

导电氮化物改性氧化钨催化剂对锂硫电池 电化学性能的影响

姚德坤¹, 罗琴¹, 姜璐璇¹, 胡歆¹, 黎业生¹, 吴子平¹, 徐小明², 王海峰²

(1. 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

(2. 江西安驰新能源科技有限公司, 江西 上饶 334113)

摘要: 通过浮动催化 CVD 法在制备碳纳米管 (CNTs) 堆叠成膜过程中喷洒前驱体 WCl_6 乙醇溶液, 自然风干成膜后, 将膜水热处理并煅烧即可得到 $WO_{2.9}-W_2N/CNTs$ 复合膜。 W_2N 可改善 WO_3 的导电性, $WO_{2.9}$ 与 WO_3 比较, 其氧缺陷可为 Li_2S 沉积提供更多活性位点, $WO_{2.9}-W_2N$ 还可与多硫化物 (LiPSs) 形成 Li-O、Li-N 键, 使基体对 LiPSs 的化学吸附与锚定增强。以复合膜为正极的锂硫电池在 0.2 C 倍率下 500 次循环后, 放电比容量依然保持大于 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明合成的 $WO_{2.9}-W_2N$ 对电池电化学反应时的催化效果明显。

关键词: 碳纳米管; 锂硫电池; 催化转化; 吸附锚定; 活性位点

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2285-08

锂硫 (Li-S) 电池因其高比容量 ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和能量密度 ($2670 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 被认为是最有前途替代锂离子电池 (LIBs) 的二次电池^[1-2], 它的充放电反应过程与 LIBs 的嵌入/脱出方式不同, 是通过硫和锂反应得到一系列可溶性中间产物-多硫化物 (LiPSs), 实现电化学反应^[3]。这些可溶性 LiPSs 溶于电解液中会造成严重穿梭效应, 在浓度梯度的驱动下由正极侧扩散到负极侧, 并与金属锂发生电化学反应, 降低活性物质的利用率, 最终造成电池中活性物质的不可逆损失、电池寿命的快速衰减和低的库伦效率。

为解决这一问题, 利用碳材料对其进行物理吸附锚定^[4-5], 但抑制效果不显著。因此, 大量工作通过形成化学键将其进行化学吸附, 如贵金属、过渡金属单原子、过渡金属氧化物、硫化物、氮化物和异质结构等, 这些材料可以促进对 LiPSs 的捕获、锚定和催化转化, 从而达到强穿梭抑制作用, 具有优异催化性能的贵金属和过渡金属单原子^[6-7]可促进多硫化物的氧化还原动力学, 实现 LiPSs 的快速催化转化; 过渡金属氧化物、硫化物和氮化物^[8-10]中的非金属元素与锂金属间的化学键具有强极性, 同时过渡金属硫化物表面存在亲硫位点, 可促进电子转移并加速氧化还原反应; 异质结构如空心碳球^[11], 其中空内部结构可提供

利于硫附着的大比表面积, 能促进电子在导电性差的硫单质中快速迁移, 使得电池循环稳定性大幅提升。但这些材料也存在不足, 如导电性存在问题、循环过程易分解失效、合成工艺复杂和难以大批量生产等缺点。因此开发结构稳定、制备流程简单、且对 LiPSs 有效催化的物质是目前 Li-S 电池研究的一个难题。

本实验通过在制备碳纳米管 (CNTs) 膜过程中喷洒前驱体, 然后进行水热和煅烧即可得到 $WO_{2.9}-W_2N$ 。 W_2N 优异的导电性可改善 WO_3 导电性不足, $WO_{2.9}$ 的氧缺陷可为硫化锂 (Li_2S) 沉积提供更多活性位点。因而, $WO_{2.9}-W_2N$ 对电池的电化学反应的催化效果明显, 所制备的电池具有优异的循环稳定性, 其经过 500 次循环后, 放电比容量依然保持大于 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

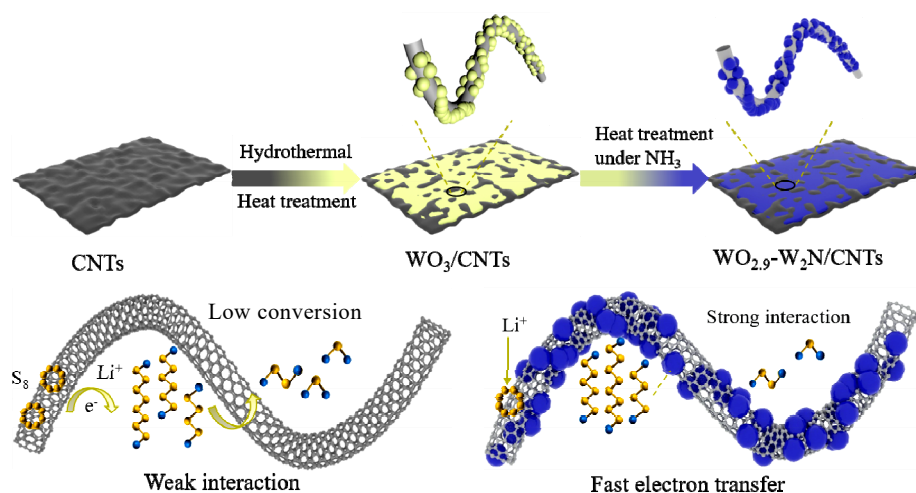
1 实验

图 1 为 $WO_{2.9}-W_2N/CNTs$ 制备过程示意图, 使用化学气相沉积 (CVD) 法制备 CNTs 连续体^[12-13], 在 CNTs 连续体堆叠成膜的过程中, 喷洒按比例配置的 WCl_6 无水乙醇溶液, 自然风干。将其裁剪成不同面积进行水热反应。为保证反应在高温高压环境内进行, 水热反应釜内衬加入体积比为 1:1 的无水乙醇和水混合液。随后便可将裁剪好的薄膜置于其中, 将其在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 后可得钨酸, 之后在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 0.5 h,

收稿日期: 2023-09-19

基金项目: 国家自然科学基金 (22179055); 江西省科技厅项目 (JXSQ2019201037, 20212BDH81013)

作者简介: 姚德坤, 男, 1999 年生, 硕士生, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, E-mail: 1663286563@qq.com

图 1 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 制备示意图Fig.1 Schematic diagram of $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ preparation

钨酸可分解成 WO_3 和 H_2O , 此时 CNTs 膜表面出现黄绿色物质。为了得到 $\text{WO}_{2.9}$ 和 W_2N , 将生长了 WO_3 的薄膜在 NH_3 气氛下 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 2 h 保温, 可将部分 WO_3 氮化为 W_2N , 同时处于富氧状态下的 WO_3 在高温下也失去部分氧原子, 形成氧缺陷得到 $\text{WO}_{2.9}$, 最终制备出掺氮氧化钨复合碳纳米管薄膜 ($\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$)。得到复合薄膜后, 将其置于 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h, 通过熔融法将硫负载于复合薄膜载体中 (硫载量分别为 70% 和 80%), 之后即可得到正极, 进行电池组装。

对于 CNTs、 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 电极进行了扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS EVO MA10)、X 射线光电电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250XI)、X 射线衍射分析 (XRD, PANalytical, 荷兰)、原位紫外光谱 (UV-Vis)、方块电阻等表征测试。通过 SEM 确定 CNTs 表面形貌变化, XPS 确定钨元素价态、 W_2N 的存在及与 LiPSs 复合后是否成键, 方块电阻确定导电性的变化, UV-Vis 判定载体对 LiPSs 的催化锚定效果。

在氩气环境的手套箱中 (H_2O 、 $\text{O}_2 \leq 0.01\text{ }\mu\text{L/L}$), 分别使用直径为 12 和 16.7 mm 的模具剪切得到正极和隔膜, 经过 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 12 h 后即可进行电池组装。电解液由溶剂, 锂盐以及添加剂按一定比例配制而成: 双三氟甲基磺酰亚胺锂 (1MLITFSI) 和 1% (质量分数) 硝酸锂溶于体积比为 1:1 的 1,3 二氧戊环 (DOL) 和乙二醇二甲醚 (DME), 隔膜为 Celgard 2400 聚丙烯 (PP) 薄膜。负极为商业化的锂箔。组装完的电池静置 10~12 h, 即可进行各项电化学性能测试。

线性扫描伏安 (LSV) 测试。通过 LSV 测量, 可证明 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ (或 WO_3/CNTs , CNTs) 复合材料对 Li_2S 的氧化还原能力。直接将薄膜置于电极夹上作为工作电极, 同时以铂片和 Ag/AgCl (内含 $\text{AgNO}_3/\text{乙腈}$ 溶液) 为对电极和参比电极, 分别以 0.1 mol/L 的 $\text{Li}_2\text{S}/\text{甲醇}$ 为电解质, 扫描速度为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压范围为 $-1\sim-0.2\text{ V}$, 得到 LSV 曲线后, 即可计算塔菲尔斜率, 从而判断催化能力。

对称电池制备与测试。对称电池 CV 测试用于判定电化学反应动力学行为, 对称电池的组装与普通纽扣电池一致, 但对称电池的正负极都为未进行载硫的 CNTs, WO_3/CNTs 和 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$, 活性物质为 Li_2S_6 , 电压范围为 $-1\sim 1\text{ V}$, 扫描速度为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 的表征

对只喷洒无水乙醇得到的碳纳米管薄膜, 使用 SEM 对其微观形貌进行观察, 如图 2a 所示。发现薄膜由 CNTs 相互交联, 形成一个具有孔隙结构的三维纳米导电网络^[14]。该结构可能为后续 WO_3 生长提供更多位点, 同时由于 CNTs 堆叠得到的薄膜具有弹性, 可能对电池充放电过程中产生的体积膨胀起缓冲作用^[15]。图中的白色亮点为反应残留的铁颗粒, 其也可能在后续过程中成为产物的形核位点。当在乙醇中添加 WCl_6 喷洒至 CNTs 的样品进行水热并煅烧后, 可明显发现 CNTs 管束上出现了较多的几十纳米的颗粒 (图 2b), 这些纳米颗粒的生长未破坏 CNTs 原始特征, 表面仍存在孔洞, 这可为后续硫正极的负载提供更多空间。

为确定生长颗粒的物相，分别对水热和煅烧后所得的材料进行 XRD 测试，结果如图 2c 所示。为更好地对比生成物质，分别放置了 WO_3 ， $\text{WO}_{2.9}$ ， W_2N 的标准 PDF 卡片，可看到在进行水热后，XRD 结果分别在 2θ 为 23.143° 、 23.643° 、 33.576° 、 24.366° 和 34.104° 出现衍射峰，分别对应 WO_3 的 (002)、(020)、(200)、($\bar{2}02$) 和 (202) 晶面，说明水热并进行低温煅烧的物质为 WO_3 。在 NH_3 气氛下进行煅烧后，XRD 结果发生变化，分别在 23.579° 、 32.790° 和 22.842° 出现衍射峰，对应 (010)、(403) 和 ($\bar{3}02$) 3 个晶面，为 $\text{WO}_{2.9}$ 的特征峰。并且在 24.353° 、 28.947° 和 34.115° 出现衍射峰，分别对应 W_2N 的 (010)、(0120) 和 (101) 晶面，说明在煅烧过程中，除了高温使得 WO_3 失去氧使得原子排列出现氧缺陷生成了 $\text{WO}_{2.9}$ ，还有部分 WO_3 被氮化为 W_2N ，故煅烧后的最终产物为 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}$ 。

为表征 CNTs 表面颗粒对其导电性的影响，进行了方块电阻测试，图 2d 为测试结果。CNTs 薄膜电导率为 $140 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，在其表面生长 WO_3 后，由于 WO_3 金属氧化物本身导电性能较差，导致 WO_3/CNTs 薄膜相较于 CNTs 薄膜的导电性大幅下降，电导率仅为 $30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。高温煅烧后得到的 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}/\text{CNTs}$ ，电导率为 $125 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，与 CNTs 薄膜导电性相差不大，与 WO_3/CNTs 电导率相比，电导率明显提升的原因是 $\text{WO}_{2.9}$ 原子结构排列变化，产生了氧缺陷，使导电性有所增加，同时 W_2N 具有金属氮化物的特性，导电性

优异，增强了材料导电性，这使得 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}/\text{CNTs}$ 的导电性明显优于 WO_3/CNTs ，导电性的提高有利于后续电池循环过程中的电子传输。

XPS 用于检测薄膜表面化学环境和价态的变化，测试结果如图 3 所示。图 3a 的全谱图显示存在 W、C、O 3 种元素，但进行煅烧后的样品检测到 N 元素存在，说明在煅烧过程中有物质被氮化或被氮掺杂。图 3b 从 W 元素的分峰可看出差异，对 WO_3/CNTs ，W 元素只存在 35.4 和 37.6 eV 的 $\text{W}^{6+} 4f 7/2$ 和 $\text{W}^{6+} 4f 5/2$ ，进一步表明在此过程中薄膜只生长了 WO_3 。进行煅烧后的样品，在 W 4f 分峰中存在 W^{5+} 和 W^{6+} 2 种价态，W 元素的峰位向更低结合能位置移动。这是因为 WO_3 在 650°C 的 NH_3 气氛下，氮元素取代部分 WO_3 中氧的晶格位点，从而导致部分 WO_3 被还原，化合价降低。在 XPS 图谱 W 4f 分峰出现了 36.9 和 38 eV 的 W-N，进一步证实煅烧过程中有物质被氮化或被氮掺杂^[16-18]。

图 3c 为 O 1s 光谱，对于 WO_3/CNTs ，只存在 530.4 和 531.5 eV 主峰和亚峰，分别对应 W-O 和羟基化表面，而对于 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}/\text{CNTs}$ 这 2 个峰都向更低结合能的位置移动。在 532 eV 出现一个 O_3 峰，表明氧缺陷的存在^[19-21]。对于 N 1s，与 WO_3/CNTs 对比发现， $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}/\text{CNTs}$ 除了检测出高结合能 400.4、398.8 和 397.5 eV 处的石墨氮，吡咯和吡啶氮外，还在 396.4 eV 发现到 W-N 的存在^[22-25]，进一步证明氧缺陷和 W_2N

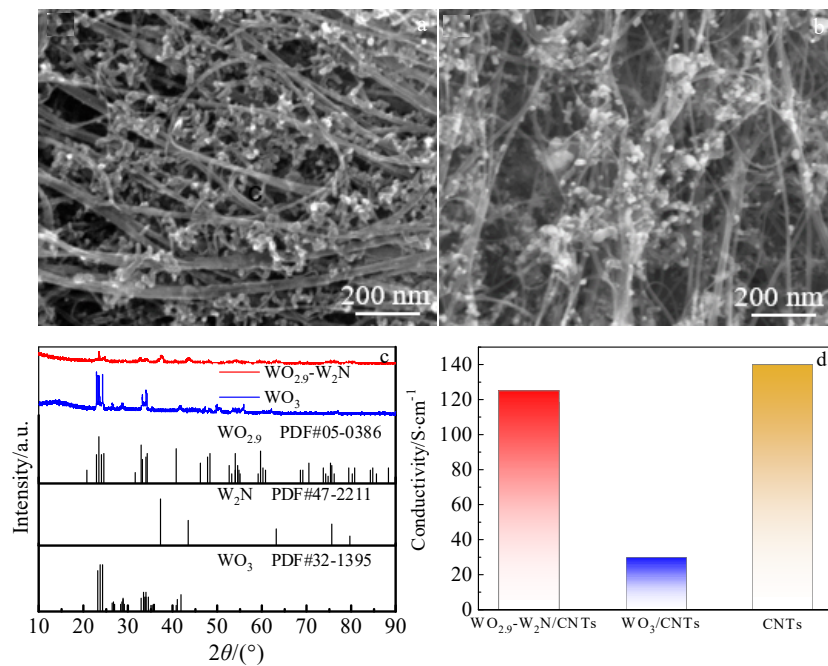


图 2 进行水热生长纳米颗粒前后 CNTs 的 SEM 照片、水热及煅烧后的 XRD 图谱和不同电极的电导率

Fig.2 SEM images of CNTs before (a) and after (b) hydrothermal growth of nanoparticles; XRD patterns after hydrothermal and calcinations (c); conductivity of different cathodes (d)

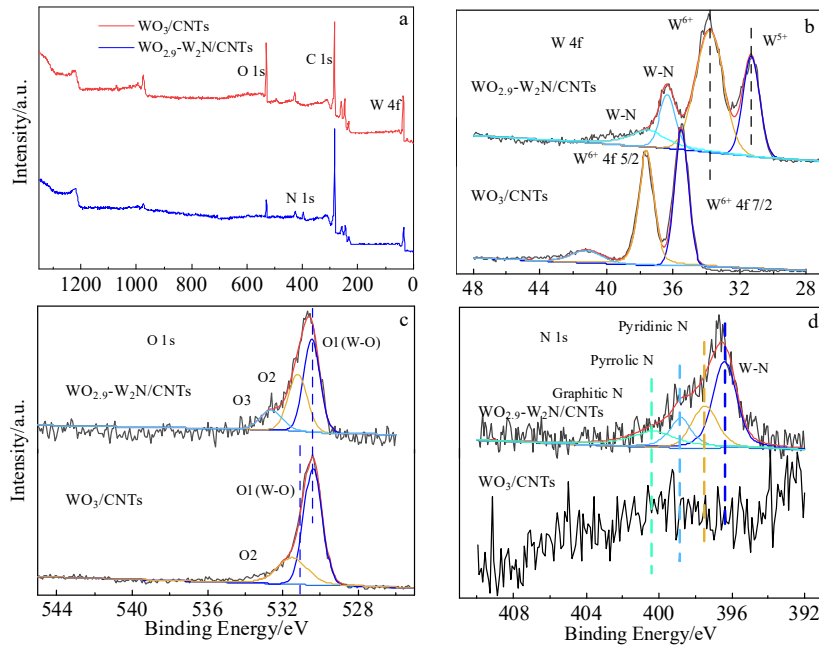


图 3 WO₃/CNTs 和 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of WO₃/CNTs and WO_{2.9}-W₂N/CNTs: (a) full spectrum, (b) W 4f, (c) O 1s, and (d) N 1s

的存在。说明 WO₃ 的薄膜在进行煅烧后，将部分 WO₃ 氮化为 W₂N，因此通过 WCl₆ 无水乙醇溶液喷洒到 CNTs 膜上进行水热煅烧制备 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 复合材料的方法是有效可行的。

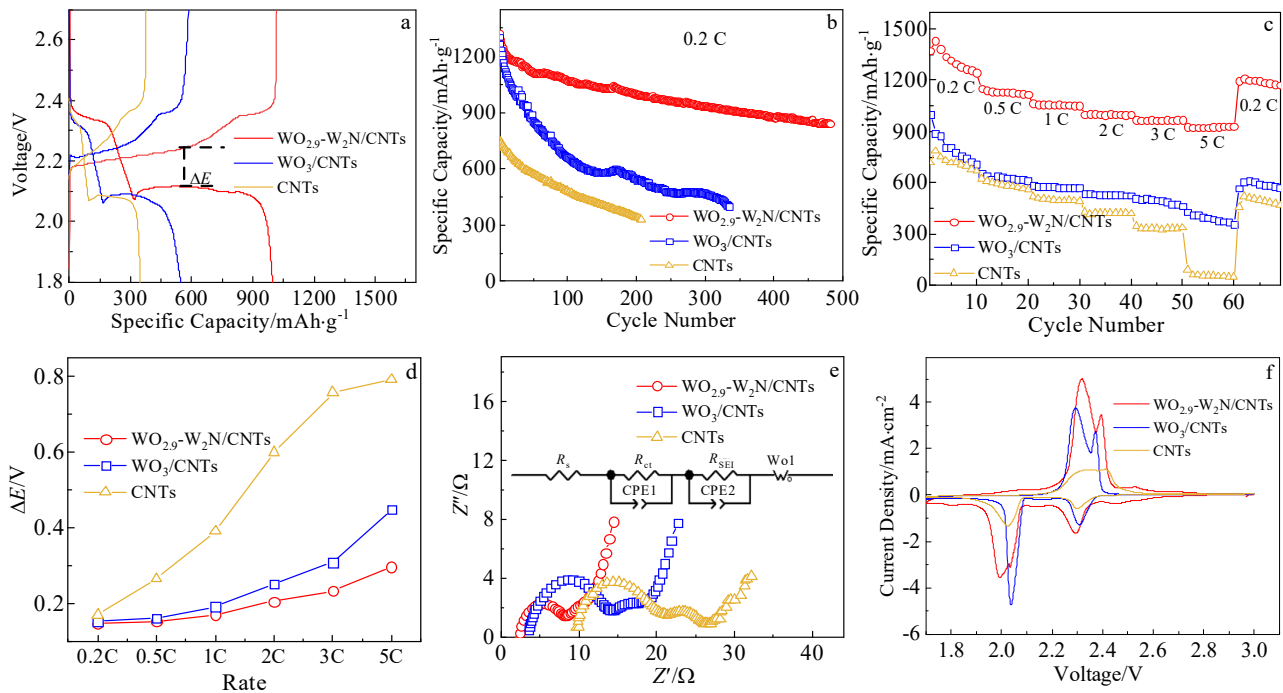
2.2 电化学性能

图 4 为活性物质载量 (1.5 mg·cm⁻²) 时电池的 electrochemical performance。图 4a 为 0.2 C 倍率下，200 次循环后电池的充放电曲线，3 个电池都表现出 2.3 和 2.1 V 的双放电平台。但对于占大部分放电容量的第 2 个平台，三者有较大差距，基于 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的电池放电比容量最高，达到 1000 mAh·g⁻¹；这一阶段对应 LiPSs 向 Li₂S 的转变^[26]，由于放电产物 Li₂S 对离子和电子近乎绝缘，在后续沉积过程中，LiPSs 难以从载体中获电子，且已沉积的 Li₂S₂ 很难从电解液中获 Li⁺，导致活性物质利用率低。这一差距说明 WO_{2.9}-W₂N 可有效促进 LiPSs 转变，并有足够的活性位点供其沉积。在 200 次循环后，WO_{2.9}-W₂N/CNTs 电池放电比容量达 997 mAh·g⁻¹，而基于 CNTs 的电池只有 347 mAh·g⁻¹。电池的极化电压分别为 0.12、0.20 和 0.25 V，表明 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 载体有利于电子转移，反应速度快。

图 4b 为 0.2 C 时的循环性能，可明显看出基于 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的电池进行 500 次循环后，放电比容量仍可达 850 mAh·g⁻¹；相比之下，基于 WO₃-CNTs 的

电池初始放电比容量差别不大均有 1300 mAh·g⁻¹ 的比容量，但仅循环 300 次后放电比容量衰减至 400 mAh·g⁻¹；而对比基于 CNTs 的电池，循环 200 次后放电比容量从 750 mAh·g⁻¹ 衰减至 330 mAh·g⁻¹。说明基于 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的电池具有更优异的循环稳定性，这是因为 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 转化的催化效果更强，而对于 CNTs，其对穿梭抑制效果不明显，对活性物质催化转化贡献较少，故其电池的循环性能更差。

图 4c 为电池 0.2 C-5 C-0.2 C 的倍率性能。WO_{2.9}-W₂N/CNTs 显示了优异的倍率性能，在 5 C 电流下放电比容量为 920 mAh·g⁻¹，并在 10 次循环内保持稳定，倍率从 5 C 降低至 0.2 C 后，电池仍然表现高的容量及稳定性，说明经过大电流放电，电极结构仍能保持稳定。而对于以 WO₃-CNTs 和 CNTs 为载体的电池，在 5 C 下放电比容量仅为 400、50 mAh·g⁻¹；调低倍率后，放电比容量较原来有一定降低。图 4d 为不同倍率下电池的极化电压，初始电池的极化电压别不大，都为 0.15 V 左右，随着倍率增大，WO_{2.9}-W₂N/CNTs 电池极化电压增加不明显，仅为 0.1 V，而 WO₃-CNTs 和 CNTs 极化明显增加，倍率为 5 C 时，极化电压分别为 0.45 和 0.8 V。图 4e 为交流阻抗谱，3 个电池的阻抗图都具有 2 个半圆，根据拟合的等效电路，高频区第 1 个为电解

图 4 WO_{2.9}-W₂N/CNTs, WO₃/CNTs 和 CNTs 电池的电化学性能Fig.4 Electrochemical performance of WO_{2.9}-W₂N/CNTs, WO₃/CNTs and CNTs: (a) charge-discharge curves after 200 cycles, (b) cycle performance at rate of 0.2 C, (c) rate performance, (d) polarization voltage curves at different rates, (e) EIS, and (f) CV curves

液界面 (SEI) 膜阻抗 (对应 R_{SEI}), 中频区为电荷转移电阻 (对应 R_{ct}), R_s 为电池内部总电阻, W_o1 为低频区 Warburg 阻抗, 反映锂离子扩散能力^[27]. WO_{2.9}-W₂N/CNTs、WO₃-CNTs、CNTs 的电池内阻分别为 2.17、3.7 和 10 Ω 。与 CNTs 电池相比, WO_{2.9}-W₂N/CNTs 表现出最小的内阻 2.17 Ω , 同时其电荷转移电阻 (R_{ct}) 也是最小的, 其主要原因是 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 的快速催化转化, 从而实现 LiPSs 的快速转化。同时 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 材料具有导电性也是 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 电池表现出更好阻抗性能的另一个原因。而 WO₃/CNTs 电池与 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 电池相比, 内阻增大的主要原因在于 WO₃ 本身的电子绝缘性^[28-29], 在图 2d 电阻率测试中, WO₃ 电导率仅为 30 $S \cdot cm^{-1}$, 低于 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的 125 $S \cdot cm^{-1}$ 。图 4f 为电池 CV 曲线, 都呈现相同的特征, 在负向扫描中, 主要有 2.3 与 2.05 V 的 2 个峰, 分别对应放电曲线的 2 个平台。氧化峰的峰位差并不大, 但响应电流的大小不同, WO_{2.9}-W₂N/CNTs 电池响应电流最大为 5.1 V, 并且其氧化还原峰间的电压差明显小于其他 2 种电池, 说明 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 活性物质的转化率高; CNTs 的氧化还原峰并未呈尖锐的峰, 这可能是 CNTs 对活性物质的催化转化作用较小, 影响活性物质的转

化率, 使得基于 CNTs 电池的氧化峰并不如 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 表现为尖峰。

2.3 穿梭效应抑制机理分析

为深入了解 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 与 LiPSs 相互作用的反应机理, 对其进行了原位 UV-Vis 光谱分析。测试装置为一可进行充放电的密闭比色皿, 正极分别为 S₈@CNTs、S₈@WO₃/CNTs、S₈@WO_{2.9}-W₂N/CNTs, 负极为锂箔, 两者贴于绝缘的玻璃板两侧, 将电解液注入比色皿中进行充放电循环。

图 5a 为 S₈@CNTs 的二阶导数光谱, 吸收波长的连续位移归因于反应过程中可溶性 LiPSs 形成。随着放电反应进行, 吸收波长逐渐向长波方向移动, 随后转向短波, 放电至 1.8 V 时, 最终波长为 470 nm。已有研究表明^[30-33], LiPSs 吸收波长与链长有关, 放电过程中先生成长链 LiPSs, 之后转为短链, 最终转换为固态 Li₂S。由于 CNTs 对 LiPSs 仅为物理吸附, 一旦溶解于容器内, 很难再次进行充电, 故 S₈@CNTs 无充电吸收光谱。

图 5b 和 5d 所示为使用 WO₃/CNTs 作为正极的原位 UV-Vis 放电和充电吸收光谱。随着反应进行, 波长的移动结果是一致的, 但最长波长仅为 506 nm, 说明某种长链物质由于与 WO₃ 作用, 并未溶解于电解液中, 证实了其对 LiPSs 的催化作用。放电完成的最终

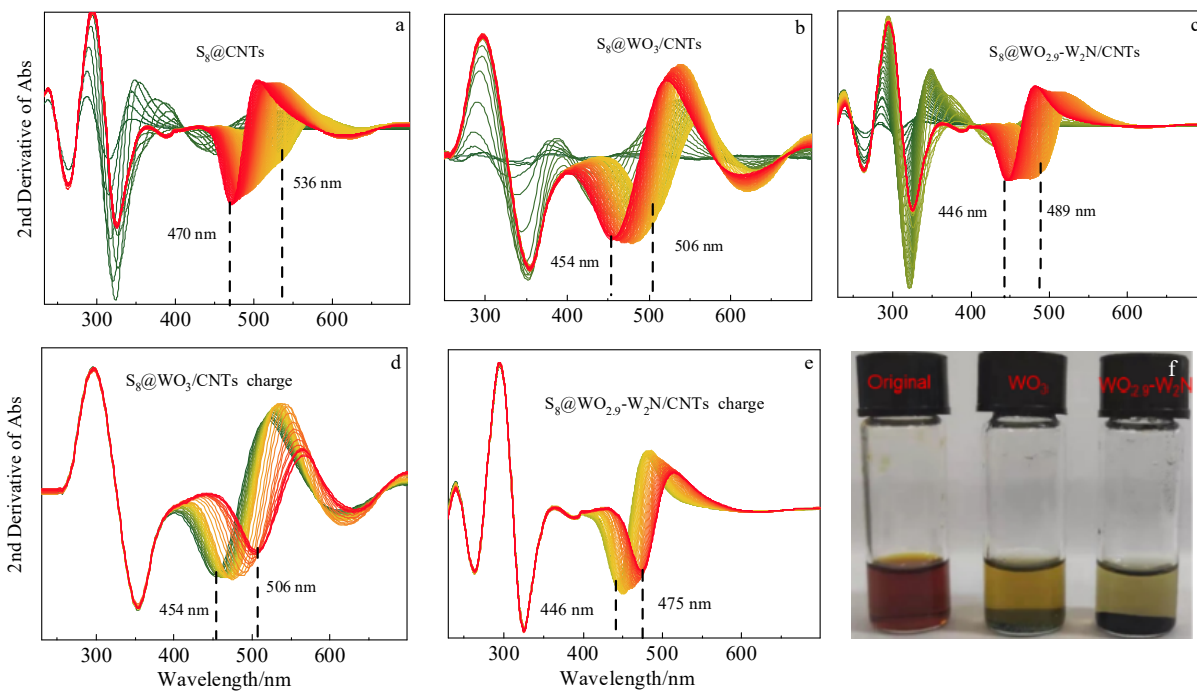


图 5 S₈@CNTs、S₈@WO₃/CNTs 和 S₈@WO_{2.9}-W₂N/CNTs 放电过程原位 UV-Vis 二阶导数图及 WO₃ 和 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 的吸附作用示意图

Fig.5 In-situ UV-Vis second derivative during discharge: (a) S₈@CNTs, (b) S₈@WO₃/CNTs, (c) S₈@WO_{2.9}-W₂N/CNTs; in-situ UV-Vis second derivative during charging: (d) S₈@WO₃ /CNTs, (e) S₈@WO_{2.9}-W₂N/CNTs; (f) schematic diagram of adsorption of WO₃ and WO_{2.9}-W₂N on LiPSs

波长从 470 nm 降低至 454 nm，可能是在催化剂作用下，长链 LiPSs 转变成更短链的 LiPSs，并且由于催化剂存在，可溶性物质的波长与充电吸收光谱一致，都未生成波长大于 506 nm 的长链物质。图 5c 和 5e，使用 WO₃/CNTs 作为正极的原位 UV-Vis 放电和充电吸收光谱，其吸收光谱随放电进行移动至最高波长为 489 nm，充电的最高吸收波长为 475 nm，并未出现更高波长的吸收，比 WO₃/CNTs 充电和放电的波长均更短，说明电极在反应过程中可能只形成了短链 LiPSs。所有光谱对短波长都表现出较强吸收，说明 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 转化过程有更强的催化作用。图 5f 为 WO₃ 和 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 的吸附作用示意图；原始 LiPSs 溶液为红棕色，将相同量的粉末加入并静置一段时间后，溶液颜色变淡，加入 WO₃ 粉末，溶液变成淡黄色，而加入 WO_{2.9}-W₂N 后，只能看到一点黄色，近乎透明，说明 WO_{2.9}-W₂N 对 LiPSs 的吸附锚定效果更强。

图 6a 为 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 表面滴加 Li₂S₆ 后 S 2p 峰，对于低结合能处，主要为 163.2 和 164.4 eV 的末端硫 (ST-1) 和桥结硫 (SB-1)，表明样品表面的硫为 LiPSs，高结合能处出现了硫代硫酸盐 ([O₃S-S]²⁻, 169.2 eV) 和多硫酸酯 ([O₃S²⁻(S)_{x-2}-

S₂O₃]²⁻, 170.4 eV)，已有文献证明这 2 种物质为金属氧化物中的氧与 LiPSs 反应的产物^[34]。这 2 种物质的存在有利于诱导最终产物 Li₂S 的均匀成核，Li₂S 在载体表面的均匀沉积可显著降低后续氧化还原反应过电位。图 6b 为锂元素的分峰，除了 55.2 eV 的 Li-S 键，还与 WO_{2.9} 中的氧结合，产生 56.3 eV 的 Li-O，以及和 W₂N 结合在更高结合能处产生的 Li-N 键^[35]，这 2 种化学键的形成证明其对 LiPSs 具有强吸附锚定效果，从而避免了 LiPSs 的溶解。

此外，还在 -1~-0.2 V 进行了 LSV 测试，以判断催化活性^[36]。图 6c 为不同电极的 LSV 曲线，WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的起始电压最低，为 -0.9 V，响应电流最大，表明固体 Li₂S 向可溶性 LiPSs 的转化具有更快的反应动力学。WO₃/CNTs 的起始电压为 -0.83 V，响应电流为 2 mA，CNTs 表现出最高的起始电压，在 -0.5 V 才开始有电流响应。此外，通过 LSV 曲线计算得出的 Tafel 斜率也显示了 3 个电极的催化活性差异，WO_{2.9}-W₂N/CNTs 的斜率为 57.6 mV·dec⁻¹，表现出最高的催化活性，WO₃/CNTs 次之，斜率值为 130 mV·dec⁻¹，而对于 CNTs，几乎没有催化效果，斜率值达 193.3 mV·dec⁻¹，说明 WO_{2.9}-W₂N/CNTs 具有

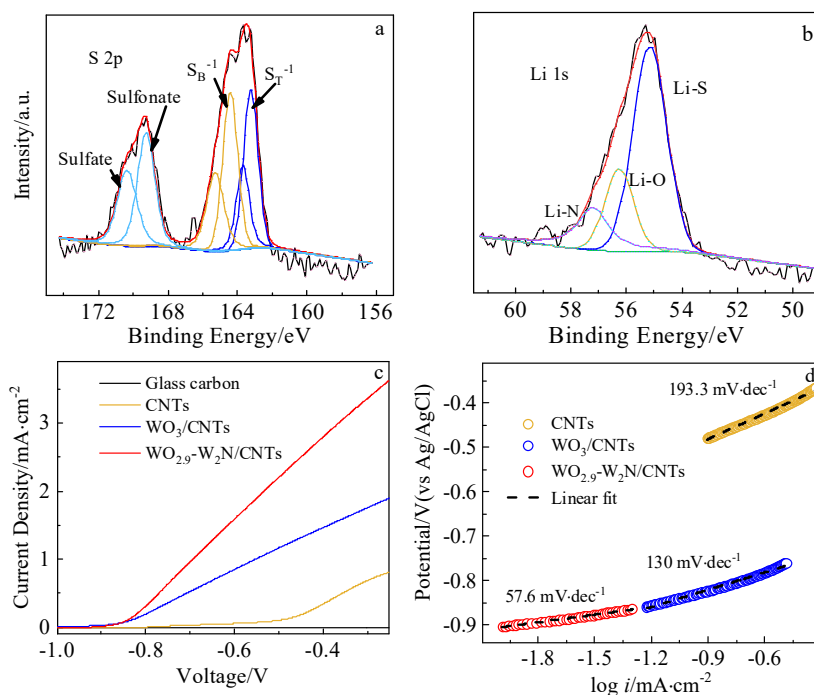


图 6 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 滴加 Li_2S_6 后表面 XPS 谱、LSV 曲线和 Li_2S 氧化的 Tafel 斜率

Fig.6 Surface XPS spectra of $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ after dropwise addition of Li_2S_6 : (a) S 2p; and (b) Li 1s; (c) LSV curves; (d) Tafel plot of Li_2S oxidation

最优异的反应动力学和高催化活性。因此， $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 的穿梭抑制主要通过光滑的捕获-锚定-催化转化 3 个过程，溶解的 LiPSs 可被有效再利用，穿梭效应可得到有效抑制。

3 结 论

1) 通过化学气相沉积 (CVD) 法制备负载 WCl_6 的 CNTs 连续体，经后续水热反应和煅烧制备 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 复合材料，将其作为载硫层实现抑制穿梭效应的作用。

2) 制备复合材料具有强吸附锚定效果。首先 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}$ 通过与 LiPSs 中的 Li^+ 结合，形成 Li-O 键从而对 LiPSs 进行化学吸附锚定，另外 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N}$ 不仅形成了 Li-O 键，还与 W_2N 形成了 Li-N 键，可加强基体对 LiPSs 的化学吸附，同时 W_2N 也可改善 WO_3 导电性较差的问题。

3) $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 制备的电池具有优异的电化学性能，0.2 C 倍率下，进行 500 次循环，放电容量依然保持大于 $850 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对 Li_2S /甲醇为电解质进行的 Li_2S 转化催化作用测试，结果显示 $\text{WO}_{2.9}\text{-W}_2\text{N/CNTs}$ 的 Tafel 斜率为 $57.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，明显小于 WO_3/CNTs 和 CNTs，表明其对在电化学反应具有优异的催化效果。

参考文献 References

- [1] Kaiser M R, Han Z J, Liang J *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2019, 19: 1
- [2] He J R, Manthiram A. *Energy Storage Materials*[J], 2019, 20: 55
- [3] Zhang P, Liu C, Yang Y D *et al.* *Chemistry-An Asian Journal*[J], 2021, 16(10): 1172
- [4] Ji X, Lee K T, Nazar L F *et al.* *Nature Reviews Materials*[J], 2009, 8(6): 500
- [5] Ng S F, Lau M Y L, Ong W J *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(50): 2008654
- [6] Zhou G M, Zhao S Y, Wang T S *et al.* *Nano Letters*[J], 2019, 20(2): 1252
- [7] Luo D, Zhang Z, Li G R *et al.* *American Chemical Society*[J], 2020, 14(4): 4849
- [8] He J, Bhargava A, Manthiram A *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12(1): 2103204
- [9] Qi C Y, Li Z, Sun C Z *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(44): 49626
- [10] Li N, Xu Z M, Wang P *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 398: 125432
- [11] Zhang B, Luo C, Deng Y Q *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2020, 10(15): 2000091

- [12] Liu T, Zhang M, Wang Y L *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(30): 1802349
- [13] Wu Z P, Liu K X, Lv C *et al. Small*[J], 2018, 14(3): 1800414
- [14] Zheng Xiaoyan(郑小燕), Jia Shikui(贾世奎), Xie Ping(谢萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2192
- [15] Wang Xin(王鑫), Wang Juan(王娟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 190
- [16] Diao J X, Qiu Y, Liu S Q *et al. Advanced Materials*[J], 2020, 32(7): 1905679
- [17] Choi S, Seo D H, Kaiser M R *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(9): 4596
- [18] Wei T T, Peng P P, Ji Y R *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2022, 71: 400
- [19] Zhang S P, Yao Y, Jiao X J *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(43): 2103846
- [20] Wang J Y, Wang W J, Zhang Y G *et al. Materials Letters*[J], 2019, 255: 126581
- [21] Wei T T, Liu X, Yang S J *et al. Journal of Energy Chemistry*[J], 2023, 80: 603
- [22] Wang H E, Yin K, Qin N *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(17): 10346
- [23] Cao Y Y, Wang L F, Chen M Y *et al. RSC Advances*[J], 2021, 11(33): 20285
- [24] Yi T F, Qiu L Y, Mei J *et al. Science Bulletin*[J], 2020, 65: 546
- [25] Chang H, Guo Y F, Liu X *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2023, 327: 122469
- [26] He D Y, Cao L Y, Huang J F *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2022, 429: 131945
- [27] Wang H Y, Du X H, Li J D *et al. Electrochimica Acta*[J], 2022, 403: 139644
- [28] Xu N, Qian T, Liu X J *et al. Nano Letters*[J], 2016, 17(1): 538
- [29] Saqib N, Ohlhausen G M, Porter J M. *Journal of Power Sources*[J], 2017, 364: 266
- [30] Yang B Z, Xie P, Luo Q *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31: 2110665
- [31] He Q, Freiberg A T S, Patel M U M *et al. Journal of The Electrochemical Society*[J], 2020, 167(8): 080508
- [32] Ruan S J, Huang Z C, Cai W D *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 385: 123840
- [33] Zhao Wang, Ming Feng, Hao Sun *et al. Nano Energy*[J], 2019, 59: 390
- [34] Ma C, Zhang Y Q, Feng Y M *et al. Advanced Materials*[J], 2021, 33(30): 2100171
- [35] Wang X, Luo D, Wang J Y *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2021, 60(5): 2371
- [36] Liu J B, Li H P, Wang J Y *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(40): 2101

Effect of Conductive Nitride-Modified Tungsten Oxide Catalyst on Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Batteries

Yao Dekun¹, Luo Qin¹, Jiang Luxuan¹, Hu Xin¹, Li Yesheng¹, Wu Ziping¹, Xu Xiaoming², Wang Haifeng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Jiangxi Anchi New Energy Technology Co., Ltd, Shangrao 334113, China)

Abstract: During the preparation of carbon nanotube films (CNTs), the precursor WCl_6 alcohol solution was sprayed by floating catalyst CVD, and then a film was formed by natural drying; subsequently the film was hydrothermal treated and calcined; finally a $WO_{2.9}$ - W_2N /CNTs composite film was obtained. The W_2N can improve the poor conductivity of WO_3 . In addition, the oxygen vacancies of $WO_{2.9}$ can provide more active sites for the deposition of Li_2S than those of WO_3 . $WO_{2.9}$ - W_2N can form Li-O bond and Li-N bond with polysulfides (LiPSs); as a result, the chemical adsorption and anchoring of LiPSs onto the matrix is strengthened. The prepared lithium-sulfur battery with the composite film as anode possesses excellent electrochemical performances; after 500 cycles at a rate of 0.2 C, its discharge specific capacity remains above $850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. It is demonstrated excellent electrochemical reaction kinetics and its catalytic effect to the electrochemical reactions. The shuttling inhibition of $WO_{2.9}$ - W_2N /CNTs mainly occurs by trapping-anchoring-catalytic conversion.

Key words: carbon nanotube, lithium-sulfur, catalytic conversion, adsorption anchoring; active site

Corresponding author: Li Yesheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8312422, E-mail: yslj@jxust.edu.cn