

硫化钒/石墨烯基锂硫电池正极材料电化学性能研究

贾蓓蓓, 朱基亮

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年3月23日; 录用日期: 2022年4月20日; 发布日期: 2022年4月29日

摘要

为缓解锂硫电池放电过程中多硫化锂的穿梭效应, 提高电池整体电化学性能, 本文采用水热法合成了硫化钒/还原氧化石墨烯(VS₄/rGO)作为正极中的硫载体材料和有效吸附组分, 载硫后实现了对硫颗粒的柔性包裹, 硫含量为73.9 wt%, 并对材料的形貌和特性进行了分析研究。对制备的锂硫电池正极(VS₄/rGO@S₈-C)进行电化学测试, 结果表明在0.2 C的电流密度下, 该正极的首圈放电比容量为1139.2 mAh·g⁻¹, 远高于CB@S₈-C正极(565.2 mAh·g⁻¹), VS₄/rGO@S₈-C正极循环100圈后的容量保持率为75.6%。在5 mg·cm⁻²的高硫面负载量和0.5 C的高电流密度下, VS₄/rGO@S₈-C正极的首圈容量为609.4 mAh·g⁻¹, 循环100圈后的容量保持率为66.3%, 具有良好的循环稳定性。

关键词

硫化钒, 石墨烯, 锂硫电池正极

The Study on the Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Battery Cathode Based on Vanadium Sulfide/Reduced Graphene Oxide

Beibei Jia, Jiliang Zhu

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

Received: Mar. 23rd, 2022; accepted: Apr. 20th, 2022; published: Apr. 29th, 2022

Abstract

In order to alleviate the shuttle effect of lithium polysulfides during the discharge process and im-

prove the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, vanadium sulfide/reduced graphene oxide (VS₄/rGO), as the sulfur host and adsorption component in the cathode, was synthesized by hydrothermal method. After sulfur loading, the flexible encapsulation for sulfur particles as well as a high sulfur content of 73.9 wt% was realized. The morphology and characteristics of the cathode materials were analyzed and VS₄/rGO@S₈-C cathode was tested by several electrochemical tests. The results show that the cathode has a high initial specific capacity of 1139.2 mAh·g⁻¹ at 0.2 C with the retention of 75.6%, which is much higher than CB@S₈-C cathode (565.2 mAh·g⁻¹). Moreover, even at a high sulfur loading of 5 mg·cm⁻² and a high current density of 0.5 C, the initial capacity of VS₄/rGO@S₈-C cathode is 609.4 mAh·g⁻¹, and the retention rate after 100 cycles was 66.3%, indicating the good cycle stability.

Keywords

Vanadium Sulfide, Graphene, Lithium-Sulfur Battery Cathodes

Copyright © 2022 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

随着科技水平发展进步, 能源短缺现象越发严重。将天然气、石油、煤炭等不可再生资源作为主要供能来源的传统供能方式, 已无法满足社会发展需求。新能源和高效储能技术应运而生, 锂电储能作为一种电化学储能方式, 具有制备工艺简单、生产技术成熟、储能效率高等优点, 已被广泛应用于便携式电子设备、航空航天工业、大型电网设施等领域, 具有广阔的应用前景。锂硫电池是一种以单质硫(S₈)为正极、金属锂为负极的锂电池, 具有极高的理论比容量(1675 mAh·g⁻¹)和单体能量密度(2600 Wh·kg⁻¹) [1], 远远高出商业化锂离子电池。然而, 锂硫电池的产业化仍未能达到预期, 主要受到以下因素制约: 1) 正极 S₈ 及其放电产物电导率低, 影响反应过程中的电子输运, 导致电池容量低; 2) 放电中间产物多硫化锂可溶于有机电解液, 并在正负极间转移, 形成“穿梭效应”, 使活性物质大量损失; 3) S₈ 和放电产物的密度差大, 反应过程中体积变化剧烈, 影响电池循环稳定性和安全性。

为缓解以上问题, 研究者通常采用导电性强、对多硫化锂具有吸附效果的硫载体材料, 或加入特殊性质的中间插层。碳材料具有电导率高、结构可控、比表面积大、价格低廉等特点, 是一种理想的硫载体材料。碳纳米管[2]、石墨烯[3]、多孔碳[1]、空心碳[4]等碳材料已被开发且用于锂硫电池正极材料中, 实现了良好的电化学性能。然而, 碳材料极性弱, 对极性多硫化锂的吸附能力有限, 需要提高碳掺入量或加入其它极性组分的方式来缓解多硫化锂的穿梭效应。为实现高负载量和高硫含量, 研究者将过渡金属硫化物(TMSs)作为锂硫电池正极材料中的极性组分, 来提供与多硫基团的强耦合作用, 提高能效[5]。研究表明 TMSs 具有对多硫化锂的高效吸附能力, 利于实现高性能锂硫电池的制备[6] [7] [8]。

在本文的研究工作中, 将四硫化钒(VS₄)作为锂硫电池正极材料中的极性组分, 与还原氧化石墨烯(rGO)复合作为 S₈ 的载体材料, 经熔体扩散法载硫后制备了自支撑式 VS₄/rGO@S₈-C 锂硫电池正极材料, 与自支撑式导电炭黑@S₈-C 正极材料(CB@S₈-C)进行对比。测试结果表明, VS₄/rGO 能够实现对 S₈ 颗粒的柔性包裹, 高效发挥 VS₄ 对 S₈ 的化学吸附效应, 基于 VS₄/rGO@S₈-C 正极的锂硫电池具有良好的电化学性能。

2. 实验部分

2.1. VS₄/rGO 的制备

氧化石墨烯(GO)以 Hammer 法为基础,经改进后制备得到[9]。将制得的 GO 溶液稀释至 0.5 mg·mL⁻¹,量取 150 mL,加入 0.48 g 偏钒酸钠(NaVO₃·2H₂O,分析纯 AR,成都市科隆化学品有限公司)、1 g 硫代乙酰胺(TAA,分析纯 AR,成都市科隆化学品有限公司)、0.24 g 氢氧化钠(NaOH,分析纯 AR,成都市科隆化学品有限公司),充分混合后置于 200 mL 水热釜中,密封后快速升温至 160℃,保温 24 h。反应结束后冷却至室温,经去离子水清洗 2 次后冻干,最终得到 VS₄/rGO 粉末。

2.2. 自支撑式 VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 的制备

取 0.5 g S₈ 和 0.06 g VS₄/rGO 粉末,充分研磨后置于坩埚中,于管式炉中进行熔体扩散法载硫,从常温以 5℃/min 的升温速率加热至 155℃并保温 2.5 h,结束后自然降至室温,获得 VS₄/rGO@S₈ 粉末。整个过程中,气流速度为 0.01 m³/min,气氛为氩气。将 VS₄/rGO@S₈ 粉末分散于 100 mL 酒精中,加入 0.04 g 的导电炭黑(CB),充分混合后超声处理 1 h,得到分散液 A。将分散液 A 逐滴加入到 0.5 mg·mL⁻¹、200 mL 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℃后,加入 800 μL 氨水和 200 μL 水合联氨作为还原剂,90℃恒温反应 2.5 h。反应结束后自然降温,经稀盐酸、酒精、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,得到自支撑式 VS₄/rGO@S₈-C 锂硫电池正极。对比样品 CB@S₈-C 的制备过程为:取 0.5 g S₈ 和 0.06 g CB 粉末,充分研磨后置于坩埚中,后续操作过程和试剂用量与 VS₄/rGO@S₈-C 的制备一致。

2.3. 材料表征方法

样品的形貌特征、元素组成、结合状态通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F)、X 射线衍射仪(XRD, DX2700B)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250xi)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-550℃,升温速率为 10℃·min⁻¹。

2.4. 电化学性能测试

将 VS₄/rGO@S₈-C 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。扣式电池的组装在氩气气氛保护下的手套箱中进行,负极为金属锂片,使用的锂硫电池电解液为 1.0 M 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶解于乙二醇二甲醚(DME)和二氧戊烷(DOL)混合溶剂中,DME 和 DOL 的体积比为 1:1,添加剂为 2.0% LiNO₃,电池组装时的液质比(Electrolyte/Sulfur, E/S)为 10 μL·mg⁻¹,使用的隔膜型号为 Clear2500。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. 形貌与表征

图 1(a)和图 1(b)为 VS₄/rGO 的 SEM 图像。颗粒状 VS₄ 在 rGO 片层上均匀生长,主要表现为两种形态:一种为片状材料堆积而成的球状颗粒;另一种为立方体状颗粒,放大视野内两种形态颗粒含量约为 1:1。图 1(c)和图 1(d)为 VS₄/rGO@S₈ 的 SEM 图像。经熔体扩散法载硫后,VS₄ 的两种形态消失,均表现

为球状颗粒, 借助 rGO 的柔性片层结构对 S₈ 颗粒进行外层包裹, 图 2(a)中 EDS-Mapping 图像也证实了这种包裹状态。

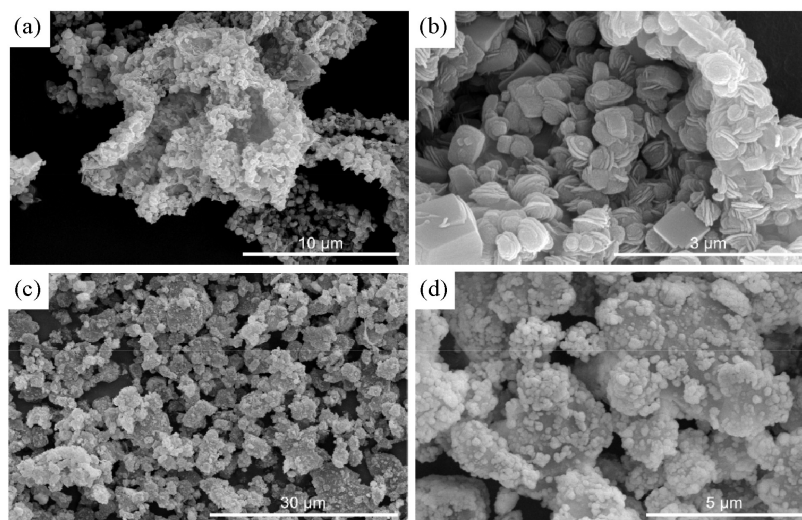


Figure 1. (a) & (b) SEM images of VS₄/rGO; (c) & (d) SEM images of VS₄/rGO@S₈
图 1. (a) & (b) VS₄/rGO 的 SEM 图像; (c) & (d) VS₄/rGO@S₈ 的 SEM 图像

图 2(b)为 VS₄/rGO 的 XRD 谱图, 特征峰符合单斜相 VS₄ (JCPDS No. 87-0603)。VS₄/rGO 的 EDS 谱图中能够明确观察到 V、S、O 三种元素的信号, 其中 O 元素来自 rGO 中未完全还原的含氧基团, V、S 的原子数比约为 1:4, 符合 VS₄ 中 V 和 S 元素化学计量比。

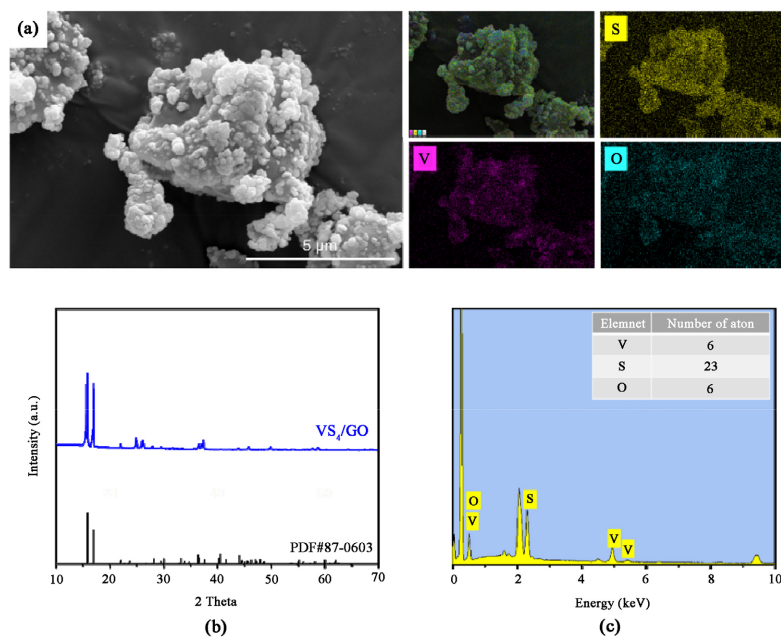


Figure 2. (a) EDS-Mapping (S, V, O) of VS₄/rGO@S₈; (b) XRD pattern of VS₄/rGO; (c) EDS (V, S, O) of VS₄/rGO
图 2. (a) VS₄/rGO 中 V, O, S 元素面扫描图像; (b) VS₄/rGO 的 XRD 谱图; (c) VS₄/rGO 的 EDS 谱图

图 3 为 VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 的 TG 谱图, 用以测试说明两种正极材料中的硫含量。其中, VS₄/rGO@S₈-C 正极中的硫含量为 73.9 wt%, CB@S₈-C 正极中的硫含量为 71.1 wt%, 与实验设计的硫含量基本一致。

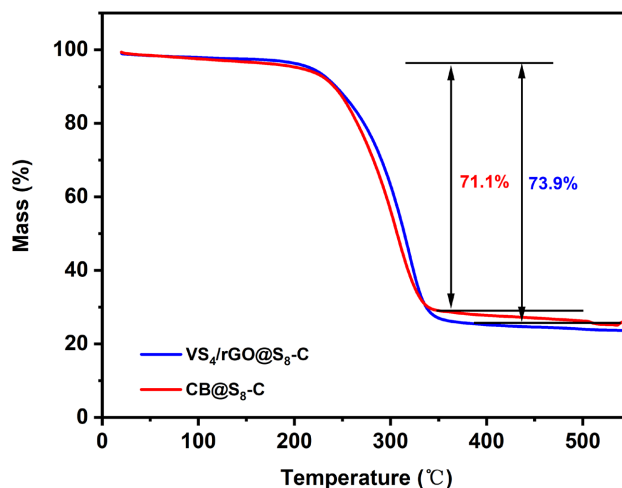


Figure 3. TG curves of VS₄/rGO@S₈-C and CB@S₈-C
图 3. VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 的 TG 谱图

图 4 为 VS₄/rGO 的 XPS 全谱和 C 1s、S 2p、和 V 2p 的高分辨谱。图 4(a)所示的全谱中, 165.04 eV、229.18 eV、284.8 eV、530.69 eV、631.68 eV 分别对应 S 2p、S 2s、C 1s、O 1s 和 V 2s 的峰, 518.64 eV 和 525.64 eV 属于为 V 2p, 表明 VS₄ 与 rGO 的良好结合。在 C 1s 高分辨谱(图 4(b))中, 284.8 eV 处的峰代表 C-C 键的生成, 是 rGO 中广泛存在的单键; 285.7 eV 和 288.8 eV 处的峰分别对应 C-O 键和 C=O 的生成, 表示材料中存在含氧基团[10], 分析是由于 rGO 的缺陷位置和终端处存在含氧少量官能团未被充分还原。在 S 2p 高分辨谱(图 4(c))中, 163.09 eV 和 165.02 eV 处明显的双峰(S 2p_{1/2} 和 S 2p_{3/2})表示 VS₄/rGO 中 C-S 键的生成[11], 168.89 eV 处对应 S-O 键的生成, 164.05 eV 处的峰属于 S 2p_{1/2}, 表明 VS₄/G 中 S₂²⁻ 的存在[12]。在 V 2p 高分辨谱(图 4(d))中, 在 517.2 eV、524.25 eV、515.69 eV 处出现明显的三个峰, 前两处峰归属于 V⁴⁺ 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}, 515.69 eV 处峰归属于 V³⁺ 2p_{3/2}, 即在水热过程中部分的钒还原为 V³⁺ [13]。

3.2. 电化学性能测试

图 5(a)为 VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 正极的首圈 CV 曲线, 扫速为 0.1 mV·s⁻¹。VS₄/rGO@S₈-C 正极在放电过程中存在两个还原峰, 位于 2.35 V 和 2.0 V 处, 2.35 V 还原峰处发生 S₈ 分子开环、与 Li⁺ 初步结合成长链多硫化锂的反应, 2.0 V 还原峰处发生长链多硫化锂与 Li⁺ 结合生成硫化锂的过程; 充电过程中 2.32 V 和 2.43 V 处存在两个氧化峰, 分别对应硫化锂向短链多硫化锂转化、短链多硫化锂逐步氧化成 S₈ 的过程。对比样品 CB@S₈-C 正极的 CV 曲线在放电过程中同样表现出两个还原峰, 对应的电位更低, 说明 CB@S₈-C 正极内部极化大; 充电过程主要存在一个氧化峰, 峰形宽。图 5(b)为 VS₄/rGO@S₈-C 正极前三圈 CV 曲线, 扫速为 0.1 mV·s⁻¹。经过三次充放电循环, VS₄/rGO@S₈-C 正极的 CV 曲线的峰位和形状完全一致, 表明该正极具有优异的循环稳定性。图 5(c)展示了 VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 正极的倍率性能。首先以 0.05 C (1 C = 1675 mA·g⁻¹) 的电流密度对两种电极进行活化 1 圈, 随后依次采用 0.1 C、0.3 C、0.5 C 和 1 C 的电流密度进行 10 次充放电, 最终将电流密度恢复至 0.3 C 和 0.1 C, 观察电极放电容量的变化情况。VS₄/rGO@S₈-C 正极在 0.1 C、0.3 C、0.5 C 和 1 C 时的放电比容量分别为 1155 mAh·g⁻¹、

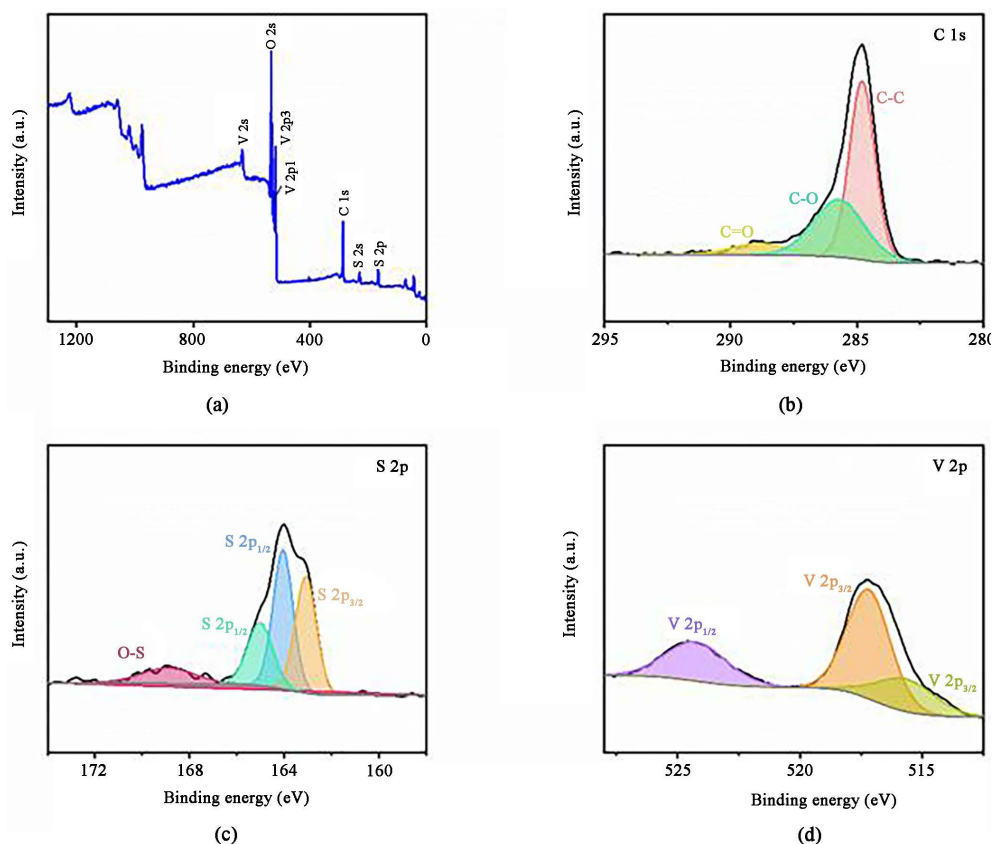


Figure 4. (a) XPS spectra of VS_4/rGO ; XPS binding energy spectra of (b) C, (c) S and (d) V
图 4. (a) VS_4/rGO 的 XPS 全谱分析; VS_4/rGO 中 (b) C, (c) S 和 (d) V 的高分辨谱图

$858.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $540.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $282.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 电流密度恢复至 0.3 C 和 0.1 C 后, 容量恢复为 $845.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $952.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率性能良好。而对比样 $\text{CB}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极在低倍率 0.1 C 、 0.3 C 下容量与 $\text{VS}_4/\text{rGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极差值超过 $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 0.5 C 时容量大幅下降, 仅为 $134 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 1 C 时的放电容量仅为 $37.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 内部极化过大造成电池无法正常放电。

图 5(d) 为 $\text{VS}_4/\text{rGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极在不同电流密度下的恒流充放电曲线。在各电流密度下基本呈现两个放电平台, 与 CV 曲线中的两个还原峰对应。其中, 0.05 C 和 0.1 C 时的充放电曲线的两个放电平台长度比为 $1:3$, 说明多步还原反应顺利进行; 当电流密度增加至 0.3 C 时, 两个放电平台对应的电位下降, 电池内部极化增大。 0.5 C 时, $\text{VS}_4/\text{rGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极的 GCD 曲线平台特征减弱, 低电压平台低于 1.85 V , 当电流密度增大至 1 C 时电池在设定电压范围内无法正常放电, 短链多硫化锂向硫化锂的转化无法正常进行。

图 5(e) 为 $\text{VS}_4/\text{rGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 和 $\text{CB}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极的 EIS 谱图, 图 5(f) 为对两种正极的交流阻抗谱进行拟合时采用的模拟电路, $\text{VS}_4/\text{RGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极采用 Fitting model 1 进行拟合, $\text{CB}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极采用 Fitting model 2 进行拟合。 $\text{VS}_4/\text{rGO}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极的 EIS 谱图中, 曲线分为两部分: 低频区的斜线和高频区的半圆。低频区的斜线为 Warburg 阻抗, 代表离子扩散; 高频区半圆的弦长值为电荷转移电阻 (R_{ct})。 $\text{CB}@\text{S}_8\text{-C}$ 正极的 EIS 谱图中, 曲线分为三部分: 低频区的斜线、中频区的半圆和高频区的半圆。其中多出的中频区半圆代表了多出的反应界面, 与材料内部分散程度和结构设计有关。研究发现, R_{ct} 是影响电池容量的关键因素, 它的值通常随循环次数增加而增大。这是由于放电过程终产物硫化锂的沉积和不完全转化导致正极

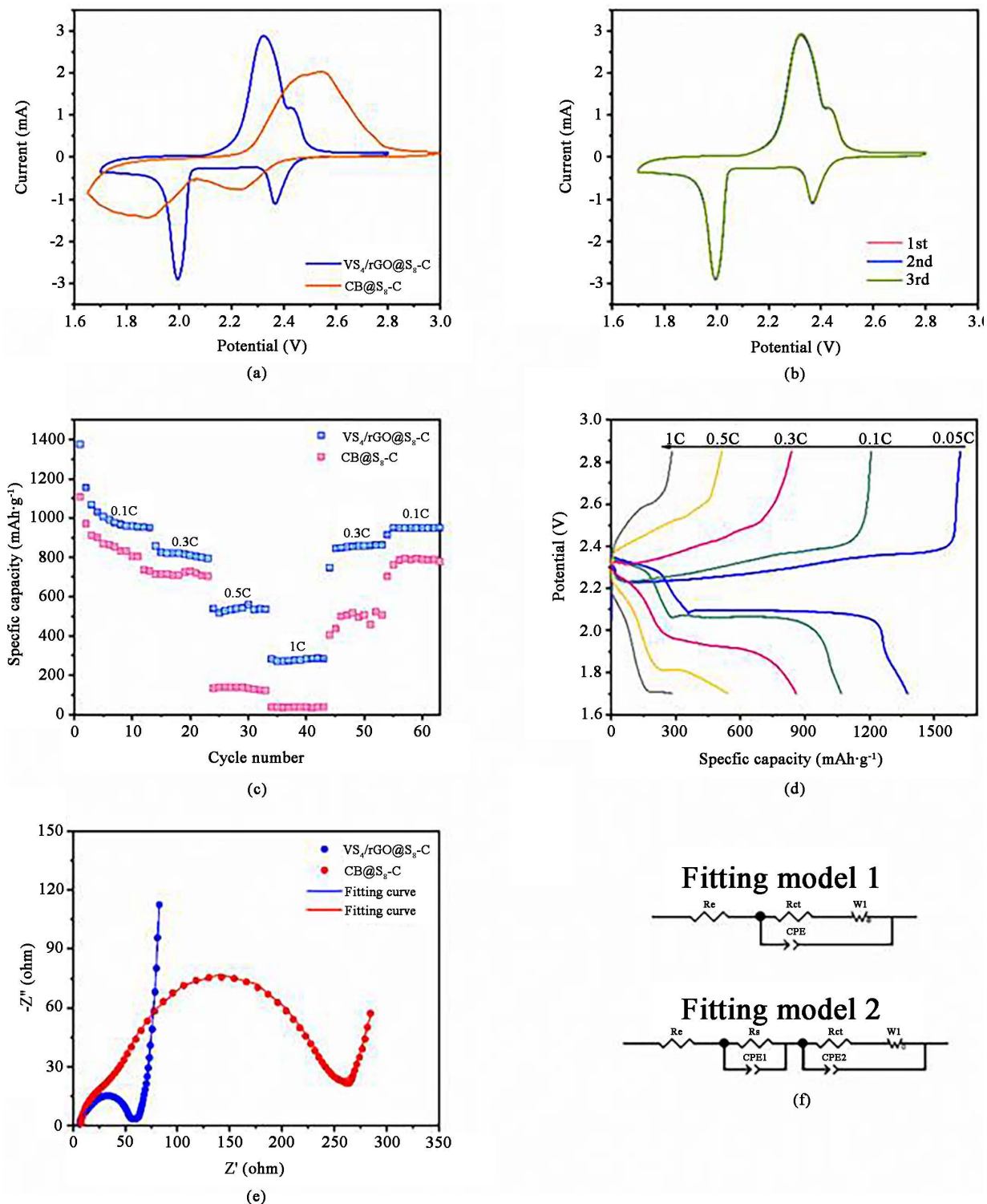


Figure 5. (a) The initial CV curves of VS₄/rGO@S₈-C and CB@S₈-C cathodes; (b) The first three CV curves of VS₄/rGO@S₈-C cathode; (c) The rate performance of VS₄/rGO@S₈-C and CB@S₈-C cathodes; (d) GCD profiles of VS₄/rGO@S₈-C cathode at different current densities; (e) & (f) EIS curves of VS₄/rGO@S₈-C and CB@S₈-C cathodes and the fitting models

图 5. (a) VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 正极的首圈 CV 曲线; (b) VS₄/rGO@S₈-C 正极的前三圈 CV 曲线; (c) VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 正极的倍率性能; (d) 不同电流密度下 VS₄/rGO@S₈-C 正极的 GCD 曲线; (e) & (f) VS₄/rGO@S₈-C 正极的 EIS 谱图及模拟电路图

表面形成绝缘的团聚块体, 正极表面导电面积减小, 离子向正极内部运输受到阻碍, 转移动力学缓慢, 最终容量衰减[14]。因此, 进行首次放电前的 R_{ct} 值是评估正极材料电化学反应动力学的重要参数。VS₄/rGO@S₈-C 正极和 CB@S₈-C 的 R_{ct} 值分别为 51.22 Ω 和 202 Ω , 说明 VS₄/rGO@S₈-C 正极能够实现快速的电荷转移, 利于改善反应动力学, 整体导电性良好。

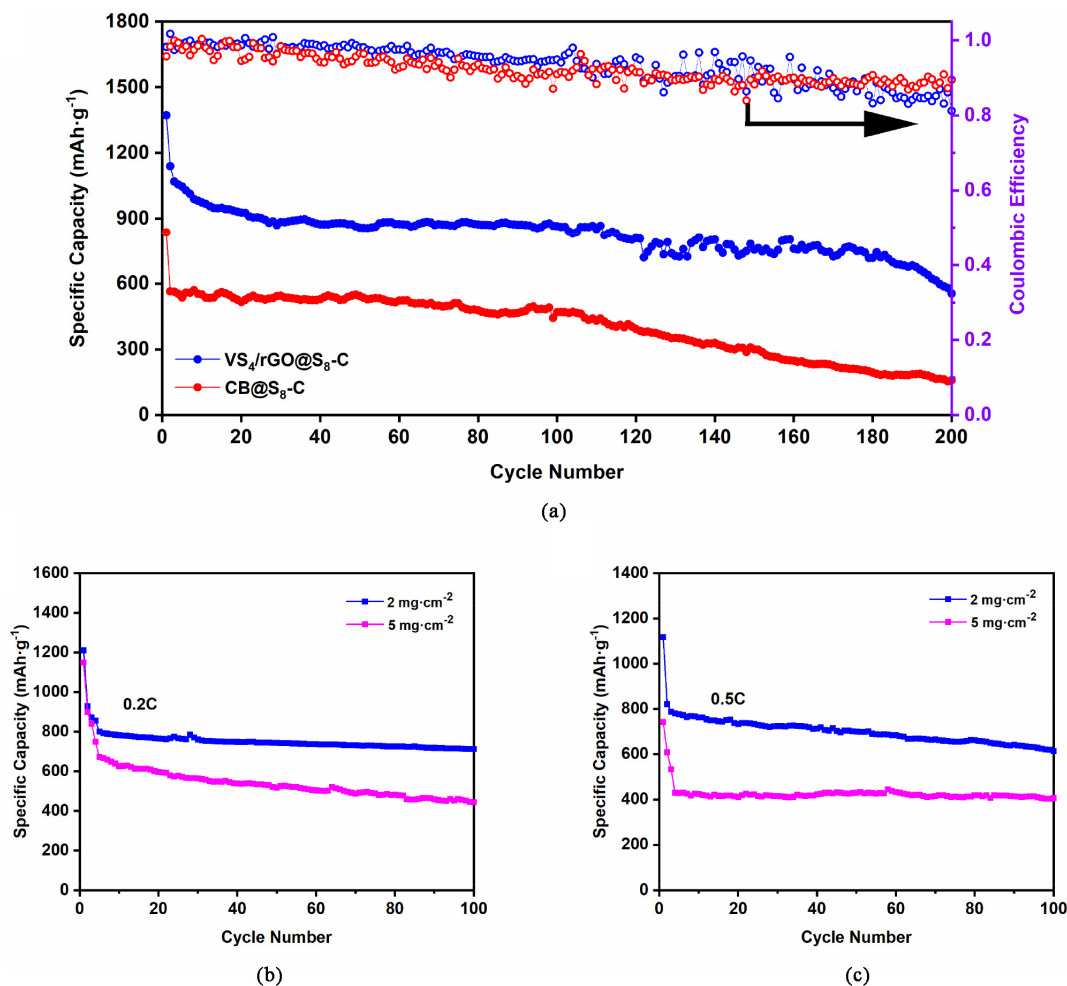


Figure 6. (a) The cycling performance of VS₄/rGO@S₈-C and CB@S₈-C at 0.2 C; (b) The cycling performance of VS₄/rGO@S₈-C with different sulfur loading of 2 mg·cm⁻² and 5 mg·cm⁻² at 0.2 C; (c) The cycling performance of VS₄/rGO@S₈-C with different sulfur loading of 2 mg·cm⁻² and 5 mg·cm⁻² at 0.5 C

图 6. (a) VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 在 0.2 C 下的循环性能; (b) 不同硫负载量的 VS₄/rGO@S₈-C 在 0.2 C 下的循环性能; (c) 不同硫负载量的 VS₄/rGO@S₈-C 在 0.5 C 下的循环性能

图 6(a) 为 VS₄/rGO@S₈-C 和 CB@S₈-C 正极在 0.2 C 下的循环性能, 硫负载量均为 2 mg·cm⁻²。首圈均采用 0.1 C 对电池进行活化, 此时 VS₄/rGO@S₈-C 的放电比容量为 1372.0 mAh·g⁻¹。将电流密度提升至 0.2 C 后, VS₄/rGO@S₈-C 的首圈放电比容量为 1139.2 mAh·g⁻¹, 循环 100 圈后的容量保持率为 75.6%, 每圈的衰减率为 0.2%, 库伦效率稳定超过 94%。继续循环 100 圈后, VS₄/rGO@S₈-C 的放电比容量衰减至 555.3 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 48.7%, 库伦效率明显波动。VS₄/rGO@S₈-C 正极在前 100 圈循环中表现出良好的稳定性, 在 100 圈至 200 圈这一循环区间, 放电比容量衰减了 35.5%, 库伦效率下降至 80% 左右, 这一现象表明在较短的循环过程中, VS₄/rGO@S₈-C 能够稳定循环, VS₄ 可以充分发挥吸附作用, 有效缓解

多硫化锂的穿梭效应;而在长期循环状态下, $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 的容量和库伦效率均有较大程度的下降。据分析,随着充放电反应进行,固态 S_8 生成可溶性多硫化锂,之后在载体材料 VS_4/rGO 表面生成固态的硫化锂,这一过程为固-液-固多相转变。随着循环进行, VS_4/rGO 对 S_8 的包裹状态出现松动,短期循环内活性物质能够与载体材料接触,并在其表面进行氧化还原。但长期循环后,活性物质逐渐减少, VS_4/rGO 对 S_8 的包裹失效,不充分的接触导致多硫化锂的穿梭效应加剧,容量衰减快。 $\text{CB}@S_8\text{-C}$ 正极在 0.1 C 活化时放电比容量为 $836.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,远小于 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极。当电流密度提高为 0.2 C 后首圈容量为 $565.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 200 圈后的放电容量为 $159.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 28.2%。这一对比结果表明 VS_4/rGO 的复合结构能够有效提升锂硫电池的电化学性能。

为进一步评估 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 的实际应用前景,制备了面负载量分别为 $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极材料,并对基于两种负载量正极的锂硫电池进行不同电流密度下的循环性能测试。0.1 C 激活后,低负载量 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 在 0.2 C 时首圈放电比容量为 $929.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 圈后容量保持率为 76.6%;高负载量 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极在 0.2 C 时首圈放电比容量为 $898.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 100 圈后的容量保持率为 50.7%,循环稳定性良好。当以更高的电流密度(0.5 C)进行循环时,低负载量 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 的循环容量变化情况与 0.2 C 时接近,循环 100 圈后放电容量为 $611.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持率为 74.4%;高负载量 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极以 0.5 C 的电流密度循环时首圈放电比容量为 $609.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环初期容量衰减迅速,自第四圈后趋于稳定,分析是由于电极厚度增大,电流变化幅度提高,材料内部极化加剧,导致前期容量快速衰减,而经过多次充放电后材料结构轻微重排,后续循环趋于稳定。0.5 C 循环 100 圈后,高负载的 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 放电比容量为 $406.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 66.3%。综上,在不同面负载量情况下, $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极均能保持良好的循环性能,具有广阔的实际应用前景。

4. 结论

为了提高锂硫电池正极活性物质利用率,缓解多硫化锂的穿梭效应,提升电池电化学性能,本文设计了一种以 VS_4 作为高效吸附组分的自支撑式锂硫电池电极结构。采用水热法使 VS_4 颗粒在 GO 片层上生长,颗粒状 VS_4 呈现为两种形态,分别为球状卫星型颗粒和立方体颗粒,与 rGO 共同形成柔性片层特殊结构,实现了对 S_8 颗粒的充分接触和良好包裹,发挥了 VS_4 在反应过程中对多硫化锂的抑制作用。 $\text{VS}_4/\text{rGO}@S_8\text{-C}$ 正极具有很高的硫含量(73.9 wt%),基于此正极的锂硫电池具有良好的电化学性能:在 0.2 C 循环 100 圈后的容量保持率超过 70%。即使在高负载量($5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)和高电流密度(0.5 C)下仍表现出良好的循环稳定性。

致 谢

本文作者感谢国家自然科学基金项目 52072250 支持。

参考文献

- [1] Ji, X., Lee, K.T. and Nazar, L.F. (2009) A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium-Sulphur Batteries. *Nature Materials*, **8**, 500-506. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>
- [2] Xu, Y.W., Zhang, B.H., Li, G.R., Liu, S. and Gao, X.P. (2020) Covalently Bonded Sulfur Anchored with Thiol-Modified Carbon Nanotube as a Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Acs Applied Energy Materials*, **3**, 487-494. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01761>
- [3] Wadekar, P.H., Ghosh, A., Khose, R.V., Pethsangave, D.A., Mitra, S. and Some, S. (2020) A Novel Chemical Reduction/Co-Precipitation Method to Prepare Sulfur Functionalized Reduced Graphene Oxide for Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochimica Acta*, **344**, Article No. 136147. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136147>
- [4] Zhu, W.L., Lei, D., Li, Y.P., Zhang, F.X. and Guo, J.L. (2020) Hierarchical, Nitrogenous Hollow Carbon Spheres Filled with Porous Carbon Nanosheets for Use as Efficient Sulfur Hosts for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, **836**, Article No. 155295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155295>
- [5] Zhou, G., Tian, H., Jin, Y., Tao, X., Liu, B., Zhang, R., Seh, Z. W., Zhuo, D., Liu, Y., Sun, J., Zhao, J., Zu, C., Wu, D. S., Zhang, Q. and Cui, Y. (2017) Catalytic oxidation of Li_2S on the surface of metal sulfides for Li-S batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **114**, 840-845. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615837114>
- [6] Yuan, Z., Peng, H.J., Hou, T.Z., Huang, J.Q., Chen, C.M., Wang, D.W., Cheng, X.B., Wei, F. and Zhang, Q. (2016) Powering Lithium-Sulfur Battery Performance by Propelling Polysulfide Redox at Sulfiphilic Hosts. *Nano Letters*, **16**, 519-527. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04166>
- [7] Ye, C., Zhang, L., Guo, C., Li, D., Vasileff, A., Wang, H. and Qiao, S.-Z. (2017) A 3D Hybrid of Chemically Coupled Nickel Sulfide and Hollow Carbon Spheres for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article No. 1702524. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702524>
- [8] Yan, Y., Chen, Y., Wang, Z., Qin, C., Bakenov, Z. and Zhao, Y. (2021) Flower-Like Ni_3S_2 Hollow Microspheres as Superior Sulfur Hosts for Lithium-Sulfur Batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, **326**, Article No. 111355. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111355>
- [9] Liu, J.P., Li, Z., Jia, B.B., Zhu, J.C., Zhu, W.L., Li, J.P., Pan, H., Zheng, B.W., Chen, L.Y., Pezzotti, G. and Zhu, J.L. (2020) A Freestanding Hierarchically Structured Cathode Enables High Sulfur Loading and Energy Density of Flexible Li-S Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 6303-6310. <https://doi.org/10.1039/C9TA14240A>
- [10] Li, Y., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Hong, G. and Dai, H. (2011) MoS_2 Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 7296-7299. <https://doi.org/10.1021/ja201269b>
- [11] Zeng, S.-Z., Yao, Y., Zeng, X., He, Q., Zheng, X., Chen, S., Tu, W. and Zou, J. (2017) A Composite of Hollow Carbon Nanospheres and Sulfur-Rich Polymers for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **357**, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.092>
- [12] Wang, Y.R., Liu, Z.T., Wang, C.X., Yi, X., Chen, R.P., Ma, L.B., Hu, Y., Zhu, G.Y., Chen, T., Tie, Z.X., Ma, J., Liu, J. and Jin, Z. (2018) Highly Branched VS_4 Nanodendrites with 1D Atomic-Chain Structure as a Promising Cathode Material for Long-Cycling Magnesium Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article No. 1802563. <https://doi.org/10.1002/adma.201802563>
- [13] Qin, H.G., Yang, Z.H., Chen, L.L., Chen, X. and Wang, L.M. (2018) A High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Ion Battery Based on the $\text{VS}_4@\text{rGO}$ Nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 23757-23765. <https://doi.org/10.1039/C8TA08133F>
- [14] Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J. and Liu, Y. (2013) Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading. *Journal of the Electrochemical Society*, **160**, A553-A558. <https://doi.org/10.1149/2.026304jes>