

钴取代多金属氧酸盐作为可溶性介质提升锂硫电池性能

李子奇 刘力玮 毛承晖 周常楷 夏旻祺 沈桢

郭月 吴强* 王喜章 杨立军 胡征*

(南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 锂硫电池(LSB)因具有理论能量密度高、成本低及环境友好等特点,是前景光明的下一代高能量二次电池,目前面临着可溶性多硫化锂(Li_2S_n , $8 \geq n > 2$)的穿梭效应以及 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化反应的极化效应等挑战性问题.以钴取代多金属氧酸盐(Cobalt-substituted polyoxometalates, Co-POMs)作为可溶性介质,通过化学吸附使可溶性多硫化锂“固化”,通过催化作用促进 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 的转化反应,有效抑制了穿梭与极化效应,从而提升了 LSB 性能.添加 Co-POMs 的 LSB 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 400 圈后仍具有 $565 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,库伦效率接近 100%,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的倍率测试下展现出 $518 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,优于添加了四丁基铵-POMs 的 LSB,远优于没添加可溶性介质的 LSB.本研究提供了一种利用兼具吸附和催化功能的量子点可溶性介质提升 LSB 性能的新策略.

关键词 锂硫电池;可溶性介质;钴取代多金属氧酸盐;化学吸附;催化转化

Cobalt-Substituted Polyoxometalates as Soluble Mediators to Boost the Lithium-Sulfur Battery Performance

Li, Ziqi Liu, Liwei Mao, Chenghui Zhou, Changkai Xia, Minqi Shen, Zhen Guo, Yue Wu, Qiang* Wang, Xizhang Yang, Lijun Hu, Zheng*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Lithium-sulfur battery (LSB) is a kind of promising next-generation high-energy secondary battery due to its high theoretical energy density, low cost and environmental friendliness. Many studies have been devoted to solve the challenging problems faced by LSB such as the shuttle effect of soluble lithium polysulfides (Li_2S_n , $8 \geq n > 2$) and the polarization effect of sluggish $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ conversion. Currently, the main strategies to cope with these challenges include cathode structure design, separator modification and electrolyte regulation, etc., all of which can suppress the shuttle and polarization effects to some extent and thereby optimize the performance of LSB. Adding soluble mediators into electrolytes is a convenient approach, and the key is to develop advanced soluble mediators with synergic functions of inhibiting the polysulfides shuttle and promoting the sulfur/sulfides conversion kinetics. Polyoxometalates (POMs) have unique redox properties and are widely used in the fields of photocatalysis, fuel cells, supercapacitors and rechargeable batteries. POMs have excellent electrochemical stability, and their redox reaction potentials well match the potentials of sulfur/sulfides conversion reactions. Therefore, the utilization of POMs in LSB has great prospect, but is still in its infancy. Herein, cobalt-substituted polyoxometalates (Co-POMs) are used as the soluble mediator of LSB for the first time, which can solidify the soluble polysulfides by chemical adsorption and promote the reversible conversion of $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ by electrocatalysis simultaneously, which effectively suppress the shuttle and polarization effects, leading to the improved performance of LSB. The LSB with Co-POMs remains the high specific capacity of $565 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 400 cycles at $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and the coulombic efficiency close to 100%. At a high rate of $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, it still shows a discharge capacity of $518 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, obviously better than the LSB with tetrabutylammonium-POMs or without mediators. This study provides a new strategy to improve the LSB performance by developing advanced quantum dot-type soluble mediators with dual-functional adsorption and electrocatalysis.

Keywords lithium-sulfur battery; soluble mediator; cobalt-substituted polyoxometalate; chemical adsorption; catalytic conversion

* E-mail: wqchem@nju.edu.cn, Zhenghu@nju.edu.cn

Received March 18, 2023; published May 23, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21832003) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, Major Project (No. BK20212005).

项目受国家自然科学基金(No. 21832003)及江苏省前沿引领技术基础研究专项(No. BK20212005)资助.

1 引言

因具有理论能量密度高($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)、成本低及环境友好等特点, 锂硫电池(LSB)是极具竞争力的下一代高能量二次电池, 备受关注^[1-3]. 人们正致力于解决 LSB 面临的诸多挑战, 比如可溶性多硫化锂(Li_2S_n , $8 \geq n > 2$)中间体的穿梭效应, 即多硫化锂穿梭到负极侧, 损失正极的活性物质并劣化锂负极的性能, 影响比容量和循环寿命; 又如 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ (尤其是固态产物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$) 的转化反应动力学缓慢导致显著的极化效应, 影响 LSB 的倍率和循环性能^[4]. 目前, 应对这些挑战的策略主要有正极结构设计^[5-6]、隔膜改性^[7-8]和电解液调控^[9-11]等, 均可在不同程度上抑制穿梭和极化效应, 优化 LSB 性能. 在电解液中添加可溶性介质的操作简便, 其关键是开发出能有效抑制多硫化锂穿梭、促进 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化反应动力学的可溶性介质^[12]. 目前 LSB 中常采用的可溶性介质主要有三类: (1) LiNO_3 等盐类, 通过与金属锂反应生成稳定的固态电解质膜(SEI)抑制锂枝晶来提升 LSB 的整体性能^[13], 对硫正极的影响小. (2) 醌类化合物和二茂钴(CoCp_2)等有机分子, 作为氧化还原介质(RMs)穿梭于电极与硫化物(特别是固态 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$)之间促进其快速可逆转化, 提高循环性能^[14-15]. (3) 量子点添加剂, 目前大多数量子点(如黑磷、氮化钒等)添加到 LSB 中发挥吸附和催化作用, 但通常附着在正极主体上, 并不是可溶性介质^[16-17]; Fu 等^[18]报道可溶性氮掺杂碳点(N-CDs)能够在多硫化锂外部形成包裹层(相当于降低电解液中多硫化锂的浓度, 减小穿梭效应), 当多硫化锂被转化为 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 之后又会通过类似于血小板的“凝血与溶栓过程”释放出 N-CDs, 从而在充放电过程中循环利用, 这种可溶性量子点代表了可溶性介质的新研究方向. 如果通过量子点组分调控使其同时发挥类似 RMs 的功能, 促进 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化, 则可望进一步增强 LSB 的性能. 这类兼具吸附和催化功能的量子点可溶性介质尚未见报道, 具有重要的研究价值.

多金属氧酸盐(POMs)具有独特的氧化还原特性, 在光催化、燃料电池、超级电容器和可充电电池等领域都有着广泛的应用^[19-24]. POMs 氧化还原电位与 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化电位相匹配, 电化学稳定性好, 将 POMs 应用到 LSB 中极具前景, 但相关研究还处于起始阶段. Dong 等^[25]将 Ag(I)取代的 Keggin 型磷钨酸钾 $\text{K}_3[\text{H}_3\text{AgPW}_{11}\text{O}_{39}]$ 用作硫正极载体, 通过 POMs 簇中 Ag(I)路易斯酸位点与 Li_2S_n 中 S 原子的结合, 增强了对多硫化物的吸附. Wei 等^[26]将 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 与还原氧化石墨烯-碳纳米管(rGO-CNT)三维导电骨架复合用作硫正极载体, POMs 纳米点可加速多硫化锂的氧化还原反应. Choi 等^[27]将 Keggin 型 POMs $[\text{TBA}]_n[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{X}=\text{P}, \text{Si}$; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; TBA=四丁基铵)添加到碱类电解液中, 作为双向 RMs 催化多硫化锂还原和 Li_2S 氧化, 降低了充放电反应的过电位. 这类 POMs 的尺寸小(直径 $\approx 1 \text{ nm}$), 属于

量子点可溶性介质的范畴, 但是其通过端氧基团与 LiPS 结合, 吸附和催化作用偏弱, 且不溶于 LSB 常用的醚类电解液, 不能在使用醚类电解液的 LSB 中发挥 RMs 功能.

鉴于此, 本工作拟制备具有单 W 缺位的 $(\text{TBA})_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 来改善 POMs 在醚类电解液的溶解性, 再将 Co^{2+} 引入 W 缺陷位制得可溶性介质 $(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]$, 以增强 POMs 对多硫化锂的化学吸附以及对 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化的催化功能, 探究 POMs 可溶性介质对 LSB 性能的增强作用与机制.

2 结果与讨论

图 1 为 $(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]$ (记为 Co-POMs) 的制备示意图及表征. 先通过酸性条件下钨酸钠与磷酸二氢钠的反应制备具有单 W 缺位(W_o)的 Keggin 型 $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, 再引入 Co^{2+} 离子, 在含四丁基溴化铵(TBABr)的缓冲溶液中得到 Co-POMs. 如果不添加 Co^{2+} , 则制得 $(\text{TBA})_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ 对照样, 即 TBA-POMs (图 1a). 上述样品的组成得到了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)的验证 (图 1b). TBA-POMs 在 $1200 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 $\text{P}-\text{O}_a$ (O_a 为 PO_4 四面体的氧)、 $\text{W}-\text{O}_t$ (O_t 为端氧)、 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ (O_b 为共边桥氧)、 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (O_c 为共角氧)振动吸收峰, 属于 Keggin 型单缺位 POMs 阴离子的特有信号^[28], 其中 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 、 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{O}_t$ 的吸收峰分别位于 810 , 890 和 960 cm^{-1} , $\text{P}-\text{O}_a$ 的吸收峰位于 1100 和 1050 cm^{-1} , 后者不同于无缺位 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的 1080 cm^{-1} 处单峰, 源于单缺位 POMs 的对称性降低^[29]; 此外, 在 1480 cm^{-1} 处出现了来自 TBA 中 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ 基团的 C—H 剪切振动峰^[30], 上述结果表明 TBA-POMs 样品中存在单缺位 W_o . Co-POMs 的 $\text{P}-\text{O}_a$ 吸收峰几乎不发生劈裂, 归因于 Co^{2+} 填入缺位后使得对称性有所恢复, 这也是 Co 取代 POMs 形成的证据^[31]. Raman 光谱在 $1000 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 区域内可观察到来自 POMs 簇中 $\text{W}-\text{O}$ 键的对称和不对称伸缩振动峰(见支持信息, 图 S1). TBA-POMs 与 Co-POMs 具有相似的峰形, 但由于 Co 的引入使得 $\text{W}-\text{O}$ 键长增加, Co-POMs 的 Raman 信号向低波数侧偏移, 跟文献结果相吻合^[32]. X 射线衍射(XRD)表征显示 Co-POMs 具有 Keggin 结构(图 S2), 与文献报道相符^[33]. 热重分析(TG)结果显示在 $30 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间未观察到失重, 表明 Co-POMs 不含有结晶水(图 S3). X 射线光电子能谱(XPS)测试表明 Co-POMs 中含有 P、W、Co 等元素, Co 2p 谱显示分别位于 781.1 和 797.3 eV 处的 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 信号峰, 以及位于 786.2 和 802.9 eV 处的卫星峰, 表明 Co-POMs 中钴元素以 Co^{2+} 存在(图 S4)^[34].

为了验证 POMs 样品的可溶性, 将 $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、TBA-POMs 和 Co-POMs 加入到 LSB 的醚类电解液[1,3-二氧戊烷(DOL)/乙二醇二甲醚(DME), $V:V=1:1$]中, 结果显示 $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 在醚类电解液中

基本不溶, 而 TBA-POMs 和 Co-POMs 能很好地溶解在电解液中, 且后者因含 Co 而呈粉红色(图 1c). 文献中有些被认为是可溶性介质的物质实际上易被电极材料吸附, 在电解液中的含量极低^[35]. 为了排除这种情况, 将硫正极主体材料多壁碳纳米管 (CNTs) 加入到含 Co-POMs 的醚类电解液中, 经过 24 h 静置后, 溶液的颜色无明显变化(图 1d), 表明 CNTs 对 Co-POMs 的吸附很弱, 在电池中 Co-POMs 确实可以作为可溶性介质^[36].

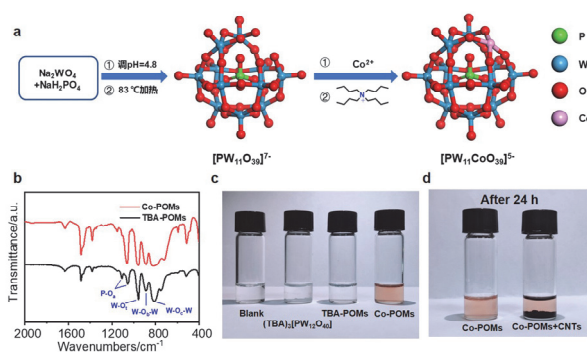


图 1 POMs 材料的制备与表征

Figure 1 Synthesis and characterization of POMs materials

(a) Schematic diagram of synthesis route; (b) FT-IR spectra of Co-POMs and TBA-POMs; (c) visualized solubility experiments of POMs in ether electrolyte; (d) visualized adsorption experiments of CNTs to Co-POMs

为了评估 Co-POMs 或 TBA-POMs 可溶性介质对 LSB 性能的影响, 以 S@CNTs (S 质量分数为 66.7%, 图

S5) 为正极 (S 面载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、锂片为负极组装扣式电池, 其电化学性能示于图 2. 首先考察了 Co-POMs 浓度 (2、5、10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的影响, 倍率性能测试结果表明, Co-POMs 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时性能最优(图 S6). 考察了电解液中添加 Co-POMs 或 TBA-POMs 以及无添加情况下 LSB 的循环稳定性, 在电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 添加 Co-POMs 的 LSB 表现出最高的起始放电比容量 ($807 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 循环 400 圈后仍可保留 $565 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率接近 100%. 添加了 TBA-POMs 和未添加 POMs 的 LSB 在循环 400 圈后放电比容量分别为 512 和 $467 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率分别为 99.0% 和 96.8%, 均低于添加 Co-POMs 的 LSB. 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 添加 Co-POMs 的 LSB 表现出比对照组更高的起始容量 ($964 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和更好的循环稳定性, 循环 100 圈后比容量仍保留为 $745 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2b). 即使在高硫面载量和贫电解液 ($4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E/S \approx 8 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 条件下, 添加 Co-POMs 的 LSB 仍表现出优良的电化学性能, 在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 50 圈后其比容量为 $690 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于对照组电池(图 S7). 此外, 在不添加 LiNO_3 的情况下, 含 Co-POMs 的 LSB 在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下也具有更高的库伦效率和更好的循环稳定性(图 S8).

在电解液中添加 Co-POMs 对 LSB 的倍率性能也有显著的改善(图 2c). 在电流密度 $0.2 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 添加 Co-POMs 的 LSB 始终比对照组表现出更高的比容量,

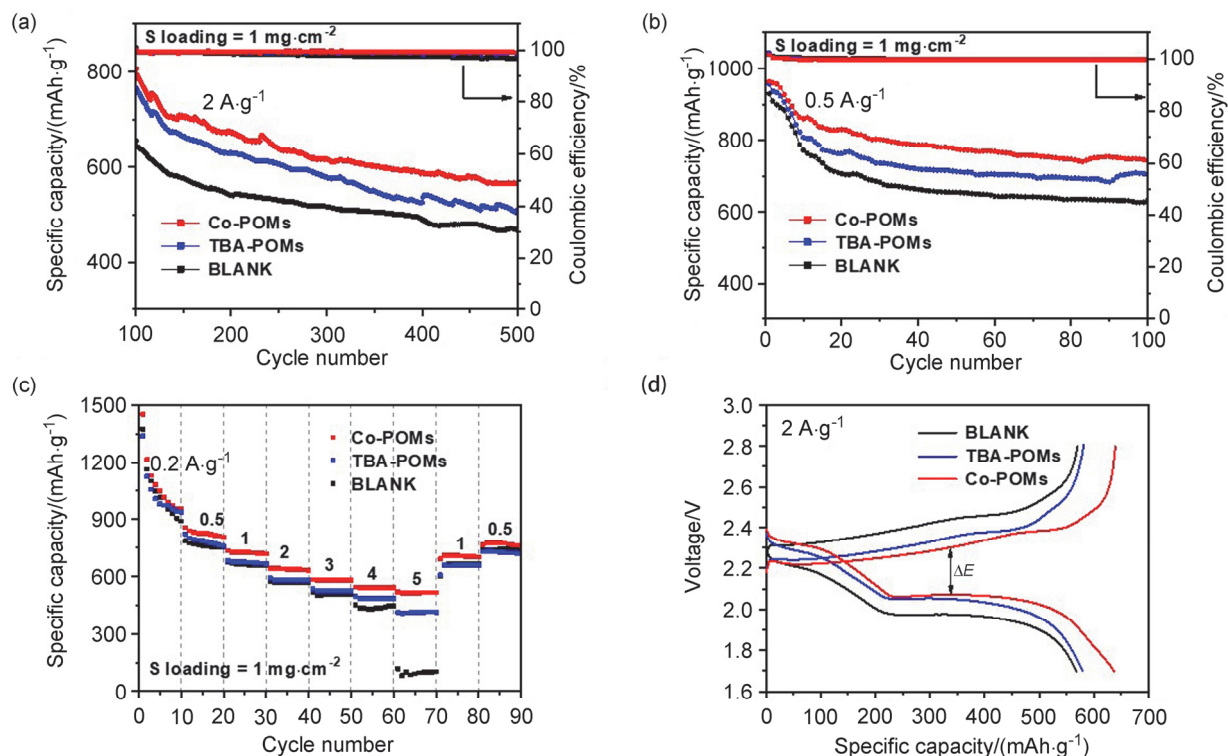


图 2 电解液中添加 Co-POMs 或 TBA-POMs 以及无添加的 LSB 的电化学性能

Figure 2 Electrochemical performances of LSB with Co-POMs, TBA-POMs or additive-free
Cycling stability at (a) $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ and (b) $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) rate capability; (d) charge-discharge profiles at $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$

且随着电流密度增加,比容量的差异变得更为显著,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下 Co-POMs 电池仍可提供 $518 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,分别高于 TBA-POMs 电池和无添加组 413 和 $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Co-POMs 电池在不同电流密度下的恒电流充放电曲线(GCD)显示,在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有 $1050 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,在高电流密度下仍保持典型的双平台放电曲线(图 S9). 对比三种 LSB 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下 GCD 曲线,Co-POMs 电池的平台电位差(ΔE)仅为 221 mV,显著低于 TBA-POMs 电池的 270 mV 和未添加组的 437 mV(图 2d),表明添加 Co-POMs 后显著降低了多硫化锂转化反应的过电位,有效地抑制了极化效应,从而提升了电池的倍率性能.

为了认识 Co-POMs 对 LSB 性能的提升机制,通过实验和理论计算评估了其多硫化物的吸附能力. 将 Li_2S_6 溶解在 DOL/DME 溶剂中,再将其缓慢地加到等量的空白电解液或分别添加了 TBA-POMs 和 Co-POMs 的电解液中,结果显示,空白对照组出现了明显的 Li_2S_6 向空白电解液扩散的现象,而在含 Co-POMs 的电解液中立即在界面处生成 $\text{Li}_2\text{S}_6/\text{Co-POMs}$ 固化层,阻碍 Li_2S_6 向电解液扩散^[18]. TBA-POMs 实验组也观察到了界面固化层的形成,但其厚度较薄,表明 TBA-POMs 对 Li_2S_6 也有吸附和固化作用,但弱于 Co-POMs(图 3a). Co-POMs 对多硫化锂的强吸附能力源于其表面丰富的吸附位点. 其中, Co^{2+} 作为 Lewis 酸位与多硫化锂的 S 原子相结合,其附近的桥氧可作为 Lewis 碱位与多硫化锂的 Li 原子相结合,Co-POMs 表面的端氧也可与 Li 原子相结合. 密度泛函理论(DFT)模拟结果显示, Li_2S_4 、 Li_2S_6 和 Li_2S_8 的 S 原子与 Co-POMs 上的 Co 原子位点的相互作用强, Li^+ 倾向于与 Co^{2+} 附近的桥氧相互作用(图 3b). 对应的吸附自由能变化值分别为 -3.52 , -3.44 和 -3.18 eV (图 3c). 此外,在未被 Co^{2+} 取代的位点, Li^+ 倾向于与 $\text{W}=\text{O}$ 的端氧相互作用,其吸附自由能变化值显示均为放热过程,但是都弱于 Co^{2+} 取代位点(图 3b, 3c). 此外,探究了未取代 POMs ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)对 Li_2S_n 的吸附(图 S10). 构型优化结果显示 Li_2S_n 与 $\text{W}=\text{O}$ 的端氧存在相互作用,对应的自由能变化值分别为 -2.49 , -2.27 和 -2.22 eV ,跟 Li_2S_n 与 Co-POMs 端氧位点的计算结果基本相同. 该结果表明 Co 的引入增加了新的强吸附位点而不影响原本吸附位点对 Li_2S_n 的吸附作用. 上述 DFT 结果表明,一个 Co-POMs 量子点可吸附多个 Li_2S_n ,且 Co^{2+} 取代显著地增强了对 Li_2S_n 的锚定作用(图 3c, 图 S10),从而可将电解液中的可溶性多硫化锂“固化”(图 3a),降低其浓度,进而抑制穿梭效应.

在电解液中加入 POMs 还可以促进 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化反应,Co-POMs 的促进作用尤为明显. 以 Li_2S_6 为多硫化锂组装对称电池进行循环伏安谱(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试(图 4a, 4b). CV 结果显示,添加 Co-POMs 和 TBA-POMs 的对称电池的氧化还原峰均高于无添加组,

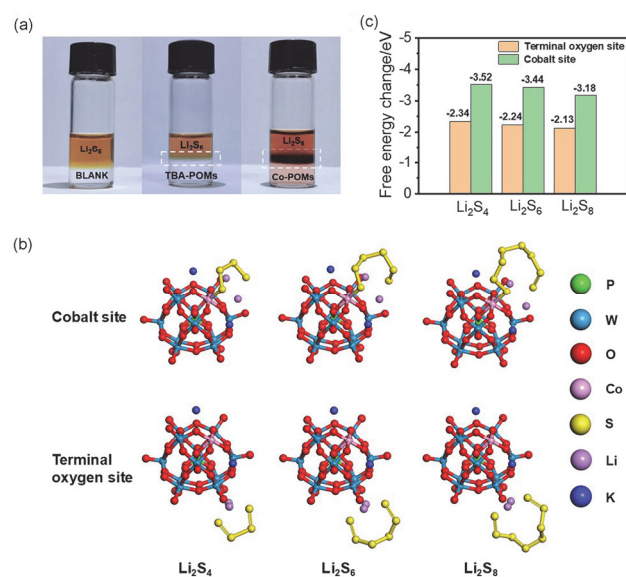


图3 各 POMs 样品对多硫化锂的吸附结果

Figure 3 Adsorption of POMs to lithium polysulfides

(a) Visualized experiments of interaction between Li_2S_6 and Co-POMs/TBA-POMs; (b) optimized configurations for the adsorption of Li_2S_n on Co-POMs; (c) corresponding free energy changes

且前者更高,表明 POMs 对多硫化物转化具有催化活性,而 Co-POMs 的作用更强(图 4a). EIS 谱显示添加 Co-POMs 的对称电池具有最小的电荷转移电阻(R_{ct}),也表明 Co-POMs 促进了 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化反应(图 4b). LSB 电池性能测试得到了相同的结果. 三者的 CV 曲线均出现了对应于 $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_n$ (C)和 $\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ (D)的两个还原峰,以及对应于 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_n$ (A)和 $\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{S}/\text{Li}_2\text{S}_8$ (B)的两个氧化峰^[37]. 其中,添加 Co-POMs 的电池具有更正的还原峰电位与更负的氧化峰电位,其 Tafel 斜率更小(图 S11),且其峰电流值相对更高(图 4c). 对应的 EIS 谱显示,添加 Co-POMs 的 LSB 具有最小的 R_{ct} ,表明 Co-POMs 的加入促进了 $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 转化反应动力学,使 LSB 的性能优于对照组(图 4d).

考察了 Co-POMs 对 LSB 性能提升的作用机制. 以金属锂为阳极、CNTs 为阴组装机非对称电池,电解液分别为添加 Co-POMs 或 TBA-POMs,或空白电解液. CV 结果显示 POMs 自身的氧化还原电位($2.1 \sim 2.3 \text{ V}$)处于 LSB 电压窗口内,可以作为 RMs 催化多硫化物/硫化物转化,且 Co-POMs 的效果更强(图 S12). 此外,电解液中加入 Co-POMs 的电池在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 100 圈,比容量仅为 $6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,表明 Co-POMs 对比容量的贡献可以忽略(图 S13). 上述结果表明,引入 Co-POMs 不仅可以固化可溶性多硫化物,还可以作为 RMs 促进多硫化物/硫化物的转化,从而提高 LSB 的性能. 其中,Co-POMs 作为 RMs 促进转化反应尤其是固态产物的转化反应得到了 Li_2S 成核和溶核实验的验证(图 4e, 4f). 图 4e 所示为 2.05 V 下的恒电位放电曲线(对应于 Li_2S 的成核),I~III 所示部分分别对应于 Li_2S_8 的还原(I),

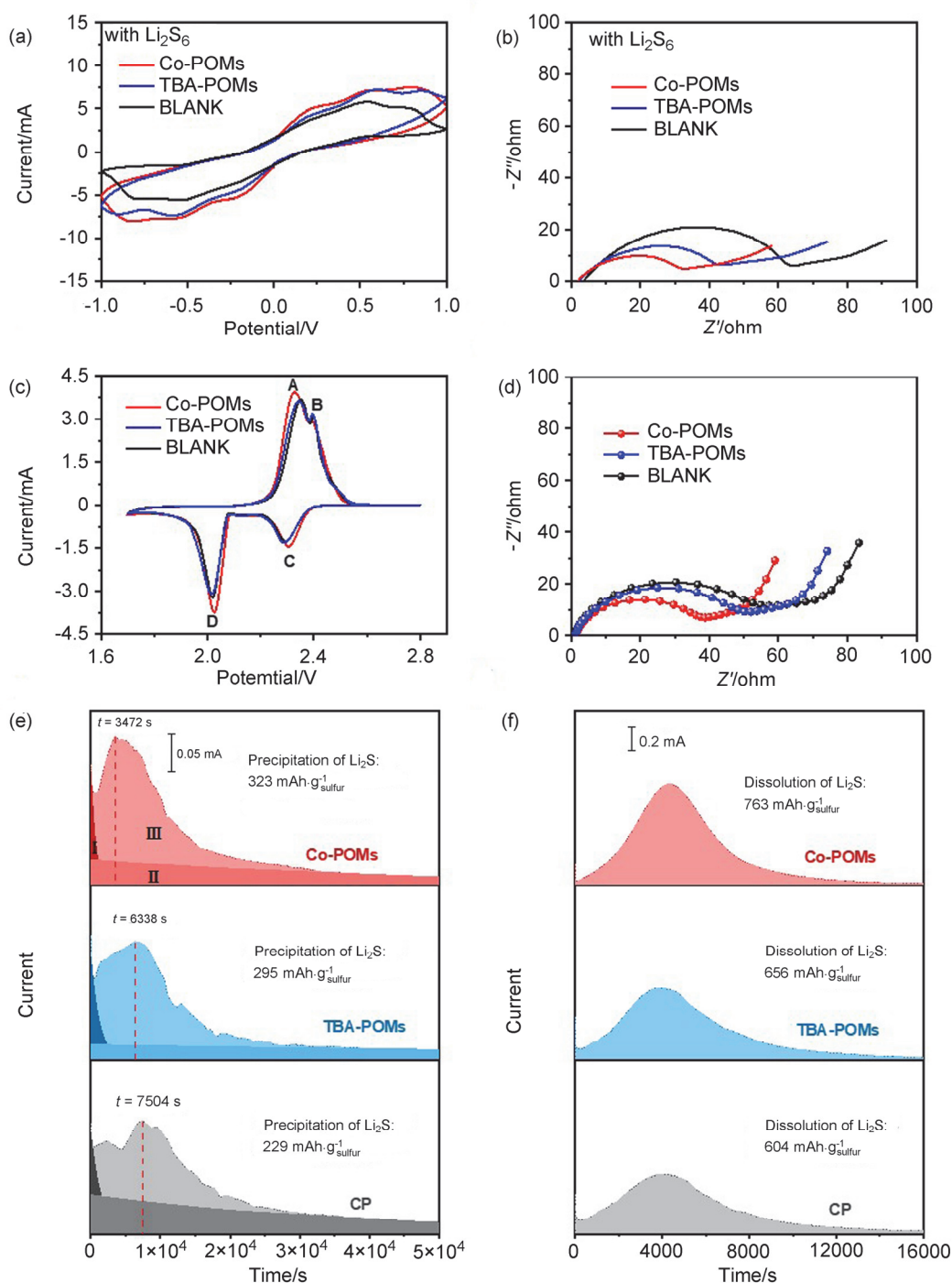


图4 Co-POMs 和 TBA-POMs 的电催化性能表征

Figure 4 Electrochemical performances of LSB with Co-POMs and TBA-POMs

CV (a) and EIS (b) curves for symmetric cells with Li_2S_6 as active sulfur species; CV (c) and EIS (d) of LSB; (e) potentiostatic discharge curves at 2.05 V; (f) potentiostatic charge curves at 2.40 V

Li_2S_6 的还原(II)和 Li_2S 的沉积(III)^[38]. 相较于添加 TBA-POMs 和无添加的对照组, 添加 Co-POMs 的电池的 Li_2S 成核响应时间更早, 且具有更高的峰值电流和成核比容量. 2.40 V 下的恒电位充电曲线(对应于 Li_2S 的溶核)也可看出 Co-POMs 组具有更高的溶核比容量(图 4f). 以上结果表明 Co-POMs 作为 RMs 对 Li_2S 沉积和溶解均

具有良好的催化作用, 促进了固态产物的生成和可逆转化, 从而有助于提升 LSB 的循环稳定性.

3 结论

成功制备了 Keggin 型钴取代 POMs (Co-POMs), 并

将其用作 LSB 醚类电解液的可溶性介质, 相应的 LSB 在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 400 圈后比容量仍保留 $565\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 每圈的容量衰减率仅为 0.075%, 在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 高电流密度下具有 $518\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量. 实验与理论研究显示, Co-POMs 具有丰富的 Lewis 酸碱位点, 对可溶性多硫化锂的吸附作用强, 使其固化而抑制其穿梭, 且 Co-POMs 自身的氧化还原电位处于 $\text{S}_8\leftrightarrow\text{Li}_2\text{S}$ 转化反应的范围, 对其转化具有催化促进作用, 在这些因素的协同作用下提升了 LSB 的整体性能, 表明 Co-POMs 是一种能有效提升 LSB 性能的新型可溶性介质. 本工作的研究结果还提供了一种利用兼具吸附和催化功能的可溶性量子点提升 LSB 性能的新策略, 即将文献报道的兼具强吸附和催化功能的各类材料做成可溶性量子点, 有望实现可溶性多硫化锂的固化以及 $\text{S}_8\leftrightarrow\text{Li}_2\text{S}$ 的催化转化, 从而抑制穿梭和极化效应, 改善 LSB 的性能.

4 实验部分

4.1 材料合成与表征

Co-POMs 的制备^[39-41]: (1)将 $72.5\text{ g Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 $7.16\text{ g NaH}_2\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 200 mL 水中, 用 HNO_3 调节 pH 至 4.8, 加热至 $83\text{ }^\circ\text{C}$, 蒸发浓缩至原溶液的一半. 冷却后加入 80 mL 丙酮萃取, 分离上层丙酮液, 烘干得到 $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$. (2)称取 $6.07\text{ g Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 溶于 30 mL 水, 缓慢加入 $0.88\text{ g Co(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 min , 降温后滤去不溶物, 将溶液稀释至 80 mL , 得到溶液 A. (3)将 5 g 四丁基溴化铵(TBABr)溶于 20 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸-乙酸钠缓冲溶液中(pH=4.8), 所得溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 离心收集沉淀, 用水和乙醇洗涤后干燥, 再将其溶解于 $5\text{ mL CH}_3\text{CN}$ 中, 离心去掉不溶物, 在所得溶液中加入无水乙醚, 得到沉淀, 抽滤、洗涤后即得到高纯度的 Co-POMs.

TBA-POMs 的制备: 过程同上, 只是在步骤(2)中不添加钴盐.

(TBA)₃[PW₁₂O₄₀]的制备: 以市售 $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为原料配制水溶液, 按照步骤(3)制得.

S@CNTs 正极材料的制备: 将硫粉与 CNTs 按质量比 7:3 混合研磨, 将混合物密封, 在 Ar 气保护下于 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h .

采用红外光谱(IR, Perkin-Elmer Instrument)、拉曼光谱(Raman, LabRAM Aramis)、X 射线衍射(XRD, X'pert Pro, Cu-K α)、X 射线光电子能谱(XPS, PHI 5000 Versa Probe)表征样品的形貌与成分. 通过热重法(TG, STA-499F3 型 NETZSCH 热分析仪, 氩气, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)测量正极材料中硫含量.

4.2 电池组装和性能测试

将 S@CNTs、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 放入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 搅拌 48 h 形成均匀的浆料, 将其涂覆在直径为 14 mm 的碳纸圆盘上,

于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 得到正极片, 硫的面载量为 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. 使用正极片、锂片、Celgard 2500 隔膜、 $25\text{ }\mu\text{L}$ 含 POMs ($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的阴极电解液($V_{\text{DOL}}:V_{\text{DME}}=1:1$, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiTFSI, LiNO_3 的质量分数为 2%)和 $25\text{ }\mu\text{L}$ 阳极电解液(除不含 POMs 外, 与阴极电解液成分相同)组装 2032 型纽扣电池. 在 NEWARECT3008 电池测试系统上进行电化学测试, 电压范围为 $1.7\sim 2.8\text{ V}$. 在 VMP3 电化学工作站(Bio-logic)上进行测试 CV 和 EIS 谱, CV 扫描速率为 $3\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, EIS 振幅为 10 mV , 频率范围为 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$. 所有比容量均根据活性物质硫的质量计算得到.

4.3 电催化性能测试

在对称电池中测试 CV 和 EIS 谱, 在不对称电池中测试 Li_2S 的溶解和沉积来评估 POMs 的电催化性能. 使用两个相同的碳纸圆盘($\phi=14\text{ mm}$)、Celgard 2500 隔膜和 $40\text{ }\mu\text{L}$ 含 Li_2S_6 ($0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 POMs ($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 约 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的电解液($V_{\text{DOL}}:V_{\text{DME}}=1:1$, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiTFSI, LiNO_3 的质量分数为 2%)组装对称电池. CV 和 EIS 测试同上.

使用碳纸圆盘、锂片、Celgard 2500 隔膜、 $20\text{ }\mu\text{L}$ 含 Li_2S_8 ($0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 以 S 计)和 POMs ($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的阴极电解液(四乙二醇二甲醚, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiTFSI, $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiNO_3)和 $20\text{ }\mu\text{L}$ 阳极电解液(除不含 Li_2S_8 和 POMs 外, 与阴极电解液成分相同)组装非对称电池. 在 VMP3 电化学工作站上进行测试 Li_2S 的溶解和沉积. 对于 Li_2S 溶解, 首先在 0.10 mA 电流下放电至 1.80 V , 然后在 0.01 mA 电流下放电至 1.80 V , 使 S 完全转变为固态 Li_2S . 之后于 2.40 V 电位下充电, 使 Li_2S 溶解, 直到充电电流低于 10^{-5} A . 对于 Li_2S 沉积, 在 0.112 mA 电流下放电至 2.06 V , 将长链多硫化锂还原为 Li_2S_4 , 然后在 2.05 V 电位下继续放电, 直到放电电流低于 10^{-5} A . 用 Li_2S 溶解和沉积峰的面积来对比不同样品的电催化活性^[42-43].

4.4 理论模拟

使用 Accelrys 公司的 Dmol3 8.0 程序进行密度泛函理论计算, 得到了多硫化锂吸附在 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和 $[\text{K}_2\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]^{3-}$ 两种 Keggin 团簇上的吸附自由能. 采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函, DNP 基组(4.4 版本)与 DFT 半核赝势优化几何构型. 采用 TS 方法进行色散校正范德华相互作用. POMs 的晶胞尺寸为 $2.5\text{ nm}\times 2.5\text{ nm}\times 2.5\text{ nm}$, K 点网格划分为 $3\times 3\times 3$. 能量的收敛标准为 $2\times 10^{-5}\text{ Ha}$, 力的收敛标准为 0.04 Ha/nm , 最大位移为 0.0005 nm , 截断半径为 0.55 nm . 为加速收敛, 设置 smearing 值为 0.015 Ha . 采用 COSMO 溶剂化模型, 以二乙醚(DME)为溶剂, 模拟 LSB 体系的电解液环境(DME/DOL , $V_{\text{DOL}}:V_{\text{DME}}=1:1$), 介电常数为 4.335. 为消除带电荷数不同对 LiPS 吸附的影响, 在 $[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}]^{5-}$ 团簇中引入 2 个 K^+ , 使其与 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 团簇具有相同

的负电荷。

References

- [1] Seh, Z. W.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Cui, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5605.
- [2] Yang, X.; Li, X.; Adair, K.; Zhang, H.; Sun, X. *Electrochem. Energy Rev.* **2018**, *1*, 239.
- [3] Wang, X.; Li, Y.; Du, L.; Gao, F.; Wu, Q.; Yang, L.; Chen, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 627 (in Chinese). (王啸, 李有彬, 杜玲玉, 高福杰, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2018**, *76*, 627.)
- [4] Barghamadi, M.; Best, A. S.; Bhatt, A. I.; Hollenkamp, A. F.; Musameh, M.; Rees, R. J.; Rüther, T. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3902.
- [5] Liu, L.; Guo, Y.; Qi, Z.; Zeng, Y.; Cheng, X.; Yang, L.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Small Struct.* **2022**, *3*, 2200050.
- [6] He, J.; Jiao, L.; Cheng, X.; Chen, G.; Wu, Q.; Wang, X.; Yang, L.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 896 (in Chinese). (何家伟, 焦柳, 程雪怡, 陈光海, 吴强, 王喜章, 杨立军, 胡征, 化学学报, **2022**, *80*, 896.)
- [7] Lei, T.; Chen, W.; Lv, W.; Huang, J.; Zhu, J.; Chu, J.; Yan, C.; Wu, C.; Yan, Y.; He, W.; Xiong, J.; Li, Y.; Yan, C.; Goodenough, J. B.; Duan, X. *Joule* **2018**, *2*, 2091.
- [8] Deng, C.; Wang, Z.; Wang, S.; Yu, J.; Martin, D. J.; Nanjundan, A. K.; Yamauchi, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 541.
- [9] Gu, S.; Wen, Z.; Qian, R.; Jin, J.; Wang, Q.; Wu, M.; Zhuo, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34379.
- [10] Hu, C.; Chen, H.; Shen, Y.; Lu, D.; Zhao, Y.; Lu, A. H.; Wu, X.; Lu, W.; Chen, L. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 479.
- [11] Yang, T.; Qian, T.; Liu, J.; Xu, N.; Li, Y.; Grundish, N.; Yan, C.; Goodenough, J. B. *ACS Nano* **2019**, *13*, 9067.
- [12] Liu, G.; Sun, Q.; Li, Q.; Zhang, J.; Ming, J. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 10405.
- [13] Aurbach, B.; Pollak, E.; Elazari, R.; Salitra, G.; Kelley, C. S.; Affinito, J. J. *Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694.
- [14] Tsao, Y.; Lee, M.; Miller, E. C.; Gao, G.; Park, J.; Chen, S.; Katsumata, T.; Tran, H.; Wang, L. W.; Toney, M. F.; Cui, Y.; Bao, Z. *Joule* **2019**, *3*, 872.
- [15] Zhao, M.; Peng, H. J.; Wei, J. Y.; Huang, J. Q.; Li, B. Q.; Yuan, H.; Zhang, Q. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900344.
- [16] Xu, Z. L.; Lin, S.; Onofrio, N.; Zhou, L.; Shi, F.; Lu, W.; Kang, K.; Zhang, Q.; Lau, S. P. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4164.
- [17] Li, F.; Zhang, M.; Chen, W.; Cai, X.; Rao, H.; Chang, J.; Fang, Y.; Zhong, X.; Yang, Y.; Yang, Z.; Yu, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 30746.
- [18] Fu, Y.; Wu, Z.; Yuan, Y.; Chen, P.; Yu, L.; Yuan, L.; Han, Q.; Lan, Y.; Bai, W.; Kan, E.; Huang, C.; Ouyang, X.; Wang, X.; Zhu, J.; Lu, J. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 845.
- [19] Liu, W.; Mu, W.; Liu, M.; Zhang, X.; Cai, H.; Deng, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3208.
- [20] Homewood, T.; Frith, J. T.; Vivek, J. P.; Casan-Pastor, N.; Tonti, D.; Owen, J. R.; Garcia-Araez, N. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9599.
- [21] Yu, B.; Zhang, S.; Wang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 17404.
- [22] Hwang, S. K.; Patil, S. J.; Chodankar, N. R.; Huh, Y. S.; Han, Y. K. *Chem. Eng. J.* **2022**, *427*, 131854.
- [23] Liu, Q.; Wang, X. *InfoMat* **2021**, *3*, 854.
- [24] Liu, Q.; Yu, H.; Zhang, Q.; Wang, D.; Wang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103561.
- [25] Ye, J. C.; Chen, J. J.; Yuan, R. M.; Deng, D. R.; Zheng, M. S.; Cronin, L.; Dong, Q. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3134.
- [26] Ni, L.; Yang, G.; Liu, Y.; Wu, Z.; Ma, Z.; Shen, C.; Lv, Z.; Wang, Q.; Gong, X.; Xie, J.; Diao, G.; Wei, Y. *ACS Nano* **2021**, *15*, 12222.
- [27] Choi, W.; Im, D.; Park, M. S.; Ryu, Y. G.; Hwang, S. S.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Doo, S. G.; Chang, H. *Electrochemistry* **2016**, *84*, 882.
- [28] Zhou, G.; Liu, Y.; Xian, M.; Wang, J.; Zhuang, H.; Cheng, T.; Li, W.; Bi, Y.; Zhen, K. *J. Fuel Chem. Technol.* **2001**, *29*, 205 (in Chinese). (周广栋, 刘延, 咸漠, 王君霞, 庄红, 程铁欣, 李文兴, 毕颖丽, 甄开吉, 燃料化学学报, **2001**, *29*, 205.)
- [29] Xue, X.; Zhao, W.; Ma, B.; Ding, Y. *Catal. Commun.* **2012**, *29*, 73.
- [30] Ensafi, A. A.; Heydari-Soureshjani, E.; Rezaei, B. *Electrochim. Acta* **2018**, *289*, 13.
- [31] Ma, J.; Ye, X.; Wu, Y. *Chin. J. Catal.* **1991**, *12*, 443 (in Chinese). (马建伟, 叶兴凯, 吴越, 催化学报, **1991**, *12*, 443.)
- [32] Liu, Q.; He, S.; Yu, B.; Cheng, X.; Shi, W.; Wang, X. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2206178.
- [33] Gamelas, J. A. F.; Soares, M. R.; Ferreira, A.; Cavaleiro, A. M. V. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 16.
- [34] Chen, C. H.; Lin, S. H.; Wu, Y. J.; Su, J. T.; Cheng, C. C.; Cheng, P. Y.; Ting, Y. C.; Lu, S. Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *431*, 133924.
- [35] Wang, B.; Wang, X.; Cheng, X.; Zhang, J.; Yan, M.; Li, G.; Yang, L.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1350.
- [36] Wang, W. P.; Zhang, J.; Yin, Y. X.; Duan, H.; Chou, J.; Li, S. Y.; Yan, M.; Xin, S.; Guo, Y. G. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2000302.
- [37] Chung, S. H.; Luo, L.; Manthiram, A. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 568.
- [38] Huang, Y.; Chen, S.; Wu, Z.; Wang, J.; Deng, Q.; Zeng, Z.; Deng, S. *Electrochim. Acta* **2020**, *343*, 136148.
- [39] Ensafi, A. A.; Heydari-Soureshjani, E.; Rezaei, B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 5026.
- [40] Lee, J. S.; Lee, C.; Lee, J. Y.; Ryu, J.; Ryu, W. H. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7213.
- [41] Liu, Q.; Wang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217764.
- [42] Fan, F. Y.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5203.
- [43] Yuan, H.; Peng, H. J.; Li, B. Q.; Xie, J.; Kong, L.; Zhao, M.; Chen, X.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1802768.

(Zhao, C.)