

FeS_x Modification of VS₄/RGO Cathode for Improved Lithium Storage Performance

Lili Wang, Weilun Chen, Wuxing Zhang

School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei
Email: zhangwx@hust.edu.cn

Received: May 12th, 2018; accepted: May 26th, 2018; published: Jun. 7th, 2018

Abstract

VS₄ cathode with discharge plateau close to 2.0 V presented the unsatisfactory performance in lithium ion batteries, which was mainly ascribed to the dissolution of the polysulfide in ether based electrolyte. Therefore, we prepared the FeS_x-coated VS₄/RGO composites via solution method. When used as cathode, FeS_x-VS₄/RGO exhibited enhanced electrochemical properties than the pristine VS₄/RGO. After 100 cycles, it could deliver a capacity of 456 mAh·g⁻¹ at the current density of 100 mA·g⁻¹, and at 1.0 A·g⁻¹, a capacity of 372 mAh·g⁻¹ was maintained. The mechanism analysis demonstrates that FeS_x can chemically absorb the polysulfides and suppress the dissolution and shuttle of polysulfides to alleviate the self-discharge behavior of VS₄. Besides, FeS_x can facilitate the Li migration to improve the reaction kinetics. Hence, the lithium storage performance of VS₄/RGO cathode was significantly improved.

Keywords

Lithium Ion Batteries, VS₄, Polysulfide, FeS_x

FeS_x 包覆 VS₄/RGO 的合成及储锂性能研究

王梨梨, 陈伟伦, 张五星

华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: zhangwx@hust.edu.cn

收稿日期: 2018年5月12日; 录用日期: 2018年5月26日; 发布日期: 2018年6月7日

摘要

VS₄的放电电压大约在2.0 V, 用作锂离子电池正极材料其电化学稳定性较差, 主要原因在于多硫离子在

醚类电解液中的溶解。因此, 本论文采用溶液法制备了 FeS_x 包覆 VS_4/RGO 复合材料作为锂离子电池正极材料。研究表明, 所得到的 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 复合正极材料在醚类电解液中的循环性能和倍率性能均得到明显改善。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环100圈后仍具有 $456 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率下, 比容量可达 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。进一步分析表明, FeS_x 包覆层能够化学吸附多硫离子, 抑制多硫离子在醚类电解液中的溶解和穿梭, 进而降低其自放电效应。而且, FeS_x 包覆层能够促进锂离子的迁移, 提高电化学反应的动力学过程, 进而改善 VS_4/RGO 正极材料在醚类电解液中的储锂性能。

关键词

锂离子电池, 四硫化钒, 多硫离子, FeS_x

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着人们对高比能锂离子电池的需求持续增长, 开发高容量、长寿命的新型电极材料成为科研工作者的研究热点。过渡金属硫化物具有原料丰富、成本低、理论比容量高等特点, 是一种极具潜力的新型电极材料[1] [2] [3]。在脱嵌锂过程中, 大多数金属硫化物表现出具有锂-硫机制的电化学行为[4]。四硫化钒(VS_4), 作为过渡金属硫化物中的一员, 因其高的理论比容量($1197 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、高的硫含量以及独特的一维链状结构, 表现出潜在的储锂性能[5]。 VS_4 在第一圈放电后生成金属钒和硫化锂, 随后的电化学反应为 Li/VS_4 和 Li/S 两个反应[6]。因此, VS_4 在脱嵌锂过程中, 会发生多硫离子的溶解和穿梭效应, 与锂硫电池中存在的问题相似。

在锂硫电池中, 通常采用物理吸附、化学固硫和催化等方法来抑制多硫离子的溶解和穿梭[7]-[12]。最近, Cui [13]等人研究了一系列的金属硫化物作为活化剂来催化 Li_2S 氧化。他们发现, Li_2S 的分解势垒取决于锂离子与金属硫化物中硫离子的作用力。Zhang [14]等人也报道了 FeS_2 能够化学固定多硫离子, 减少活性材料的损失, 从而改善锂硫电池的循环性。基于此, 我们认为, 可以采用金属硫化物改性方法来解决 VS_4 充放电过程中多硫离子的溶解问题。目前四硫化钒的研究主要集中在负极材料上[15] [16] [17] [18], 但其放电电压接近于 2.0 V , 如此高的电压和高的理论比容量使其成为一种潜在的正极材料, 如锂硫电池中单质硫一样。

将 VS_4/RGO 复合物用作正极材料进行电化学性能测试, 但所得到的结果并不理想, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环100圈, 比容量只有 $289 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。为了改善该电极材料的循环稳定性, 本文采用金属硫化物包覆的方法, 制备了 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 复合材料, 对其结构进行了表征和分析, 将此复合材料用作正极, 获得了优异的电化学性能。此外, 还探讨了 FeS_x 包覆对 VS_4/RGO 正极材料在醚类电解液中储锂机理。

2. 实验

2.1. 试剂

钒酸钠(Na_3VO_4 , 分析纯), 硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 分析纯), 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 氧化石墨烯水溶液(GO, 浓度: $2 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), 去离子水(H_2O), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯)。

2.2. 材料制备

2.2.1. VS₄/RGO 复合材料的制备

取 3 mmol 钒酸钠(Na₃VO₄)和 15 mmol 硫代乙酰胺(CH₃CSNH₂)加入至 40 ml 氧化石墨烯水溶液中, 室温下搅拌至完全溶解。然后将上述溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯反应釜中, 于 140℃ 下水热反应 24 h。反应结束后, 待温度降至室温, 将反应得到的沉淀产物用去离子水和无水乙醇分别离心洗涤三遍, 最后在真空干燥箱中 60℃ 下干燥 12 h。

2.2.2. FeS_x-VS₄/RGO 复合材料的制备

取 110 mg VS₄/RGO 加入到去离子水和无水乙醇的混合溶剂中(体积比为 1:1), 超声分散, 得到均匀的分散液, 记为 A 溶液; 再配制 50 ml、5 mmol·L⁻¹ 的 FeSO₄ 溶液, 记为 B 溶液; 然后将 B 溶液倒入 A 溶液中, 搅拌, 过滤, 在 80℃ 下干燥处理。最后将所得到的产物在氩气氛条件下 300℃ 进行热处理 2 h, 再将热处理后的产物用去离子水和无水乙醇洗涤, 于 80℃ 下干燥, 得到 FeS_x-VS₄/RGO 复合材料。

2.3. 表征方法

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪(加载电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, Cu K α , λ 为 1.5406 Å, 扫描速度为 4°/min)来分析材料的物相、纯度及晶体结构。采用 Sirion 200 型的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 JEOL JEM-2100F 的透射电子显微镜(TEM)来观察材料的微观形貌、内部结构。采用 LabRAMHR800 型共焦激光拉曼(Raman)光谱仪来分析材料的结构及官能团的状态。采用 Axis Ultra Dld-600W 的 X 射线光电子能谱(XPS)仪来测定样品中各元素的成键情况。

2.4. 电池制作及电化学测试

将活性物质、导电添加剂(Super P)和粘结剂(聚偏二氟乙烯 PVDF)按质量比为 80:10:10 称取, 于玛瑙研钵中充分研磨混合均匀, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂。将研磨得到的浆料涂覆在铝箔上, 在 60℃ 真空干燥箱中干燥 12 h。待电极片烘干后, 用切片机切成直径为 8 mm 的圆片, 活性物质的载量约为 1.3 mg·cm⁻²。在氩气手套箱中, 以 VS₄/RGO 或 FeS_x-VS₄/RGO 电极片为正极, 金属锂片为负极, Celgard 2400 为隔膜, 电解液为 1 mol·L⁻¹ 的 LiTFSI/DME + DOL(体积比为 1:1) + 2 wt% LiNO₃, 组装 2032 型扣式电池。

电池的充放电测试在蓝电测试系统上完成, 采用恒流充放电的形式, 电压范围为 1.0~3.0 V (vs. Li/Li⁺), 电流密度为 100 mA·g⁻¹。采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站来得到循环伏安曲线和交流阻抗谱。所有测试都在室温下进行的恒温测试。

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

图 1(a)为所制备材料的 XRD 图。从图中可以看到, 前驱体 VS₄/RGO 所有衍射峰都能够与其标准卡片(JCPDS No. 72-1294)相匹配。在 $2\theta = 15.8^\circ$ 和 17° 处的两个衍射峰分别对应单斜相 VS₄ 的(110)和(020)晶面, 未见其他杂质峰, 表明合成了纯相 VS₄。FeS_x 包覆后各衍射峰与 VS₄/RGO 基本上一致, 说明 FeS_x 可能是以无定型形态存在。图 1(b)为 VS₄/RGO 和 FeS_x-VS₄/RGO 的拉曼光谱图, 所有拉曼信号都能与 RRUFF 数据库(R070737)相对应[19], 其中, 位于 198 和 272 cm⁻¹ 的振动峰分别是 V-S 的伸缩振动和弯曲振动[20]。对于 FeS_x-VS₄/RGO 材料, 除了存在 VS₄/RGO 的拉曼振动峰外, 出现在 218、285 和 344 cm⁻¹ 位置的拉曼峰来自于 FeS_x 的拉曼信号[21] [22]。因此, 通过热处理后可以实现 FeS_x 包覆在 VS₄/RGO 材料表面。此外, 位于 1356 和 1582 cm⁻¹ 的 D 峰和 G 峰说明了 RGO 的存在(图 1(b)中内置图)。

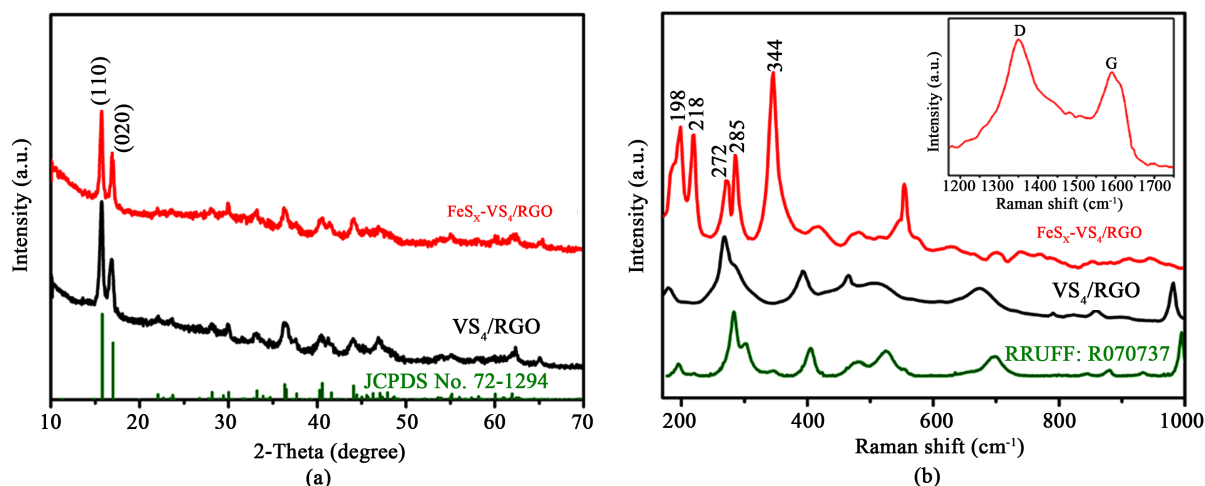


Figure 1. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of the VS_4/RGO and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$

图 1. VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的 XRD 图(a)和拉曼光谱图(b)

为进一步研究 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 中各元素化学结合键的情况,对 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 两种材料进行了 XPS 测试。图 2(a)为两者的 XPS 全谱图。可以看到, VS_4/RGO 中主要元素为 C、V、S; 而 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 中除元素 C、V、S 外,还存在元素 Fe。图 2(b)为 Fe 2p 的 XPS 图谱,通过分峰软件拟合,得到了 711.7 eV、716.4 eV、724.9 eV 和 730.7 eV 的四个峰。其中,711.7 eV 和 724.9 eV 的两个峰分别为 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2},这说明, $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 中存在 Fe-S 键;而位于 716.4 eV 和 730.7 eV 的两个峰则是 Fe 的两个卫星峰[23]。XPS 的测试结果进一步说明了经过 300℃ 热处理后能够实现 FeS_x 的包覆。

3.2. 形貌分析

图 3 是 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 两种材料的 SEM 和 TEM 照片。其中图 3(a)是 VS_4/RGO 的 SEM 照片,从图中可以看到,四硫化钒生长在还原氧化石墨烯上,呈现不规则的棒状形貌,尺寸大约在 100~300 nm。石墨烯不仅充当四硫化钒成核和生长的基底,而且还能够增加材料的导电性。图 3(b)是其 TEM 照片,可以进一步看出,石墨烯粘附在四硫化钒的表面上,该结果与 SEM 相一致。内置图为高分辨电镜照片,由图可看到存在明显且清晰的晶格条纹,对应于单斜相 VS_4 的(110)晶面,其晶面间距为 0.56 nm。包覆后,在四硫化钒的表面上可以观察到无定型的 FeS_x 纳米颗粒,尺寸为 30~50 nm (图 3(c)和图 3(d))。图 4 为 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的元素分布图,可以观察到各元素均匀分布在材料中。

3.3. 电化学性能分析

图 5 分别为 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极材料的循环伏安(CV)曲线,扫速为 0.1 mV s^{-1} ,电压扫描范围为 1.0-3.0 V(vs. Li/Li^+)。图中 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 各出现了一对氧化还原峰且峰的位置基本相同。根据已报道的文献,首次嵌锂过程中,出现在 1.8 V 和 1.5 V 附近的还原峰属于锂离子嵌入到 VS_4 晶格中形成 $\text{Li}_{3+x}\text{VS}_4$ 和进一步还原为金属和硫化锂的过程[5] [6];而位于 2.4 V 附近的氧化峰则为 $\text{Li}_{3+x}\text{VS}_4$ 和 Li_2S 的脱锂过程[6]。第二圈扫描时,位于 1.8 V 的还原峰向正电压方向移动且峰变宽,这可能是由于结构的重组和成分的变化引起[18];而氧化峰的位移几乎没有发生变化。在前四圈活化之后, VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的电化学过程基本趋于稳定(图 5(a)和图 5(b)内置图),但相对于 VS_4/RGO 电极, $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极的 CV 曲线从第五圈开始,基本重合,这说明经 FeS_x 包覆后, VS_4/RGO 表现出较好的电化学可逆性,获得更为优异的电化学性能。

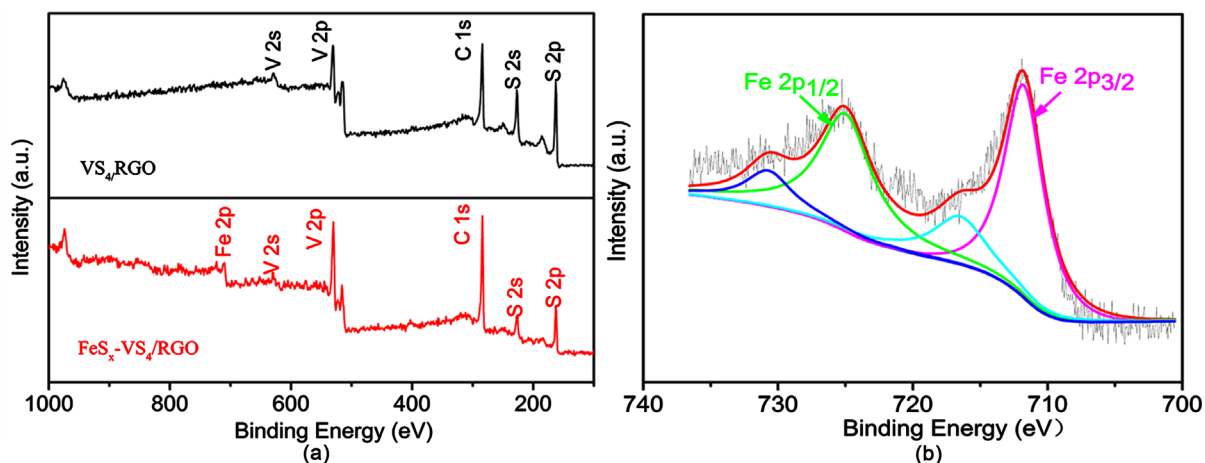


Figure 2. Survey XPS spectrum of VS_4/RGO and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ (a) and high-resolution XPS spectrum of Fe 2p (b)
图 2. VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的 XPS 谱图: (a) 为全谱; (b) 为 Fe 2p 峰

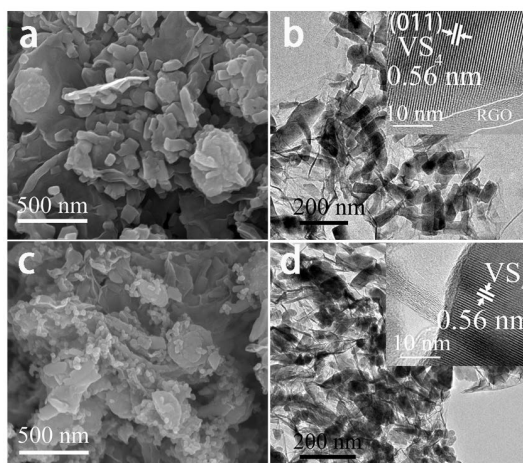


Figure 3. SEM images of (a) VS_4/RGO and (c) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$; TEM images of (b) VS_4/RGO and (d) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ (inset is the HRTEM images)

图 3. VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的 SEM 图片((a)和(c))以及 TEM 图片((b)和(d)) (内置为高分辨电镜图)

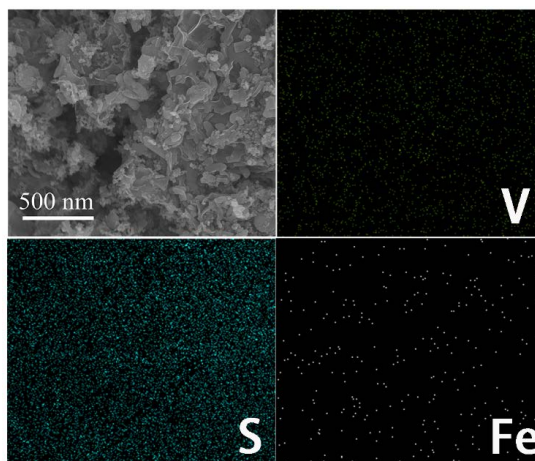


Figure 4. Elemental mapping of $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$

图 4. $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的元素分布图

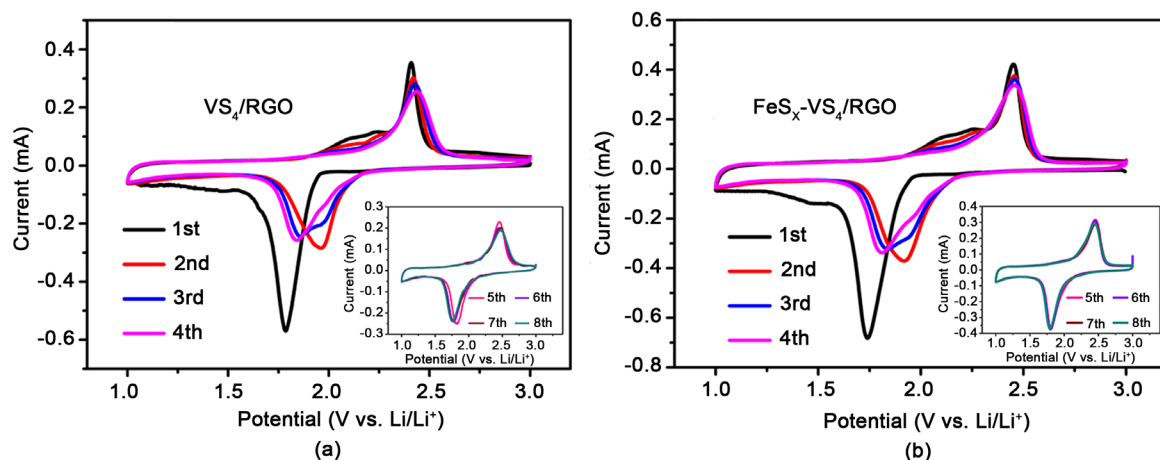


Figure 5. CV curves of the VS₄/RGO (a) and FeS_x-VS₄/RGO (b)

图 5. (a) VS₄/RGO 和 (b) FeS_x-VS₄/RGO 的循环伏安曲线

图 6 是 VS₄/RGO 和 FeS_x-VS₄/RGO 电极材料的充放电性能、循环性能和倍率性能。图 6(a)和图 6(b)分别为 VS₄/RGO 和 FeS_x-VS₄/RGO 电极材料的充放电曲线, 电流密度为 100 mA·g⁻¹, 电压窗口为 1.0-3.0 V(vs. Li/Li⁺)。两者都表现出明显的充电平台(~2.4 V)和放电平台(~1.9 V), 与图 5 中的 CV 曲线相吻合。对于 VS₄/RGO 电极, 首次放电与充电比容量分别为 832 mAh·g⁻¹ 和 582 mAh·g⁻¹, 其相应的库仑效率为 70%。100 圈之后, 可逆比容量降至 289 mAh·g⁻¹; 除此之外, 还可以观察到, 电压极化随着循环次数的增加逐渐变大。根据已报道的文献, VS₄ 在嵌锂过程中会发生转换反应生成硫化锂和金属钒[5] [6]。因此, VS₄/RGO 电极材料比容量的急剧衰减可能与多硫离子的溶解和穿梭有关, 此种现象在锂硫电池中是常见的。因此, 通过金属硫化物包覆来改善四硫化钒的电化学性能。对于 FeS_x-VS₄/RGO 电极, 首次放电比容量和充电比容量分别为 836 mAh·g⁻¹ 和 601 mAh·g⁻¹, 对应着 72%的首次库仑效率。100 圈后, 可逆比容量仍然保持有 456 mAh·g⁻¹, 高于 100 圈循环后 VS₄/RGO 电极的比容量(289 mAh·g⁻¹)。而且, 可以看到随着循环次数的增加, 电压极化变化较小。这主要是由于在包覆 FeS_x 后, VS₄/RGO 电极材料在充放电过程中多硫离子的溶解被抑制, 电极材料结构保持稳定。

图 6(c)是 VS₄/RGO 及 FeS_x-VS₄/RGO 在 100 mA·g⁻¹ 下的循环性能。从图中可以看出, FeS_x-VS₄/RGO 电极的循环稳定性要优于 VS₄/RGO 电极。100 圈后, VS₄/RGO 的比容量只有 289 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 35%; 而对于 FeS_x-VS₄/RGO 电极, 100 圈后, 比容量为 456 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 55%, 且从第三圈开始库仑效率基本保持在 99%以上。因此, FeS_x 包覆四硫化钒的循环稳定性得到了改善。

图 6(d)是 VS₄/RGO 及 FeS_x-VS₄/RGO 电极材料在不同电流密度下的倍率性能。包覆 FeS_x 后, FeS_x-VS₄/RGO 复合材料的倍率性能也有提升。在 0.1、0.5、1.0 A·g⁻¹ 的电流密度下, FeS_x-VS₄/RGO 的放电比容量分别为 803、449 和 372 mAh·g⁻¹, 当电流密度恢复到 0.1 A·g⁻¹ 时, 放电比容量仍能回到 510 mAh·g⁻¹。其倍率性能的改善主要归因于 FeS_x 可以传输锂离子, 使锂离子扩散速度加快。

以上的电化学测试数据表明, 经 FeS_x 包覆后, 四硫化钒的电化学性能得到了改善, 这可能是由于 FeS_x 对多硫离子的溶解起到抑制作用。四硫化钒由于电化学反应中存在锂硫电池的机理, 因此, 自放电问题是难以避免的。图 7 为 VS₄/RGO 及 FeS_x-VS₄/RGO 电极材料在第 1 圈、第 10 圈、第 11 圈和第 12 圈的充放电曲线。首先将两种电极材料组装的电池连续循环 10 圈后, 电池静置 7 天, 然后继续进行充放电测试, 观察静置前后比容量的变化, 再根据自放电率来比较两者的自放电行为。其中, 自放电率等于第 10 圈的比容量(静置前)减去第 11 圈的比容量(静置后), 再除以第 10 圈的比容量(静置前), 即为(Q_{10th}-Q_{11th}/Q_{10th}) [24]。根据计算, VS₄/RGO 的自放电率为 10.09%, FeS_x-VS₄/RGO 的自放电率为 7.97%。因此, FeS_x 包覆

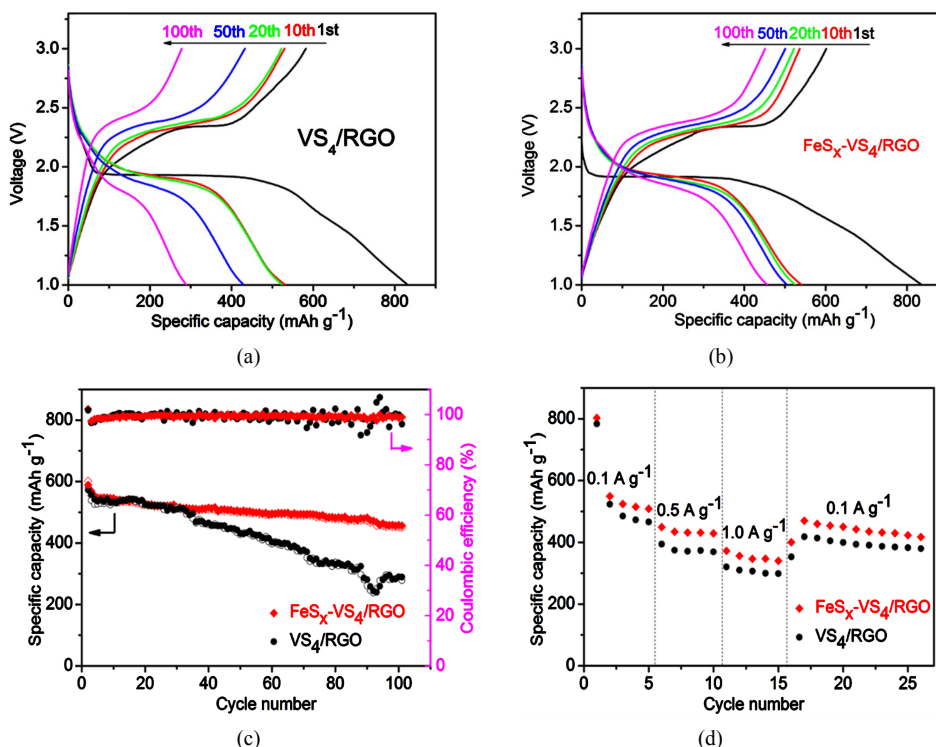


Figure 6. Charge/discharge profiles of (a) VS_4/RGO and (b) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$, (c) cycling performance and (d) rate capability of VS_4/RGO and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$

图 6. (a) VS_4/RGO 和 (b) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的充放电曲线; (c) 循环性能; (d) 倍率性能

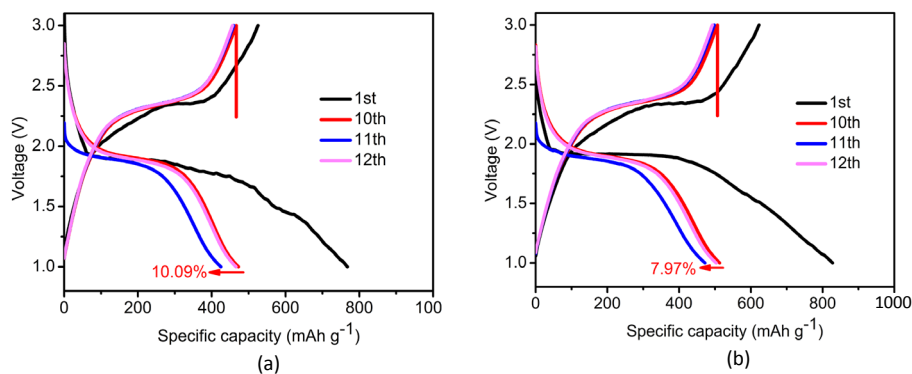


Figure 7. Voltage profiles of VS_4/RGO (a) and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ (b) resting for 7 days after 10 cycles

图 7. (a) VS_4/RGO 和 (b) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电池循环 10 圈后静置 7 天的充放电曲线

后四硫化钒自放电行为减弱, 这说明 FeS_x 能够抑制四硫化钒中多硫离子的溶解和穿梭。

为更进一步分析电极材料电化学反应的动力学过程, 对充放电循环 50 圈后的 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极材料进行电化学阻抗谱测试。图 8(a)是两种电极材料的 Nyquist 曲线, 均是由位于高、中频区的半圆及位于低频区的斜线组成, 分别代表了表面阻抗、电荷转移阻抗和离子迁移阻抗。图 8(b)是其相应的等效电路图[18], R_1 为溶液阻抗, R_2 为表面阻抗, R_3 为电荷转移阻抗。通过 ZView 软件拟合得到各参数的数值(图 8(c)), 从图中可知, $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的电荷转移阻抗值为 254.5Ω , 而 VS_4/RGO 的电荷转移阻抗值为 410.5Ω , 显然, FeS_x 包覆后四硫化钒电荷转移阻抗减小了, 这表明, $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极的电荷转移动力学加快了, FeS_x 包覆能够提高电导率, 表现出更加优异的倍率性能。

此外, 通过不同扫速下的循环伏安曲线来观察锂离子扩散系数。按照 $I_p \sim v^{0.5}$ 的关系, 若氧化还原峰的峰电流(I_p)与扫速的平方根($v^{0.5}$)呈线性关系, 则表明锂离子扩散控制电化学反应动力学过程。根据 Randles-Sevcik 方程[25], 当其他因素保持不变时, $I_p/v^{0.5}$ 的斜率表示锂离子扩散系数。图 9(a)和图 9(b)分别显示了扫描速度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压范围为 1.0~3.0 V (vs. Li/Li^+)下, VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极材料的 CV 曲线。不同扫速下, 两种电极材料的 CV 曲线都出现了相同的氧化还原峰。将 VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 在不同扫速下 CV 曲线中还原峰和氧化峰的峰电流(I_p)对扫速的平方根($v^{0.5}$)作图, 得到结果如图 9(c)和图 9(d)。由图可知, $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 电极材料在嵌锂过程中, $I_p/v^{0.5}$ 的斜率大于 VS_4/RGO , 这表明 FeS_x 包覆有利于四硫化钒在充放电过程中锂离子的扩散。与其他金属硫化物相比 [26] [27] [28] [29], 四硫化钒用作正极表现出优异的电化学性能, 是一类较有潜力的储锂材料。

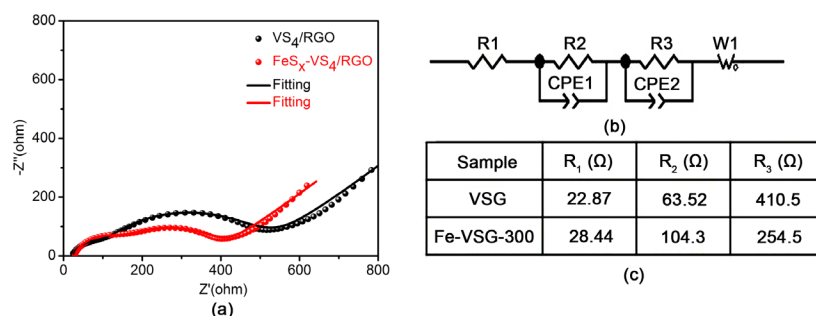


Figure 8. (a) Electrochemical impedance spectra of the VS_4/RGO and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$, (b) Equivalent circuits and (c) Values of the resistance

图 8. VS_4/RGO 和 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的交流阻抗曲线(a)、等效电路图(b)和阻抗值(c)

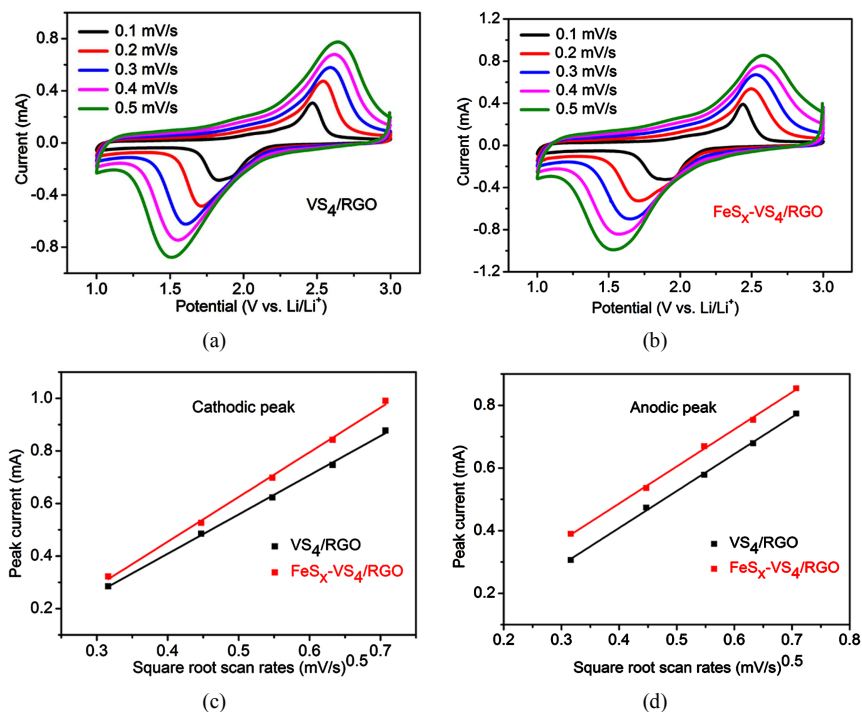


Figure 9. CV curves of the VS_4/RGO (a) and $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ (b) electrodes at various scan rate. Plots of CV peak currents for the reduction process (c) and oxidation process (d) versus the square root of the scan rate

图 9. 不同扫速下(a) VS_4/RGO 和(b) $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 的 CV 曲线; (c) 阴极区的 $I_p/v^{0.5}$; (d) 阳极区的 $I_p/v^{0.5}$

4. 结论

采用溶液法制备了 $\text{FeS}_x\text{-VS}_4/\text{RGO}$ 复合材料, 用作正极, 发现经 FeS_x 包覆后, 四硫化钒在醚类电解液中的循环性能和倍率性能得到明显改善。在 $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 循环 100 圈后仍具有 $456 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率下, 比容量为 $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。机理分析表明, FeS_x 能够化学吸附多硫离子, 抑制多硫离子在醚类电解液中的溶解和穿梭, 进而降低四硫化钒的自放电率。此外, FeS_x 作为包覆层, 能够促进锂离子的迁移, 提高电化学反应的动力学过程, 从而使得 VS_4/RGO 正极材料在醚类电解液中的储锂性能得以改善。

参考文献

- [1] Xu, X., Liu, W., Kim, Y. and Cho, J. (2014) Nanostructured Transition Metal Sulfides for Lithium Ion Batteries: Progress and Challenges. *Nano Today*, **9**, 604-630. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.005>
- [2] Muhammad, Y., Asif, M., Yunsong, W., Yijun, C., Zhimin, M. and Ray, P.S.H. (2016) Advancement in Layered Transition Metal Dichalcogenide Composites for Lithium and Sodium Ion Batteries. *Journal of Electrical Engineering*, **4**, 58-74.
- [3] Zhao, J., Zhang, Y., Wang, Y., Li, H. and Peng, Y. (2018) The Application of Nanostructured Transition Metal Sulfides as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.009>
- [4] Li, X., Zai, J., Xiang, S., Liu, Y., He, X., Xu, Z., Wang, K., Ma, Z. and Qian, X. (2016) Regeneration of Metal Sulfides in the Delithiation Process: The Key to Cyclic Stability. *Advanced Energy Materials*, **1**, Article ID: 1601056. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601056>
- [5] Xu, X., Jeong, S., Rout, C.S., Oh, P., Ko, M., Kim, H., Kim, M.G., Cao, R., Shin, H.S. and Cho, J. (2014) Lithium Reaction Mechanism and High Rate Capability of VS_4 -Graphene Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 10847-10853. <https://doi.org/10.1039/C4TA00371C>
- [6] Britto, S., Leskes, M., Hua, X., Hebert, C.A., Shin, H.S., Clarke, S., Borkiewicz, O., Chapman, K.W., Seshadri, R., Cho, J. and Grey, C.P. (2015) Multiple Redox Modes in the Reversible Lithiation of High-Capacity, Peierls-Distorted Vanadium Sulfide. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 8499-8508. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03395>
- [7] Song, J., Xu, T., Gordin, M. L., Zhu, P., Lv, D., Jiang, Y.B., Chen, Y., Duan, Y. and Wang, D. (2014) Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Functional Materials*, **24**, 1243-1250. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302631>
- [8] Li, Z., Zhang, J.T. and Lou, X.W.D. (2015) Hollow Carbon Nanofibers Filled with MnO_2 Nanosheets as Efficient Sulfur Hosts for Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 12886-12890. <https://doi.org/10.1002/anie.201506972>
- [9] Li, X., Chu, L., Wang, Y. and Pan, L. (2016) Anchoring Function for Polysulfide Ions of Ultrasmall SnS_2 in Hollow Carbon Nanospheres for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Materials Science and Engineering B*, **205**, 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.12.002>
- [10] Sun, K., Cama, C.A., DeMayo, R.A., Bock, D.C., Tong, X., Su, D., Marschilok, A.C., Takeuchi, K.J., Takeuchi, E.S. and Gan, H. (2016) Interaction of FeS_2 and Sulfur in Li-S Battery System. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A6039-A6046. <https://doi.org/10.1149/2.0041701jes>
- [11] Yu, M., Ma, J., Song, H., Wang, A., Tian, F., Wang, Y., Qiu, H. and Wang, R. (2016) Atomic Layer Deposited TiO_2 on a Nitrogen-Doped Graphene/Sulfur Electrode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Energy & Environmental Science*, **9**, 1495-1503. <https://doi.org/10.1039/C5EE03902A>
- [12] Zhou, J., Lin, N., Cai, W.L., Guo, C., Zhang, K., Zhou, J., Zhu, Y. and Qian, Y. (2016) Synthesis of S/CoS_2 Nanoparticles-Embedded N-Doped Carbon Polyhedrons from Polyhedrons ZIF-67 and Their Properties in Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochimica Acta*, **218**, 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.130>
- [13] Zhou, G.M., Tian, H.Z., Jin, Y., Tao, X.Y., Liu, B.F., Zhang, R.F. and Cui, Y. (2017) Catalytic Oxidation of Li_2S on the Surface of Metal Sulphides for Li-S Batteries. *PNAS*, **114**, 840-845. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615837114>
- [14] Zhang, S.S. and Tran, D.T. (2016) Pyrite FeS_2 as an Efficient Adsorbent of Lithium Polysulphide for Improved Lithium-Sulphur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 4371-4374. <https://doi.org/10.1039/C6TA01214K>
- [15] Sun, R., Wei, Q., Li, Q., Luo, W., An, Q., Sheng, J., Wang, D., Chen, W. and Mai, L. (2015) Vanadium Sulfide on Reduced Graphene Oxide Layer as a Promising Anode for Sodium Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**,

- 20902-20908. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06385>
- [16] Zhou, Y., Li, Y., Yang, J., Tian, J., Xu, H., Yang, J. and Fan, W. (2016) Conductive Polymer-Coated VS₄ Submicrospheres as Advanced Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 18797-18805. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04444>
- [17] Li, Q., Chen, Y., He, J., Fu, F., Lin, J. and Zhang, W. (2016) Three-Dimensional VS₄/Graphene Hierarchical Architecture as High-Capacity Anode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **685**, 294-299. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.293>
- [18] Zhou, Y., Tian, J., Xu, H., Yang, J. and Qian, Y. (2017) VS₄ Nanoparticles Rooted by a-C Coated MWCNTs as an Advanced Anode Material in Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Materials*, **6**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.10.010>
- [19] Lui, G., Jiang, G., Duan, A., Broughton, J., Zhang, J., Fowler, M.W. and Yu, A. (2015) Synthesis and Characterization of Template-Free VS₄ Nanostructured Materials with Potential Application in Photocatalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 2682-2689. <https://doi.org/10.1021/ie5042287>
- [20] Ostrooumov, M., Taran, Y., Arellano-Jiménez, M., Ponce, A. and Reyes-Gasga, J. (2009) Colimaite, K₃VS₄-a New Potassium-Vanadium Sulfide Mineral from the Colima Volcano, State of Colima (Mexico). *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **26**, 600-608.
- [21] Xu, Y., Li, W., Zhang, F., Zhang, X., Zhang, W., Lee, C.S. and Tang, Y. (2016) *In Situ* Incorporation of FeS Nanoparticles/Carbon Nanosheets Composite with an Interconnected Porous Structure as a High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3697-3703. <https://doi.org/10.1039/C5TA09138A>
- [22] Pan, G.X., Cao, F., Xia, X.H. and Zhang, Y.J. (2016) Exploring Hierarchical FeS₂/C Composite Nanotubes Arrays as Advanced Cathode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **332**, 383-388. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.126>
- [23] Lu, X.F., Chen, X.Y., Zhou, W., Tong, Y.X. and Li, G.R. (2015) Alpha-Fe₂O₃@PANI Core-Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 14843-14850. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03126>
- [24] Wang, L., Liu, J., Yuan, S., Wang, Y. and Xia, Y. (2016) To Mitigate Self-Discharge of Lithium-Sulfur Batteries by Optimizing Ionic Liquid Electrolytes. *Energy & Environmental Science*, **9**, 224-231. <https://doi.org/10.1039/C5EE02837J>
- [25] Tao, X., Wang, J., Liu, C., Wang, H., Yao, H., Zheng, G., Seh, Z.W., Cai, Q., Li, W., Zhou, G., Zu, C. and Cui, Y. (2016) Balancing Surface Adsorption and Diffusion of Lithium-Polysulfides on Nonconductive Oxides for Lithium-Sulfur Battery Design. *Nature Communications*, **7**, Article No. 11203. <https://doi.org/10.1038/ncomms11203>
- [26] Tran, D.T., Dong, H., Walck, S.D. and Zhang, S.S. (2015) Pyrite FeS₂-C Composite as a High Capacity Cathode Material of Rechargeable Lithium Batteries. *RSC Advances*, **5**, 87847-87854. <https://doi.org/10.1039/C5RA18895D>
- [27] Tao, Y., Rui, K., Wen, Z., Wang, Q., Jin, J., Zhang, T. and Wu, T. (2016) FeS₂ Microsphere as Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionics*, **290**, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.04.005>
- [28] Zhou, L., Yan, S., Lin, Z. and Shi, Y. (2016) *In Situ* Reduction of WS₂ Nanosheets for WS₂/Reduced Graphene Oxide Composite with Superior Li-Ion Storage. *Materials Chemistry and Physics*, **171**, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.061>
- [29] Huang, J., Wang, X., Li, J., Cao, L., Xu, Z. and Wei, H. (2016) WS₂-Super P Nanocomposites Anode Material with Enhanced Cycling Stability for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **673**, 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.237>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org