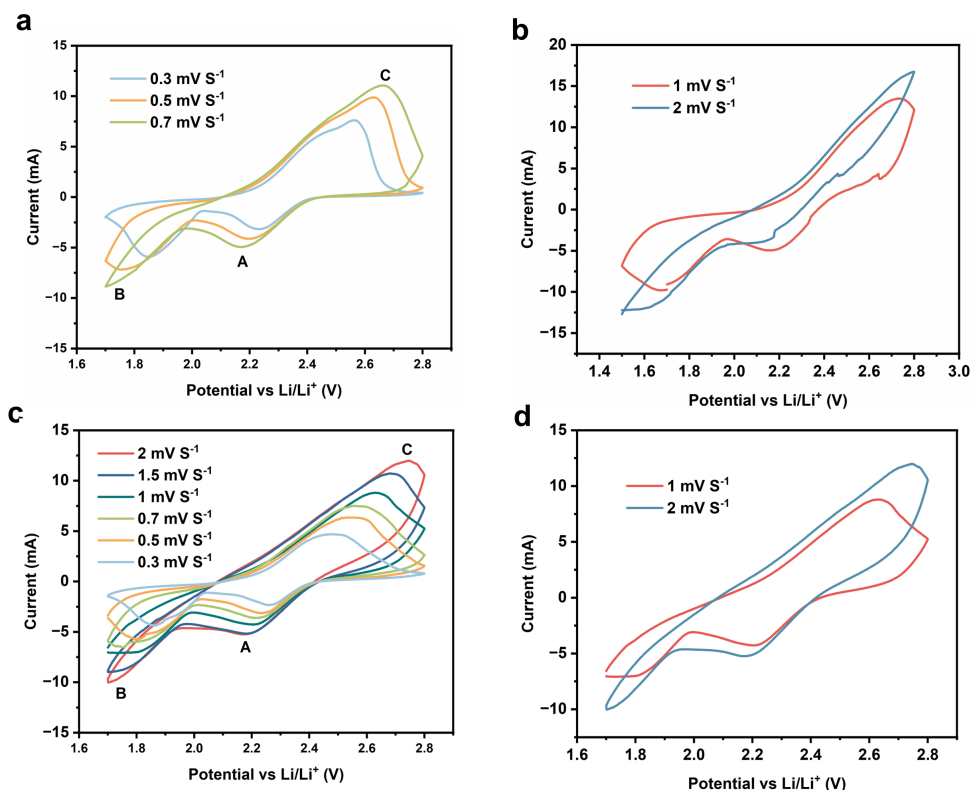


Figure 4. (a~b) $\text{CB}@r\text{GO}/\text{S}$ electrode is CV curve at different sweep speeds ($0.3\sim 2 \text{ mVs}^{-1}$); (c~d) $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ electrode at different sweep speeds ($0.3\sim 2 \text{ mVs}^{-1}$) CV curve

图 4. (a~b) 电极在不同扫速($0.3\sim 2 \text{ mVs}^{-1}$)下的 CV 曲线; (c~d) $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}/\text{S}$ 电极在不同扫速($0.3\sim 2 \text{ mVs}^{-1}$)下的 CV 曲线

图 5(a)为 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.18@r\text{GO}/\text{S}$, $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.36@r\text{GO}/\text{S}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.72@r\text{GO}/\text{S}$ 的循环效率对比, 均为硫负载 5 mg cm^{-2} , 1 C 电流倍率。经首圈 0.5 C 活化后, 1 C 放电初始容量分别为 1035 , 994.6 和 961.8 mAhg^{-1} 。从图中可以看到, 虽然 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.18@r\text{GO}/\text{S}$ 的放电比容量在循环前期有优势, 但其每圈比容量衰减率为 0.2% , 高于 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.36@r\text{GO}/\text{S}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.72$ 的 0.1% , 在 80 圈后衰减速率增大, 无法在 1 C 大电流下维持容量稳定。对比之下, $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.36@r\text{GO}/\text{S}$ 和 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.72@r\text{GO}/\text{S}$ 均在 169 圈循环过程中有着稳定的充放电循环, 循环性能相近, 且库伦效率均保持在 90% 以上, 表明充放电容量近乎维持相同水平。整体为 S_8 的氧化还原过程提高了良好的可逆性和稳定性。而 $\text{VS}_4/\text{Mo}-0.18@r\text{GO}/\text{S}$ 的库伦效率一直呈大速率下降, S 容量的损失显而易见。综上, 随 Mo 含量的增加, 大大提高了电极材料在高倍率下的充放电稳定性, 很好地说明了 $\text{VS}_4/\text{Mo}@r\text{GO}$ 作为正极宿主, 在多活性电位, 多缺陷作用和多价态催化的协同下, 增强了极性材料对 LiPS 的束缚, 强化了硫的导电网络, 促进了硫的氧化还原过程, 有效控制了

“穿梭效应”，减少 S 的损耗和极化的同时，提高了 Li-S 电池的倍率性能和电化学反应动力学。图 5(b) 为 VS₄/Mo@rGO/S 与 CB@rGO/S 在 0.2 C 时的循环比较，其首圈放电比容量可达 1365.7 mAhg⁻¹，即使经过 384 圈的长循环，也还有 842.5 mAhg⁻¹ 的容量，平均库伦效率保持在 98%。而 CB@rGO/S 仅在 177 圈时便停止了循环，且首圈放电比容量，容量保持及库伦效率，相较 VS₄/Mo@rGO/S 都有较大差距。

为了深入了解 VS₄/Mo@rGO/S 在大负载，高倍率性能方面的潜力，特别制备了硫负载量为 10 mg cm⁻² 的超高负载电极材料进行倍率测试。图 5(c)~(d) 分别为它们的倍率循环与充放电曲线。图 5(c) 的数据表明，即使在 5.02 mA cm⁻² (0.3 C) 的电流密度下，负载量 10 mg cm⁻² 的正极放电比容量仍可维持在 841.6 mAh g⁻¹ 附近，说明此时 VS₄/Mo@rGO 仍有较强的催化转化作用。当电流逐步增加到 16.7 mA cm⁻² (1 C) 时，仅剩 198 mAh g⁻¹。结合图 5(d) 的充放电细节，我们可以发现在 0.3 C 时，关于 S 还原的主要放电平台(2.1 V 附近)仍然清晰可见，该现象体现了 VS₄/Mo@rGO 多活性位点，多缺陷作用及多价态催化三者协同，降低 LiPS 溶解，促进 S 还原，缓解 Li 负极钝化的显著成效。大大促进了 Li-S 电池在大负载，高倍率下的性能。而随着倍率上升，极化陡然增大，放电平台逐渐缩短，至 1 C 时已看不见放电平台，进而容量急剧减少。该现象说明对于同时满足超高负载和大倍率的电化学性能方面，VS₄/Mo@rGO 仍有局限，分析原因为此时的吸附活性位点相对减少，在循环过程中催化转化 LiPS 的速率低于 LiPS 的生成和溶解速率，从而导致了 Li 负极的高度钝化与 S 的损失，电池整体失去放电活性。

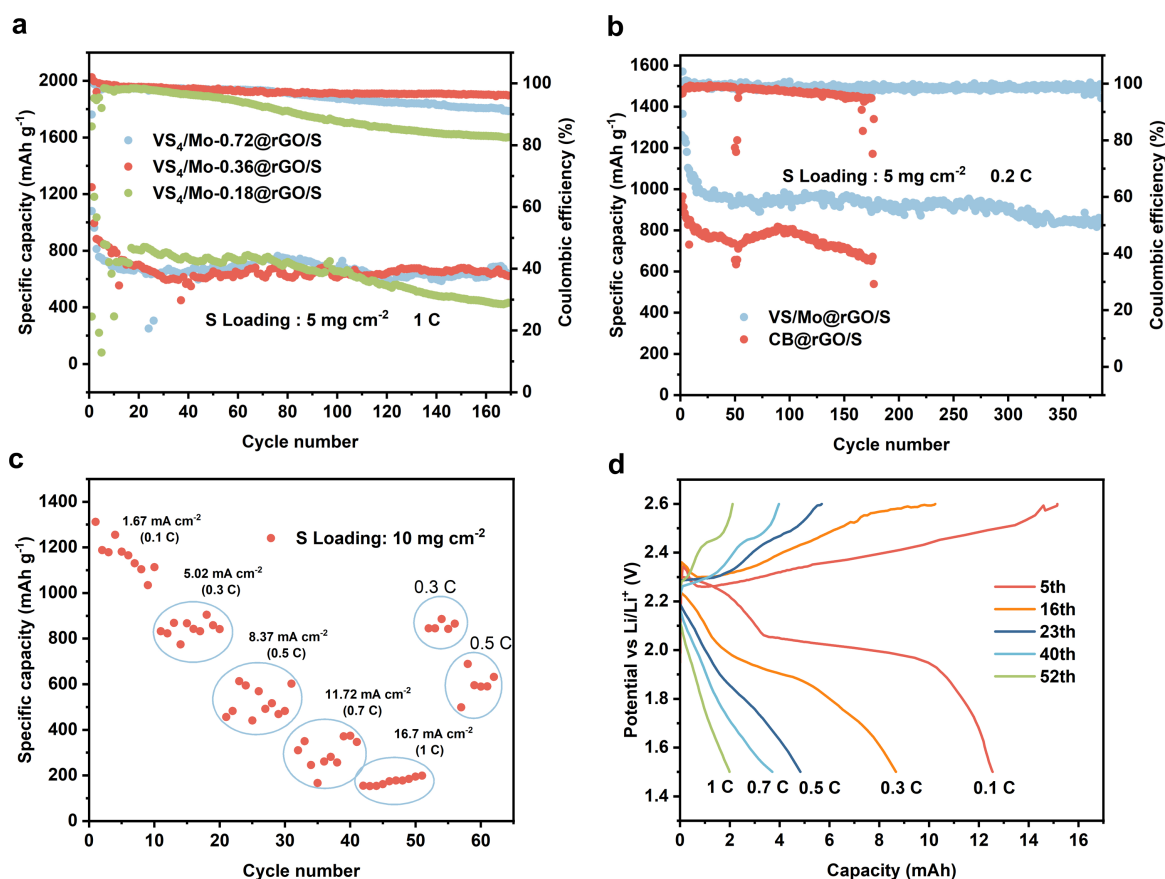


Figure 5. (a) Comparison diagram of cyclic efficiency of VS₄/Mo-0.18@rGO/S, VS₄/Mo-0.36@rGO/S and VS₄/Mo-0.72@rGO/S; (b) Comparison diagram of cycle efficiency between VS₄/Mo@rGO/S and; (c) VS₄/Mo@rGO/S with a sulfur loading capacity of 10 mg cm⁻² Rate performance diagram and (d) Corresponding charge and discharge curve

图 5. (a) VS₄/Mo-0.18@rGO/S, VS₄/Mo-0.36@rGO/S 和 VS₄/Mo-0.72@rGO/S 的循环效率对比图; (b) VS₄/Mo@rGO/S 与 CB@rGO/S 的循环效率对比图; (c) 硫负载量 10 mg cm⁻² 的 VS₄/Mo@rGO/S 倍率性能图及(d)对应的充放电曲线图

图 6(a, b)展示了 VS₄/Mo@rGO/S, CB@rGO/S 和 CB/S 的倍率性能, 无论是 0.1 至 1 C 的三者对比, 还是 0.1 至 2 C 时 VS₄/Mo@rGO/S 和 CB@rGO/S 的两者比较, 无一不说明了 VS₄/Mo@rGO/S 在倍率性能方面的相对优越性。在倍率, 循环稳定性和容量回复方面都有较大优势。此外, 图 6(c)为 VS₄/Mo-0.18@rGO/S, VS₄/Mo-0.36@rGO/S 和 VS₄/Mo-0.72@rGO/S 循环前的 EIS 对比, 三者依次分别对应的 R_{ct} 为 38.2 Ω, 30.7 Ω 和 34.1 Ω, 无较大差距, 说明它们促进电荷转移的效果相似。图 6(d)为 VS₄/Mo@rGO/S 与 CB@rGO/S 循环后的 EIS 对比。拟合后, 的 Nyquist 图在高频率下显示出极小的半圆图案以及低频率下更陡的斜率, 表明其对电荷传递的电阻较低, 传质过程较快。

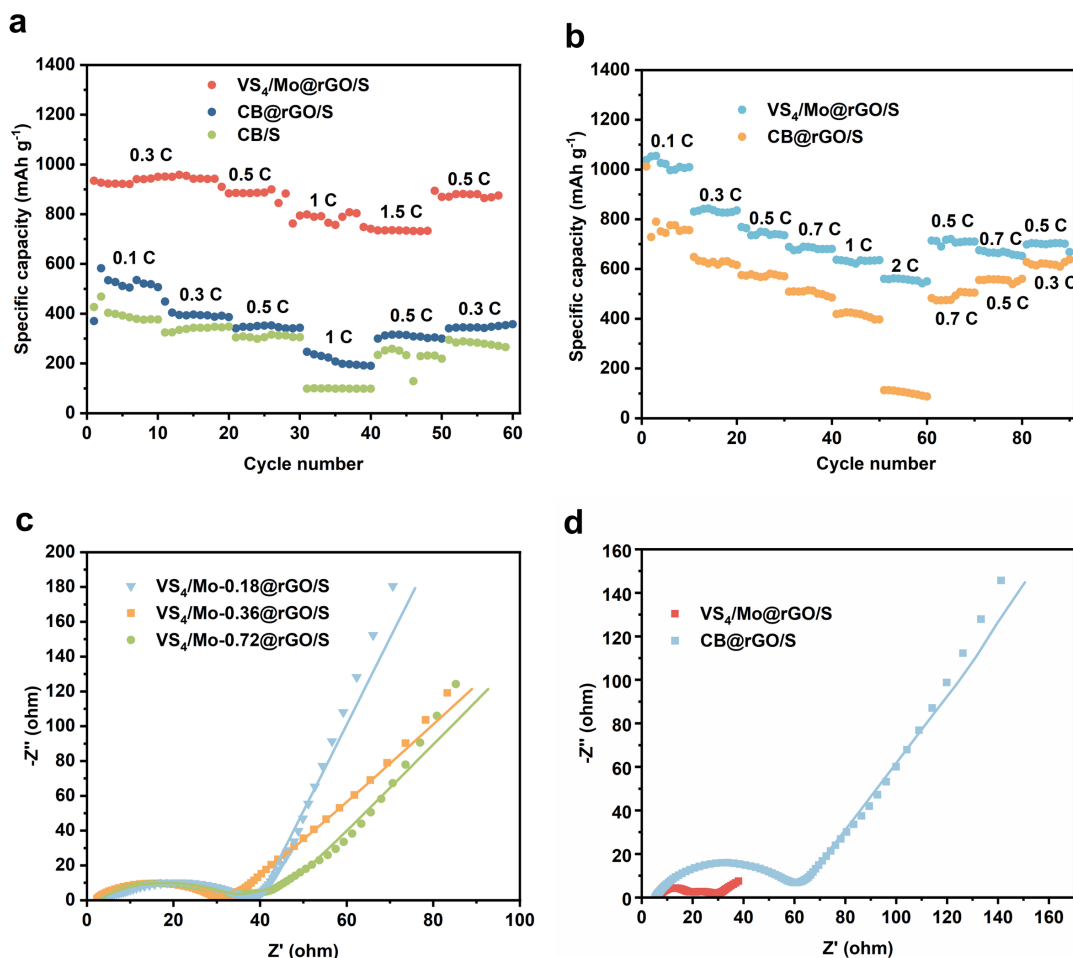


Figure 6. (a) Comparison of magnification performance of VS₄/Mo@rGO/S, CB@rGO/S and CB/S (0.3~1 C); (b) Comparison of magnification performance between VS₄/Mo@rGO/S and CB@rGO/S (0.1~2 C); (c) EIS before the VS₄/Mo-0.18@rGO/S, VS₄/Mo-0.36@rGO/S, and VS₄/Mo-0.72@rGO/S cycles; (d) Comparison of EIS after VS₄/Mo@rGO/S and CB@rGO/S cycles

图 6. (a) VS₄/Mo@rGO/S, CB@rGO/S 和 CB/S 的倍率性能对比图(0.3~1 C); (b) VS₄/Mo@rGO/S 与 CB@rGO/S 的倍率性能对比图(0.1~2 C); (c) VS₄/Mo-0.18@rGO/S, VS₄/Mo-0.36@rGO/S 和 VS₄/Mo-0.72@rGO/S 循环前的 EIS; (d) VS₄/Mo@rGO/S 与 CB@rGO/S 循环后的 EIS 对比

使用 TG 和 DTG 分析进一步确定复合材料的组成和含量。如图 7(a, b)所示, 从 200~300℃有 67.09% 的质量损失, S₈ 以 SO₂ 的形式损失解释了该温度区间的质量差分, 说明了原始 S₈ 的质量分数为 67.09 %, 此外, DTG 的曲线变化主要位于 258.9℃附近, 正对于与 S₈ 燃烧生成 SO₂ 的温度区间, 与前所述的损失形式相吻合。

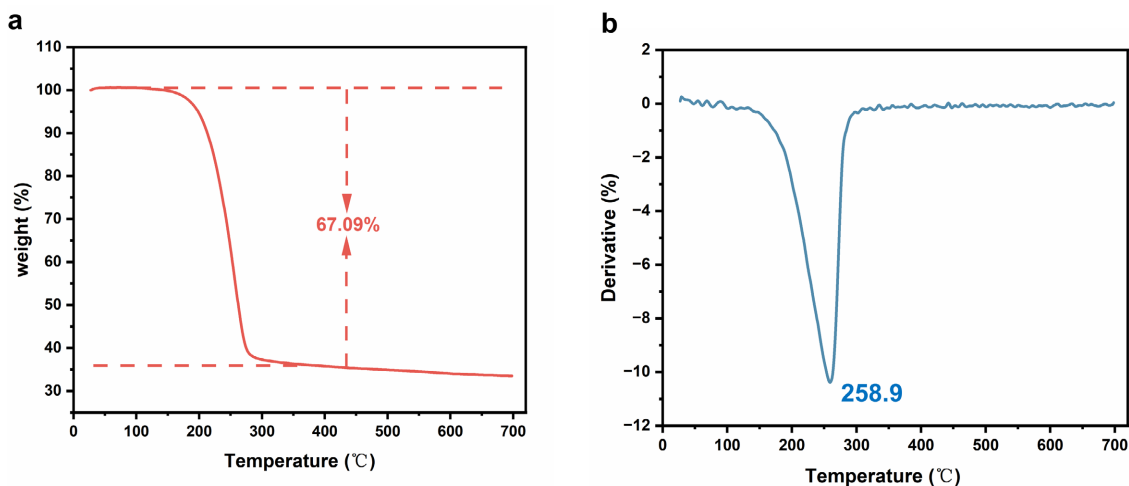


Figure 7. TGA (a) and DTG (b) of VS₄/Mo@rGO
图 7. VS₄/Mo@rGO/S 的 TGA (a); DTG (b)

4. 结论

为提高 Li-S 电池正极活性物质利用率, 缓解 LiPS 的穿梭效应, 针对高负载及高电流密度的开发, 本文介绍了一种以 VS₄/Mo@rGO 作为高效吸附组分的电极结构 VS₄/Mo@rGO/S 正极材料。以未加入 VS₄/Mo 的 CB@rGO/S 及 rGO/S 作为对比样, 探究 VS₄/Mo@rGO 对于 Li-S 正极的改性作用。随着 Mo 含量的上升, VS₄/Mo@rGO 的晶态化特征愈发不明显, 而 Mo 的引入以及与含氧官能团发生的变化, 为提高宿主材料极性, 修复 VS₄ 本征硫空位提供了有利帮助。利于实现电子快速传输, 加快反应动力学, 缓解氧化还原过程中的体积膨胀, 避免材料粉化。值得注意的是, 该正极在负载量 8 mg cm⁻²、0.3 C 下首圈具备 915 mA g⁻¹ 放电比容量, 循环 145 次仍有 441 mA h g⁻¹, 容量保持率达 48%。并且, 在 10 mg cm⁻² 负载电极的倍率测试中, 虽然在高倍率下有循环不稳定现象, 但其放电比容量中值仍有 513 mA h g⁻¹。在高负载大电流密度下表现出良好的电化学性能。

致 谢

本文作者感谢国家自然科学基金面上项目 52072250 支持。

参考文献

- [1] Ji, X. and Nazar, L.F. (2010) Advances in Li-S Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 9821-9826. <https://doi.org/10.1039/b925751a>
- [2] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J. and Tarascon, J.-M. (2012) Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nature Materials*, **11**, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
- [3] Pang, Q., Shyamsunder, A., Narayanan, B., Kwok, C.Y., Curtiss, L.A. and Nazar, L.F. (2018) Tuning the Electrolyte Network Structure to Invoke Quasi-Solid State Sulfur Conversion and Suppress Lithium Dendrite Formation in Li-S Batteries. *Nature Energy*, **3**, 783-791. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0214-0>
- [4] Yuan, H., Peng, H.J., Li, B.Q., Xie, J., Kong, L., Zhao, M., Chen, X., Huang, J.Q. and Zhang, Q. (2019) Conductive and Catalytic Triple-Phase Interfaces Enabling Uniform Nucleation in High-Rate Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1802768. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802768>
- [5] Wang, W.P., Zhang, J., Chou, J., Yin, Y.X., You, Y., Xin, S. and Guo, Y.G. (2021) Solidifying Cathode-Electrolyte Interface for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2000791. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000791>
- [6] Wu, F., Chu, F., Ferrero, G.A., Sevilla, M., Fuertes, A.B., Borodin, O., Yu, Y. and Yushin, G. (2020) Boosting High-Performance in Lithium-Sulfur Batteries via Dilute Electrolyte. *Nano Letters*, **20**, 5391-5399.

- <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01778>
- [7] Liu, Y., Zhen, Y., Li, T., *et al.* (2020) High-Capacity, Dendrite-Free, and Ultrahigh-Rate Lithium-Metal Anodes Based on Monodisperse N-Doped Hollow Carbon Nanospheres. *Small*, **16**, Article ID: 2004770. <https://doi.org/10.1002/smll.202004770>
- [8] Walus, S., Offer, G., Hunt, I., Patel, Y., Stockley, T., Williams, J. and Purkayastha, R. (2018) Volumetric Expansion of Lithium-Sulfur Cell during Operation Fundamental Insight into Applicable Characteristics. *Energy Storage Materials*, **10**, 233-245. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.017>
- [9] Zhou, L., Danilov, D.L., Qiao, F., Wang, J.F., Li, H.T., Eichel, R.A. and Notten, P.H.L. (2022) Sulfur Reduction Reaction in Lithium-Sulfur Batteries: Mechanisms, Catalysts, and Characterization. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2202094. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202094>
- [10] Liu, J.P., Cheng, C., Wang, T.L., Zhu, J.C., Li, Z., Ao, G., Zhu, W.L., Pezzotti, G. and Zhu, J.L. (2023) Design of Size-Controlled Sulfur Nanoparticle Cathodes for Lithium-Sulfur Aviation Batteries. *Small*, **13**, Article ID: 2300286. <https://doi.org/10.1002/smll.202300286>
- [11] Liao, H., Xie, L., Zhang, Y., Qiu, X., Li, S., Huang, Z., Hou, H. and Ji, X. (2016) Mo-Doped Gray Anatase TiO₂: Lattice Expansion for Enhanced Sodium Storage. *Electrochimica Acta*, **219**, 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.016>
- [12] Rout, C.S., Kim, B.-H., Xu, X., Yang, J., Jeong, H.Y., Odhhuu, D., Park, N., Cho, J. and Shin, H.S. (2013) Synthesis and Characterization of Patronite Form of Vanadium Sulfide on Graphitic Layer. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 8720-8725. <https://doi.org/10.1021/ja403232d>
- [13] Yu, L.-Q., Zhao, S.-X., Yuan, Y., Wei, G.-D. and Zhao, J.-W. (2021) Mo-Doped Induced Amorphous Phase and Sulfur Vacancy Healing in VS₄ for Enhancing the Storage of Lithium Ions. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 1100-1109. <https://doi.org/10.1039/D0TA09920A>
- [14] Zhu, L., Yang, C., Chen, Y., Wang, J., Wang, C. and Zhu, X. (2019) Lithium Storage Performance and Mechanism of VS₄/rGO as an Electrode Material Associated with Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **785**, 855-861. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.253>