

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 金属配位聚合物衍生的 $\text{MoS}_2$ 在锂硫电池多硫化物催化转化中的应用

程孟浩, 颜睿, 李爽, 程冲, 赵长生

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 四川成都 610065)

**摘要:** 锂硫电池在充放电过程中存在多硫化物的氧化还原反应动力学缓慢的现象, 导致多硫化锂穿梭效应严重、电池容量衰减等问题。因此, 需要高性能的电催化剂来加速锂硫电池中多硫化物的可逆转化。文中以金属配位聚合物为前驱体合成了多孔碳球负载的钴掺杂二硫化钼( $\text{pcs-Co@MoS}_2$ )材料作为多硫化物催化转化的催化剂, 极大地提升了锂硫电池的循环性能。以 $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 为电极材料的电池在充电和放电过程都展现了较低的 Tafel 斜率(55.47 mV/dec 和 27.57 mV/dec), 表明其较快的反应动力学。恒压放电测试表明,  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  组装的电池具有较高的 $\text{Li}_2\text{S}$ 沉积容量(155.07 mAh/g), 体现出其更高的硫利用率。0.5 C倍率下的充放电测试时,  $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 的初始放电比容量达到了796 mAh/g; 在1 C高倍率的循环测试中, 电池容量在200圈后保持率为80%, 每圈衰减率仅为0.09%。

**关键词:** 金属配位聚合物; 锂硫电池; 多硫化物; 催化转化; 二硫化钼

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

随着电子设备和电动汽车对高能量密度储能器件的需求不断增长, 锂离子电池的升级势在必行。锂-硫(Li-S)电池具有较高的理论比容量(1675 mAh/g)及高能量密度(2600 Wh/kg), 其采用环保、自然储量丰富的单质硫作为正极, 成为目前最有力的高能量密度储能器件之一, 受到了越来越多的关注<sup>[1]</sup>。然而实际应用中, S与 $\text{Li}_2\text{S}$ 的导电性差会导致电化学反应动力学缓慢, 充放电过程中产物相态变化所引起的较大电极体积变化会使电极稳定性变差, 以及多硫化锂(LiPSs)的溶解扩散所造成的穿梭效应导致的电池循环性能差等问题都是Li-S电池发展中面临的重要瓶颈问题<sup>[2-3]</sup>。近年来, 为了解决上述问题, 提高Li-S电池的性能, 研究者们做出了大量的努力, 其中包括了正极材料的优化, 功能型粘接剂和隔膜的开发, 以及多硫化物催化转化材料的研究<sup>[4-7]</sup>。

设计有催化效果的正极材料已成为提高抑制LiPSs穿梭效应提高锂硫电池容量、能量密度及稳

定性最有前途的方法之一。而金属硫化物具有较好的导电性及LiPSs亲和性, 可以通过金属-硫化学键的偶极相互作用和硫-锂相互作用来锚定LiPSs, 且其特有的层状结构可以增强充放电过程中的传质和离子扩散性能, 是一类具有代表性的锂硫电池电极材料, 在迄今为止已报道的金属硫化物催化剂中, 二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )对LiPSs表现出较高的亲和力<sup>[7-10]</sup>。在已经发现的3种 $\text{MoS}_2$ 构型中(1T, 2H, 3R), 1T型的 $\text{MoS}_2$ 具有较高的导电性, 并在边缘和基面上具有丰富的催化反应活性位点, 因此具有较好催化性能。然而1T型的 $\text{MoS}_2$ 的制备通常较难, 常规合成方法只能得到活性较差的2H型 $\text{MoS}_2$ 。研究发现, 过渡金属原子掺杂可以使 $\text{MoS}_2$ 的电子特性和晶体结构得到优化, 促进1T型 $\text{MoS}_2$ 的生成<sup>[11, 12]</sup>。同时, 掺杂的过渡金属元素会改变材料的态密度分布, 从而进一步影响其催化活性<sup>[13, 14]</sup>。

因此, 本文以金属配位聚合物为前驱体合成了多孔碳负载的过渡金属钴原子掺杂二硫化钼作为

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0197

收稿日期: 2022-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52161145402, 51903178)

通讯联系人: 程冲, 主要从事能源以及生物催化研究, E-mail: chong.cheng@scu.edu.cn;

赵长生, 主要从事聚合物复合材料及膜材料研究, E-mail: zhaochsh70@163.com

锂硫电池正极材料。首先以二氧化硅微球为模板,通过盐酸多巴胺与钴离子的络合作用形成均匀的悬浊液,然后向体系中加入一定量的钼酸钠与多巴胺快速配合,形成稳定的 DA-Co-Mo-SiO<sub>2</sub> 配位聚合物前驱体。经过高温炭化及刻蚀后得到多孔碳负载的氯化钼,最后通过与硫代乙酰胺在高温惰性气氛中硫化处理得到多孔碳负载的 Co 掺杂 1T 型 MoS<sub>2</sub> 催化材料(pcs-Co@MoS<sub>2</sub>)。其中,Co 原子的掺杂一方面促进了 MoS<sub>2</sub> 从 2H 型到 1T 型的转变,从而实现了高含量 1T 型 MoS<sub>2</sub> 的制备;另一方面,Co 的掺杂为材料带来了更多的微孔结构,提升了材料的比表面积,从而实现了更好的限域效应,提升了锂硫电池的容量及稳定性。在使用 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 为正极材料时,组装的电池在 1 C (1675 mA/g) 的倍率下显示出较高的电池比容量(796 mAh/g)和较低的容量衰减(200 次循环衰减率为 0.09%/圈)。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

盐酸多巴胺、二水钼酸钠、六水硝酸钴、氟化氢铵、硫代乙酰胺:阿拉丁试剂;SiO<sub>2</sub> 微球模板:AS40, 粒径 25 nm, 西格玛试剂;盐酸:西陇科学。

X 射线衍射仪:DX-2700BH, 丹东浩元仪器有限公司;蓝电电池测试系统:CT2001A, 武汉蓝电;新威电池测试系统:CT-4008T-5V10mA-164, 深圳新威尔;紫外分光光度仪:L6S, 上海仪电分析仪器。

### 1.2 电极材料的制备及电池组装

首先,将 12.5 g 单分散二氧化硅纳米颗粒悬浮液(Ludox AS-40, 质量分数 40%)稀释到 50 mL 去离子水中,并加入 3 mL 1 mol/L 的盐酸将悬浮液的 pH 值调整为  $\approx 2$ 。另将 2.91 g 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 0.95 g 的盐酸多巴胺溶于 50 mL 水中,滴入二氧化硅分散体中。搅拌使盐酸多巴胺和二氧化硅纳米颗粒

分散体充分混合,再将 50 mL 钼酸钠溶液(含 2.41 g 的 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)缓慢滴入上述混合溶液中(约 10 min),进一步搅拌 1 h。最终离心收集产物,得到配位聚合物前驱体。

将上述前驱体在鼓风干燥箱中干燥,然后在氩气炉中以 5 °C/min 升温至 850 °C 保温炭化 2 h 得到炭化后带硅球模板的碳球。用 4 mol/L 的 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液蚀刻除去二氧化硅模板,得到多孔结构。将得到的产物用硫代乙酰胺在管式炉中硫化,最终得到负载钴掺杂二硫化钼多孔碳球。其制备过程如图 1 所示。对比样 pcs-MoS<sub>2</sub> 的制备过程与 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 相同,只是在前驱体合成中不加入 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。

电池的组装包括以下步骤:①放置 CR2032 负极壳;②放置锂片;③滴加 30  $\mu$ L 电解液;④放置 PP 隔膜;⑤滴加 30  $\mu$ L 电解液;⑥放置正极极片;⑦放置 1.0 mm 厚的垫片;⑧放置弹片;⑨放置 CR2032 正极壳。其中正极极片经过 155 °C 条件下的材料灌硫、制备正极浆料、正极浆料涂布、干燥、极片裁切五步制备而成。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 扫描电镜表征(SEM):**使用的扫描电镜型号为 Apreo S HiVoc(美国 FEI 公司)。测试前进行样品喷金,测试电压为 15 kV。

**1.3.2 粉末 X 射线衍射(XRD)分析:**测试时,设定的管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,测量时间为 0.2 s,步宽角度为 0.03°。换算后即扫描的速度为 9 (°)/min。

**1.3.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析:**采用 ESCAL 250 型光电子能谱仪(美国赛默飞公司),粉末样品压片制样,测试光斑尺寸 400  $\mu$ m,扫描 20 圈。

**1.3.4 N<sub>2</sub> 吸附脱附比表面积测试:**使用 Autosorb IQ3 型比表面积测试仪(美国康塔仪器)进行测试。低温下使用氮气气氛对材料进行吸附脱附实验,通过

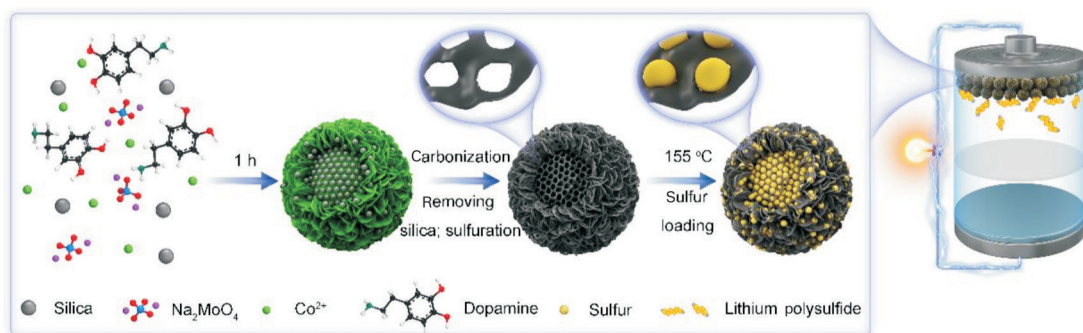


Fig.1 Schematic diagram of the pcs-Co@MoS<sub>2</sub> preparation

Brunauer-Emmett-Teller(BET)理论对等温吸脱附曲线进行分析,进而得出比表面积、孔径、孔容等一系列材料内部物理结构信息。

**1.3.5 循环伏安法(CV)测试:**电池的CV测试在辰华电化学工作站(CHI760E 电化学工作站,上海辰华)进行,普通电池的扫描速率为0.1 mV/s,对称电池的扫描速率为3 mV/s,扫描圈数均为3圈。

**1.3.6 交流阻抗(EIS)测试:**EIS测试在辰华电化学工作站进行,频率范围为 $10^2\sim 10^5$  Hz,振幅为5 mV。

**1.3.7 硫化锂沉积测试:**采用新威电池测试系统进行测试。沉积时,在2.05 V的恒电位放电下使 $\text{Li}_2\text{S}$ 成核,直至电流低于 $10^{-5}$  A。

**1.3.8 充放电循环测试:**使用蓝电电池测试系统对扣式电池进行恒电流充放电测试,工作电压为1.6~2.8 V。

**1.3.9 多硫化锂吸附测试:**将10 mg材料分别加入稀释好的2 mmol/L  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 溶液中,振荡静置过夜后观

察颜色,进行对比,同时对上清液进行紫外(UV)吸收光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构分析

SEM结果表明,经过刻蚀和硫化的最终产物 $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 和 $\text{pcs-MoS}_2$ 是大小均匀的球状颗粒(Fig.2(a),Fig.2(d))。同时,由于二氧化硅微球模板的去除, $\text{pcs-MoS}_2$ 和 $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 表面及内部均存在大量的多孔结构(Fig.2(b~c),Fig.2(e~f))。且在两者球形表面都能观察到片状的结晶,推测是 $\text{MoS}_2$ 的微晶(Fig.2(b),Fig.2(e))。两者的粒径大小和表面形貌没有明显区别,均为多孔结构的微球。

采用 $\text{N}_2$ 吸附/脱附分析 $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 与 $\text{pcs-MoS}_2$ 的比表面积与孔径分布。 $\text{pcs-Co@MoS}_2$ 和 $\text{pcs-MoS}_2$ 的 $\text{N}_2$ 吸附脱附曲线均为IV型等温线(Fig.3(a)),说明两者均含有介孔结构,与SEM中观察的结

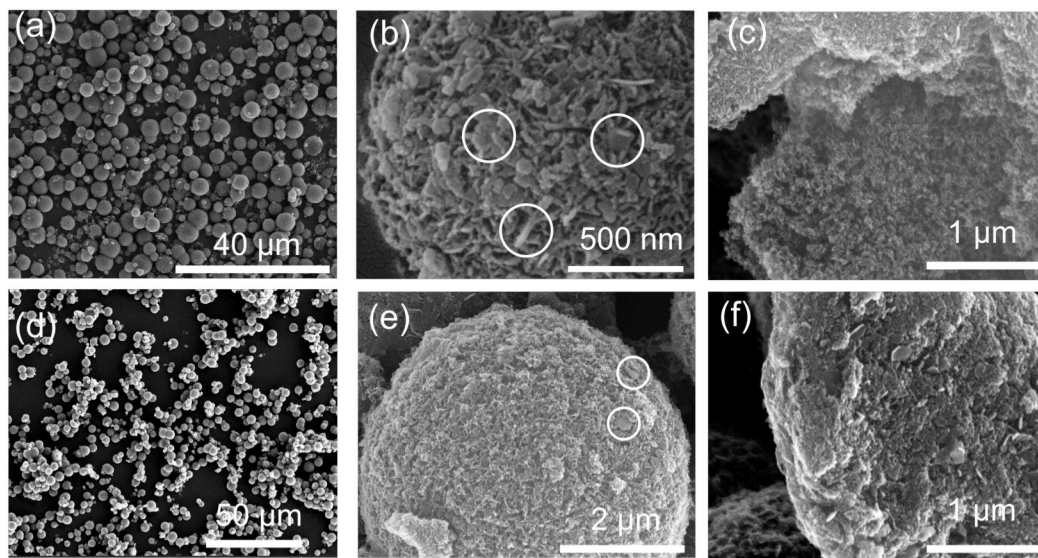


Fig.2 SEM of  $\text{pcs-MoS}_2$  (a,b) morphology and (c) cross section; SEM of  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  (d,e) morphology and (f) cross section (the crystals formed on the surface are circled by white cycle)

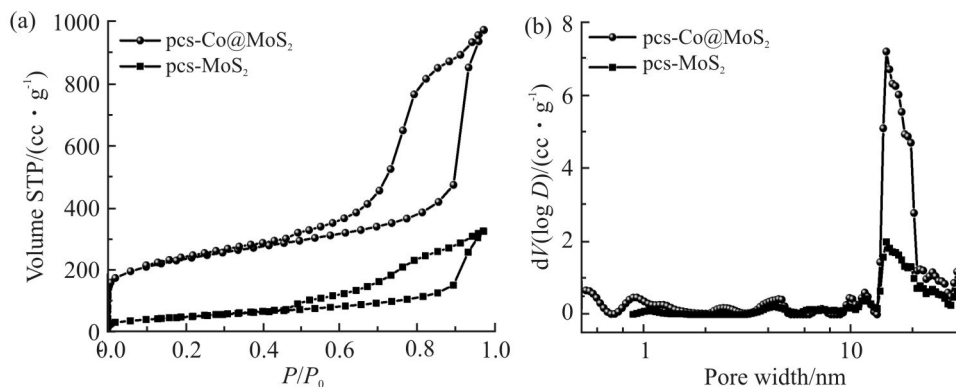


Fig.3 (a) $\text{N}_2$  adsorption and desorption and (b) pore size distribution curves of  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  and  $\text{pcs-MoS}_2$

果一致。在吸附脱吸附曲线中可以观察到在  $P/P_0$  接近于 0 时(即在毛细孔开始吸附  $N_2$  时,体现的是微孔大小),样品  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  和  $\text{pcs-MoS}_2$  有明显差别。在  $P/P_0$  接近于 0 时,  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  的吸附脱吸附曲线快速上升,表明  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  中的微孔的含量远大于  $\text{pcs-MoS}_2$ 。此外,孔径分布曲线(Fig.3(b))显示两者的孔径分布相近,平均孔径为 16~18 nm。经过计算,  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  的总孔容量 ( $1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 约为  $\text{pcs-MoS}_2$  总孔容量 ( $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 的 3 倍,这可能是由于钴掺杂的材料在煅烧过程中被还原为单质钴,而后被氟化氢铵刻蚀留下更多的微孔结构。  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  较大的孔容量也为其在后期的载硫中提供了一定的优势,同时在反应过程中也可以改善锂硫电池充电过程中材料体积的膨胀问题。

通过粉末 X 射线衍射进一步研究了不同样品的相结构和组成(Fig.4)。  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  与  $\text{pcs-MoS}_2$  的 XRD 衍射图谱均显示出了  $\text{MoS}_2$  的特征峰,与卡片(PDF#37-1492)一致,其强度最高的峰对应  $\text{MoS}_2$  特征峰(002),证明了  $\text{MoS}_2$  的成功合成。由 XRD 的图像可以大致看出两者结晶度相似,为了详细分析 2 个样品组分之间的差异,进一步对样品进行 XPS 测试和分析。

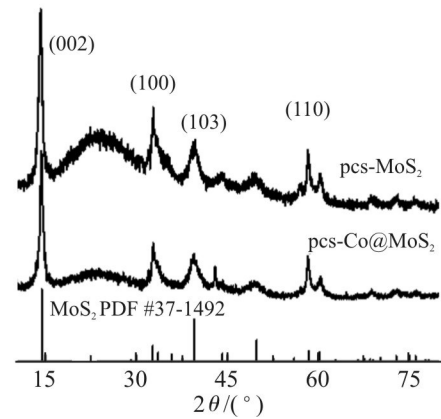


Fig.4 XRD patterns of  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  and  $\text{pcs-MoS}_2$

通过  $\text{Mo}3d$  轨道的分谱拟合可以发现,  $\text{pcs-MoS}_2$  和  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  样品中均含有多种价态的 Mo 元素,其中结合能在 228.5 eV ( $3d_{5/2}$ ) 和 231.6 eV ( $3d_{3/2}$ ) 附近的峰对应 1T 相的  $\text{MoS}_2$  中的 Mo 元素,而在 232.5 eV ( $3d_{5/2}$ ) 和 229.4 eV ( $3d_{3/2}$ ) 附近的峰则对应 2H 相  $\text{MoS}_2$  中的 Mo 元素 (Fig.5(a))。通过计算和统计相应的 Mo 元素峰面积,可以看到  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  样品中 1T 相的  $\text{MoS}_2$  含量为 64.55%,明显高于  $\text{pcs-MoS}_2$  (27.21%)。证明在热处理的过程中,通过过渡金属 Co 原子的掺杂可以诱导部分 2H 相的  $\text{MoS}_2$  转变成

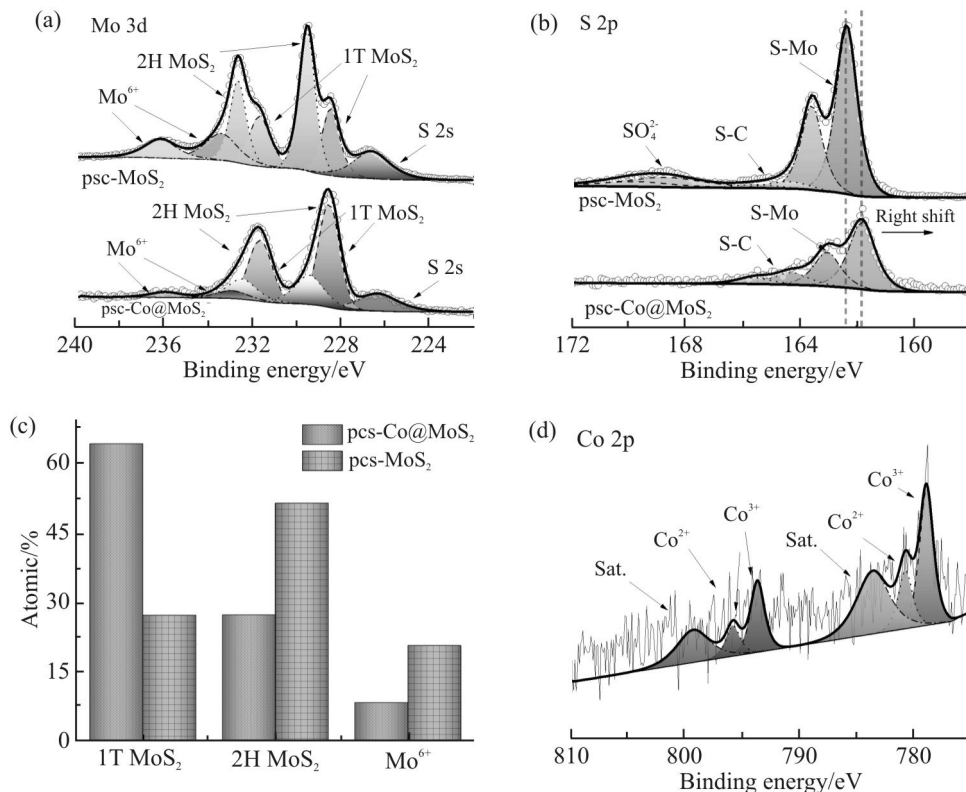


Fig.5 XPS spectra of (a)  $\text{Mo}3d$  and (b)  $\text{S}2p$  in  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  and  $\text{pcs-MoS}_2$  samples; (c) contents of different Mo in  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  and  $\text{pcs-MoS}_2$  samples; (d) XPS spectrum of Co in  $\text{pcs-Co@MoS}_2$  sample

1T相的MoS<sub>2</sub>。其次,通过S2p轨道的分谱拟合,可以看出 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>样品的 Mo—S 键的结合能在 161.80 eV (S2p<sub>3/2</sub>) 及 163.03 eV (S2p<sub>1/2</sub>) (Fig.5(b)), 而 pcs-MoS<sub>2</sub> 样品的 Mo—S 键的结合能在 162.34 eV (S2p<sub>3/2</sub>) 及 163.57 eV (S2p<sub>1/2</sub>), 存在明显的 Mo—S 键向低结合能处的偏移,这种偏移验证了 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 样品中 1T 相 MoS<sub>2</sub> 含量的增多<sup>[15]</sup>。此外, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 样品存在较弱的 Co2p 峰 (Fig.5(d)), 证明了 Co 原子的成功掺杂。

## 2.2 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 的吸附测试

为了进一步验证 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 和 pcs-MoS<sub>2</sub> 对 LiPSs 的吸附能力,对上述样品分别进行了 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 的吸附实验研究。如 Fig.6 所示, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 溶液颜色为黄色,当 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 和 pcs-MoS<sub>2</sub> 分别加入到 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 溶液中并静置, 12 h 后溶液有不同程度的褪色,但是明显可以看出 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 样品吸附后的溶液接近澄清透明,而含有 pcs-MoS<sub>2</sub> 样品的溶液颜色仍有淡黄色存在。分别对上述吸附后的溶液进行了紫外吸收光谱分析,从紫外光谱图中可以看到, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 吸附后的溶液在波长~410 nm 处的吸收峰基本消失, pcs-MoS<sub>2</sub> 吸附后的溶液在~410 nm 处仍有较强的 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 吸收峰。这说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 对

Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 具有很强的吸附能力,而良好的吸附性能对抑制穿梭效应以及促进后续多硫化锂的转化有促进作用<sup>[9]</sup>。

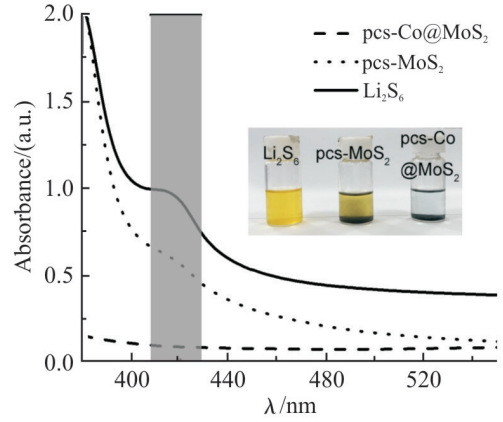


Fig.6 UV absorption spectra and photos of Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> solution with pcs-Co@MoS<sub>2</sub> and pcs-MoS<sub>2</sub> samples

## 2.3 电化学催化测试

多硫化物的催化转化性能是影响锂硫电池性能的重要因素,因此,进行了多种电化学催化性能测试<sup>[8]</sup>。如 Fig.7(a) 所示,由 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 与 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 2 种含硫正极组装的电池在 0.1 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线可以看出, pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的氧化还原峰明显高于 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池。对于

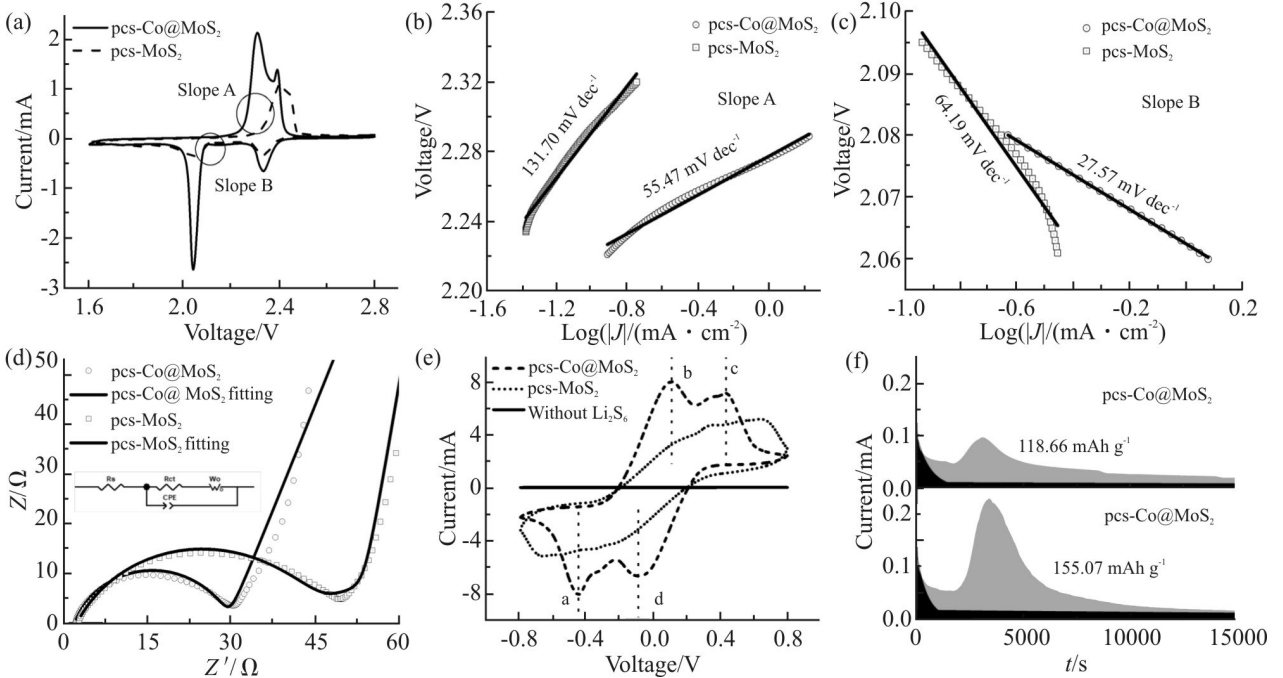


Fig.7 (a) CV curves of lithium-sulfur batteries with pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S and pcs-MoS<sub>2</sub>/S as cathodes at scanning rate of 0.1 mV/s; (b,c) Tafel slope calculated from the CV curves at (a); (d) EIS curves of lithium sulfur batteries with different cathodes; (e) CV curves of symmetrical batteries with different electrodes at scanning rate of 3 mV/s; (f) potentiostatic discharge curves of batteries with different cathodes

还原峰, 虽然 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池和 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池的电位相接近(均在~2.33 V 和~2.05 V 附近), 但是 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的还原峰电流(-2.62 mA 和-0.67 mA)要远远高于 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池(-0.37 mA 和-0.36 mA), 说明其还原反应发生得比较迅速, 且材料导电性较高, 电池拥有良好的反应动力学。对于氧化峰, pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的峰电位(2.31 V 和 2.39 V)则要比 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池(2.40 V 和 2.43 V)小很多, 说明了其过电位较小, 催化作用使得其化学反应势垒减小, 在反应过程中电极催化材料确实起到催化多硫化锂转化作用, 这在后续的充放电试验中也能得到验证。

Tafel 斜率分析被用来进一步揭示不同正极的催化活性。如 Fig. 7(b)所示, 以 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池在 slope A 处的 Tafel 斜率明显更低, 表明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 材料在催化 Li<sub>2</sub>S 氧化时的动力学速率更快。而 slope B 处的 Tafel 曲线则对应的是高阶可溶多硫化锂硫向低阶多硫化锂还原的过程(Fig. 7(c)), pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的 Tafel 斜率明显低于 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池, 说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 也更有利于 Li<sub>2</sub>S 的还原。

Fig. 7(d)为 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 和 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池的

EIS 分析, 通过图中插入图片的等效电路模拟计算后可以得到 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池的  $R_s$  值 (2.163  $\Omega$ ) 和  $R_{ct}$  值 (43.3  $\Omega$ ) 均大于 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池 ( $R_s=1.797 \Omega$ ,  $R_{ct}=24.45 \Omega$ ), 说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 材料的电导率较好。同时, 可以看到 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的 EIS 阻抗在低频区的直线斜率比 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池更大, 说明其具有更小的离子扩散电阻。这些都将有利于硫的利用率和电池容量的提升。

为了进一步研究 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 对多硫化锂的催化作用, 本文还对材料进行了对称双电极电池的 CV 测试 (Fig. 7(e))。在 3 mV/s 的扫描速度下, 2 条 CV 曲线呈现出 2 对氧化还原峰。 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极氧化峰的电位明显低于 pcs-MoS<sub>2</sub> 电极, 说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极的 LiPSs 转换更容易。此外, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极的电流也明显高于 pcs-MoS<sub>2</sub>, 表现出更高的电催化活性, 从而有效缓解了多硫化物的穿梭。

随后, 通过恒电位放电实验测试了材料的硫化锂成核能力。 Fig. 7(f)中 2.05 V 电流响应曲线的积分面积对应于在材料上进行的 Li<sub>2</sub>S 成核容量, 其中 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极的恒电位放电曲线峰值电流出现

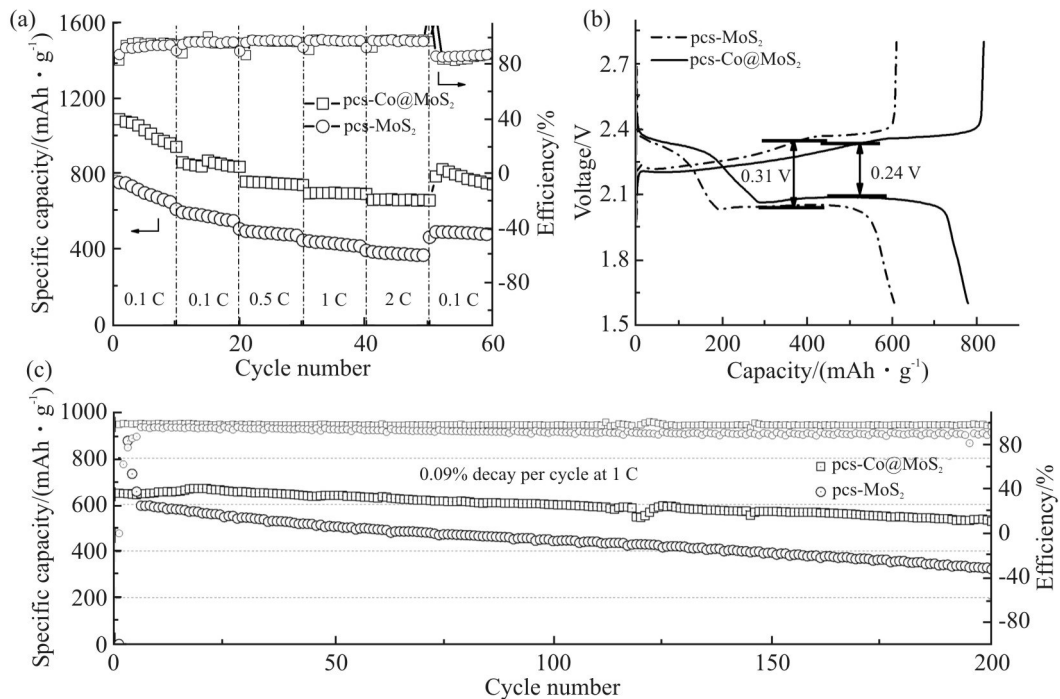


Fig.8 (a) Rate performance of pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S and pcs-MoS<sub>2</sub>/S at various current densities; (b) charge and discharge curves for pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S and pcs-MoS<sub>2</sub>/S at the current density of 0.5 C; (c) cycling performance of pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S and pcs-MoS<sub>2</sub>/S at the current density of 1 C

的时间比 pcs-MoS<sub>2</sub> 更早, 峰强度更高, 说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 材料有助于缩短 Li<sub>2</sub>S 晶粒的成核和生长时间。此外, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极的成核容量为 155.07 mAh/g, 高于 pcs-MoS<sub>2</sub> 电极的成核容量 (118.66 mAh/g), 说明 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 电极上沉积的 Li<sub>2</sub>S 量更大, 这将有利于提升电池的容量。该表征结果表明, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 相较于 pcs-MoS<sub>2</sub> 对 LiPSs 转化为 Li<sub>2</sub>S 终产物的过程具有更强的催化能力, 与 Tafel 斜率结果一致。

#### 2.4 电池性能测试

pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 及 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池的循环充放电性能结果如 Fig.8 所示。在 1.6~2.8 V 的电压范围内, 测试了不同倍率下电池的充放电性能 (Fig.8 (a)), pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池在 0.1 C~2 C 的倍率下均展现了较高充放电容量。同时, 在经历充放电电流密度从低到高转换并且再将电流密度重新降低为 0.1 C 后, pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 的可逆放电容量仍可以回到 827.4 mAh/g。相比之下, pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池的充放电比容量在不同倍率下均比 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池低。电池在 0.5 C 充放电的过程中, 与 pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池相比, pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池具有较低的充放电电压差 ( $\Delta E$ ) (0.24 V vs. 0.31 V) 和较高的充放电比容量 (796 mAh/g vs. 621 mAh/g), 充分证明了 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 催化的 Li-S 电池具有良好的反应动力学 (Fig.8(b))。

如 Fig.8(c) 所示, 在循环倍率达到 1 C 的情况下, pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池的比容量初始值为 658 mAh/g, 循环 200 次后仍可稳定在 528 mAh/g, 容量保持率高达 80%, 平均每圈循环衰减率为 0.09%。相比之下, pcs-MoS<sub>2</sub>/S 电池在 1 C 倍率下经过 200 次循环过后容量仅为 322 mAh/g。综上所述, pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 对多硫化物的催化作用是显著的。

### 3 结论

本文通过配位聚合物前驱体制备了具有大量 1T 相 MoS<sub>2</sub> 结构的 pcs-Co@MoS<sub>2</sub> 复合材料, 它不仅具有较高的比表面积, 可以作为性能优异的正极载硫材料, 同时还具有高效的多硫化物吸附及催化转化活性位点, 可提高锂硫电池充放电过程中的氧化还原速率和效率。本研究所提出的配位聚合物前驱体制备策略, 方法简单, 易于大规模生产, 所制备的 pcs-Co@MoS<sub>2</sub>/S 电池显示出优异的充放电容量及循环稳定性, 展现出了较好的锂硫电池电极材料应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Cheng M, Yan R, Yang Z, *et al.* Polysulfide catalytic materials for fast-kinetic metal-sulfur batteries: principles and active centers [J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2102217.
- [2] Wang S, Chen H, Liao J, *et al.* Efficient trapping and catalytic conversion of polysulfides by VS<sub>4</sub> nanosites for Li-S batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4: 755-762.
- [3] Tao X, Wang J, Liu C, *et al.* Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium-sulfur battery design [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11203.
- [4] Seh Z W, Sun Y, Zhang Q, *et al.* Designing high-energy lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 5605-5634.
- [5] Chen W, Qian T, Xiong J, *et al.* A new type of multifunctional polar binder: toward practical application of high energy lithium sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1605160.
- [6] Hencz L, Chen H, Wu Z, *et al.* Highly branched amylopectin binder for sulfur cathodes with enhanced performance and longevity [J]. *Exploration*, 2022, 2: 20210131.
- [7] Ghazi Z A, He X, Khattak A M, *et al.* MoS<sub>2</sub>/celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1606817.
- [8] Zheng C, Niu S, Lv W, *et al.* Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 33:306-312.
- [9] He J, Hartmann G, Lee M, *et al.* Freestanding 1T MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructures as a highly efficient electrocatalyst for lithium polysulfides in Li-S batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12: 344-350.
- [10] Hu L, Dai C, Lim J M, *et al.* A highly efficient double-hierarchical sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 666-675.
- [11] Ye C, Jiao Y, Chao D, *et al.* Electron-state confinement of polysulfides for highly stable sodium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 1907557.
- [12] Ye C, Chao D, Shan J, *et al.* Unveiling the advances of 2D materials for Li/Na-S batteries experimentally and theoretically [J]. *Matter*, 2020, 2: 323-344.
- [13] Suh J, Tan T L, Zhao W, *et al.* Reconfiguring crystal and electronic structures of MoS<sub>2</sub> by substitutional doping [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 199.
- [14] Zhao X G, Shi Z, Wang X, *et al.* Band structure engineering through van der Waals heterostructuring superlattices of two-dimensional transition metal dichalcogenides [J]. *InfoMat*, 2021, 3: 201-211.
- [15] Qi K, Cui X, Gu L, *et al.* Single-atom cobalt array bound to distorted 1T MoS<sub>2</sub> with ensemble effect for hydrogen evolution catalysis [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5231.

## Metal-Organic Coordination Polymer-Derived MoS<sub>2</sub> Catalysts for High Efficient Polysulfides Conversion in Lithium-Sulfur Batteries

Menghao Cheng, Rui Yan, Shuang Li, Chong Cheng, Changsheng Zhao

*(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)*

**ABSTRACT:** The redox reaction kinetics of polysulfides conversion was sluggish during the charging/discharging process, which resulted in serious shuttle effect and capacity decay of lithium-sulfur batteries. Therefore, high-performance electrocatalysts for accelerating the polysulfides conversion process were highly desired. Herein, porous carbon spheres loaded with Co-doped molybdenum disulfide (pcs-Co@MoS<sub>2</sub>) were synthesized as high performance polysulfides conversion catalysts by using metal-organic coordination polymers as precursors. The lower Tafel slopes (55.47 mV/dec and 27.57 mV/dec) of the batteries consisting of pcs-Co@MoS<sub>2</sub> are observed during charging and discharging process, indicating a fast reaction kinetics. Potentiostatic discharge test shows that batteries with pcs-Co@MoS<sub>2</sub> have a higher deposition capacity of Li<sub>2</sub>S (155.07 mAh/g), which reflects the high sulfur utilization. The cycling performance as assembled lithium sulfur batteries is greatly improved in terms of the initial discharge specific capacity at the rate of 0.5 C (796 mAh/g) measured by charge-discharge test. Most importantly, the capacity retention of the battery is reach to 80% and the decay rate per cycle is only 0.09% after 200 cycles at the charge/discharge rate of 1 C during cycling test.

**Keywords:** metal coordination polymer; lithium-sulfur battery; polysulfides; catalytic conversion; molybdenum disulfide