

嵌锂型 Ta_2WO_8 载体构筑高性能锂硫电池正极

赵汝颖^{1†}, 李成福^{1†}, 代文彬², 吕延鹏², 熊志鹏², 孙浩², 孔令龙^{3*}, 王璐^{1*}

1. 山东农业大学化学与材料科学学院, 山东省高校低碳与绿色农业化学重点实验室, 泰安 271018

2. 山东瑞福锂业有限公司, 泰安 271601

3. 山东农业大学林学院, 黄河下游森林培育国家林业和草原局重点实验室, 泰安 271018

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: linglongkong@sdau.edu.cn; luwang@sdau.edu.cn

2025-04-30 收稿, 2025-07-10 修回, 2025-08-27 接受, 2025-09-20 网络版发表

国家自然科学基金(22209100, 21905289)、山东省自然科学基金(ZR2022QB177, ZR2025MS186)、中国博士后科学基金(2024M751880)、山东省高等学校青创人才引育计划和山东省属普通本科高校教师访学研修计划资助

摘要 锂硫电池凭借高理论能量密度(2600 Wh kg^{-1} , 2800 Wh L^{-1})而成为极具发展潜力的下一代高比能二次电池体系. 然而, 可溶性中间产物多硫化锂(LiPS)的穿梭效应以及硫正极缓慢的氧化还原动力学严重制约了锂硫电池的商业化应用. 针对上述问题, 本研究采用简单水热法合成嵌锂型 Ta_2WO_8 (TWO)微球载体材料, 其中TWO微球由纳米棒组成, 可以提供丰富的催化作用位点, 并在锂硫电池工作电压窗口内表现出良好的可逆锂离子脱嵌性能. 测试结果表明, TWO对LiPS具有较强的极性吸附作用, 并可以作为氧化还原媒介催化硫的电化学转化. 具体而言, 嵌锂态 Li_xTWO 作为锂离子和电子转移媒介, 能够降低其表面吸附硫物种的转化能垒, 促进锂离子和电子快速传递, 并有效抑制LiPS的穿梭效应. 所制备的S/TWO正极能够在1 C倍率下稳定循环1000周, 对应的容量衰减率仅为0.053%/每周; 在高面载量(6.53 mg cm^{-2})下, 该电极仍具有较高的首周容量($1076.89 \text{ mAh g}^{-1}$, 0.05 C)和优异的循环稳定性(容量保持率75.40%/160周). 因此, 具备良好脱嵌锂能力的TWO载体材料能够显著提高硫正极的活性物质利用率, 提升锂硫电池的电化学性能.

关键词 锂硫电池, 嵌锂型载体材料, 钽钨氧化物, 催化, 氧化还原介体

便携式电子产品、电动交通工具的快速发展以及绿色可持续战略的大力实施, 推动着高能量密度二次电池体系的更新迭代^[1,2]. 其中, 基于单质硫(S_8 , 理论比容量为 1675 mAh g^{-1})和金属锂(理论比容量为 3860 mAh g^{-1})多电子反应的锂硫电池因具有数倍于锂离子电池的高理论能量密度(2600 Wh kg^{-1}), 成为下一代高比能二次电池的潜力代表之一. 近年来, 锂硫电池通过硫正极材料优化、电极结构设计及锂负极保护等策略显著提升了比容量和循环寿命(>500次), 但其实际应用

仍受限于硫利用率低等瓶颈问题^[3]. 这一挑战主要源于硫的本征缺陷, 即硫及其放电产物($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)的电子/离子绝缘性导致电化学动力学迟滞, 加之多硫化锂(lithium polysulfides, LiPS)的溶解穿梭效应, 使得硫正极在高硫载量(> 5 mg cm^{-2})、高硫含量(>80 wt%)等实用化条件下难以实现高效硫转化(利用率>80%)^[4].

针对上述问题, 研究者主要通过以下策略提升硫正极的电化学性能: (1) 构建多孔碳、碳纳米管等高比表面积导电网络以增强电子传输, 例如以多孔碳、碳

引用格式: 赵汝颖, 李成福, 代文彬, 等. 嵌锂型 Ta_2WO_8 载体构筑高性能锂硫电池正极. 科学通报, 2026, 71: 1527–1536

Zhao R, Li C, Dai W, et al. Lithium-intercalation type Ta_2WO_8 hosts enabling high-performance lithium-sulfur battery cathodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 1527–1536, doi: [10.1360/CSB-2025-0620](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0620)

纳米管、石墨烯等作为硫载体或制备自支撑电极,但所带来的大量孔隙通常会导致电极的体积能量密度显著下降^[5-7]; (2) 引入电催化剂(如过渡金属氧化物、氮化物等)作为载体,通过化学吸附抑制LiPS穿梭并催化硫转化反应,但其在提升厚电极的离子/电子协同传输能力方面仍显不足^[8-11]; (3) 采用醌类衍生物、金属茂络合物等有机氧化还原介体构建电子转移旁路^[12,13],促进活性材料与导电基底之间的电子转移,提高电极的动力学性能。然而,上述有机小分子或大分子在电解液中易发生溶解,并引发分子向锂负极扩散,导致库仑效率降低^[14]。

因此,若采用具有储锂活性的过渡金属化合物作为氧化还原型载体,将有望结合过渡金属化合物载体和有机氧化还原型介体的优势,即利用该类载体独特的极性吸附和催化活性、化学稳定性和电化学特性,协同促进硫正极电化学性能提升。目前,索鏊敏团队^[15]利用 Mo_6S_8 构建了嵌入转换型混合电极,发现嵌锂态 $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 不仅能增强LiPS吸附并抑制穿梭效应,还能形成高效电子/离子双通道网络,从而有效降低硫正极碳含量(~10 wt%)、气孔率(55 vol%)和电解液用量(~1.2 $\mu\text{L mg}^{-1}$),提高锂硫电池的实际能量密度(366 Wh kg^{-1} /581 Wh L^{-1})。同时,该团队进一步证明, Mo_6S_8 涂层可以有效抑制 Li_2S 绝缘层形成,并显著提升高硫载量正极的倍率性能和循环稳定性^[16]。Liu等人^[17]通过理论计算证实, Nb_2O_5 和 MnO_2 等赝电容氧化物载体可以加速电子/ Li^+ 与LiPS的界面反应,协同提高面容量与循环寿命。因此,嵌锂型载体材料不仅有望提供额外容量,而且能够缓解LiPS扩散穿梭,并显著改善硫正极电荷传输和反应动力学,保障硫正极在严苛条件下(高硫含量、高硫负载量、低电解液用量)的高活性物质利用率,进而获得高能量密度硫正极和锂硫电池。

鉴于此,本文设计电化学活性钽钨氧化物(Ta_2WO_8 , TWO)微球以构筑硫基复合材料。该载体材料在硫正极充放电电压范围内具有良好可逆脱嵌锂性能,且对LiPS表现出较强吸附作用;同时,借助嵌锂态钽钨氧化物(Li_xTWO)自身氧化还原反应与硫正极放电过程的耦合,可以使其发挥传递 Li^+ 和电子的媒介作用,促进载体表面硫和LiPS的快速充分转化(图1),保证高硫含量(83 wt%)、高硫负载量(6.53 mg cm^{-2})硫正极拥有高活性物质利用率。本研究丰富了过渡金属化合物载体材料的研究范围,为嵌锂型载体材料的设计制备

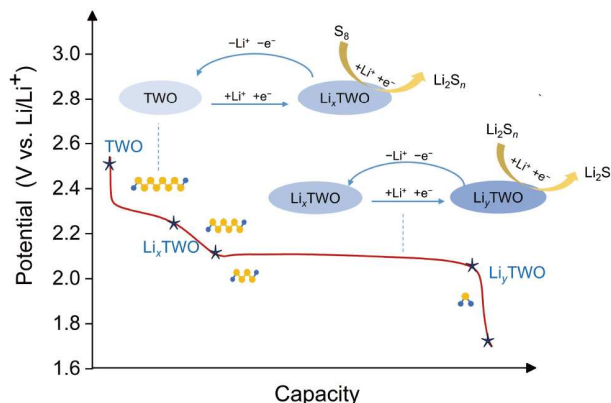


图1 (网络版彩色)TWO在硫正极放电过程中的作用示意图
Figure 1 (Color online) Functional schematic of TWO in the discharge process of the sulfur cathode

提供了一定借鉴。

1 实验

1.1 制备

TWO的制备包含溶剂热和热处理两个步骤。(1) 以氯化钽(TaCl_5 , 3 mmol, 99.95%, Alfa across)为钽源、氯化钨(WCl_6 , 1.5 mmol, 99%, Alfa across)为钨源,按比例称取后溶于40 mL异丙醇(IPA, 色谱纯, Aladdin)中,室温下搅拌10 min得到澄清透明蓝色溶液,随后加入1 mL四丁基铵水溶液(TBA, 25 wt%, Aladdin)并搅拌过夜;再将所得溶液转移至含有聚四氟内衬的反应釜(容量为100 mL)中,以设定升温速度(2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$)加热到200 $^{\circ}\text{C}$,并保温48 h;之后分别用去离子水和乙醇将所得前驱体沉淀清洗3遍,并放入70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中过夜干燥;(2) 将烘干好的前驱体粉末放入850 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中煅烧3 h,即得到TWO粉末。

S/TWO复合材料采用常规熔融法制备,即将硫粉(S , $\geq 99.5\%$, Aladdin)与TWO依照~8:2质量比混合均匀并充分研磨,再在155 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理12 h,待复合材料冷却到室温后充分研磨,并过筛(400目)两次。对照组S/CNT复合材料也采用相同方法制备。

1.2 表征

采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征TWO和S/TWO复合材料的晶体结构;通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)获取材料的

微观结构、成分等信息;借助热重分析仪(thermogravimetry, TG)确定S/TWO复合材料中的硫含量;通过紫外-可见吸收光谱(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)与X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析硫物种与TWO的相互作用。

1.3 电池组装与测试

将活性物质(S/TWO或S/CNT复合材料)、导电剂(Super P, Timcal)和黏结剂(PVdF, H5V900, Arkema)按照7:2:1的质量比称取,并分散在适量N-甲基吡咯烷酮(NMP, $\geq 99.9\%$, Aladdin)中,配成黏度合适的浆料,再均匀涂覆在碳纸(TGP-H-060, Toray)上,待充分干燥(60℃/12 h)后裁成电极片($\phi=10$ mm),而后在充满氮气的厌水厌氧手套箱(Super, Mikrouna)中按照负极壳、弹片、垫片、锂片($\phi=14$ mm, $\delta=700$ μm)、隔膜(Celgard 2400, $\phi=17$ mm)、电解液(1 mol L⁻¹ LiTFSI和0.2 mol L⁻¹ LiNO₃, $V_{\text{DOL}}:V_{\text{DME}}=1:1$)、正极片、正极壳的顺序组装2032型扣式电池,并采用500 psi压力封装,再将电池静置12~48 h进行相关电化学性能测试。循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试分别在CHI660E型电化学工作站(上海辰华)和Zennium XC型电化学工作站(Zahner)进行,前者测试电位范围为1.7~2.8 V(vs. Li/Li⁺),扫描速度为0.1~0.5 mV s⁻¹,后者测试频率范围为100 K~10 mHz,振幅为5 mV,温度范围为30~70℃。电池的恒流充放电循环测试在CT-4008型电池测试系统(深圳新威)开展,电流密度设定为1 C=1675 mAh g⁻¹,比容量以活性物质硫的质量计算。以TWO为活性物质的电极和电池采用上述方法制备和测试,但电流密度设定为1 C=150 mA g⁻¹,比容量以电极中TWO的质量计算。循环后电池在手套箱中完成拆解、清洗、干燥和制样,并进行后续相关测试(如SEM、TEM、XPS等)。

1.4 吸附实验

按1:5摩尔比称取硫化锂(Li₂S, 99.9%, 山东瑞福锂业有限公司)和S加入到1,3-二氧戊环(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME)(体积比为1:1)混合溶液中,并在60℃下搅拌48 h,以配制0.1 mol L⁻¹ Li₂S₄溶液。将含有相同活性物质质量的原始极片、放电电极片(1.9 V)加入到5 mL Li₂S₄溶液(1 mmol L⁻¹)中,静置12 h后观察溶液颜色变化,再取上清液进行UV-vis测试,并将极片干燥后开展

XPS和XRD测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

采用溶剂热法制备的多孔球形TWO由纳米棒纵横交错构成(图2(a), (b)),其球形结构能够提高载体材料的振实密度,且其交错的棒状形貌可以为硫物种反应提供充足活性位点。HRTEM图(图2(c))和SEAD图(图2(d))中的典型晶格条纹和对应特征晶面证明了TWO的成功合成。XRD测试结果(图2(e))进一步证实所合成TWO具有正交结构(*Pbma*空间群, JCPDS #16-0828)和高结晶度,为其可逆脱嵌锂提供了前提条件。借助熔融法制备的S/TWO复合材料的硫含量为83 wt%(图2(f)),且硫和TWO在其中分布较为均匀(图2(g))。因此,由纳米棒组成的高结晶度球形TWO载体材料能够为硫的反应提供大量活性位点,并提高硫正极复合材料的振实密度,提升锂硫电池的电化学性能。

2.2 电化学性能测试

从TWO的CV曲线(图3(a))可以看出, TWO在2.23/2.15 V和1.80/1.69 V处存在两对氧化还原峰,分别对应Ta⁵⁺/Ta⁴⁺和W⁶⁺/W⁵⁺的氧化还原过程^[18,19],并表现出优异的可逆性,这表明TWO载体在硫正极工作电位区间内具有一定的电化学活性。进一步通过恒流充放电测试发现, TWO在0.1 C(1 C=150 mA g⁻¹)倍率下的首周嵌锂容量可以达到83.9 mAh g⁻¹(图3(b)),对应生成Li₂TWO;随后容量基本维持在40.0 mAh g⁻¹(Li_xTWO, 1<x<2)。同时, TWO电极在0.2、0.5、1、2 C倍率下分别具有41.8、37.9、34.6、29.9 mAh g⁻¹的容量,且当电流调回0.2 C时,容量恢复至40.7 mAh g⁻¹(图3(c)),表现出良好的循环稳定性,这可能归因于其独特的晶体结构为Li⁺快速脱嵌提供了多维孔道^[20]。

随后对S/TWO的电化学性能开展研究,以探究TWO载体材料在硫正极中的实际作用,并与常用的S/CNT复合材料进行对比。CV测试结果(图3(d))和S1(a))表明, S/TWO具有两对更为尖锐的氧化/还原峰(2.27/2.40 V和2.00/2.33 V),且对应峰电流和峰面积值更大,这说明TWO载体材料能够有效促使硫正极发生快速且充分的电化学转化反应。同时, TWO可以减小电池的充放电平台电位差(图3(e)),降低硫在载体上的溶解极化,加快反应动力学,且促进低电压放电平台增

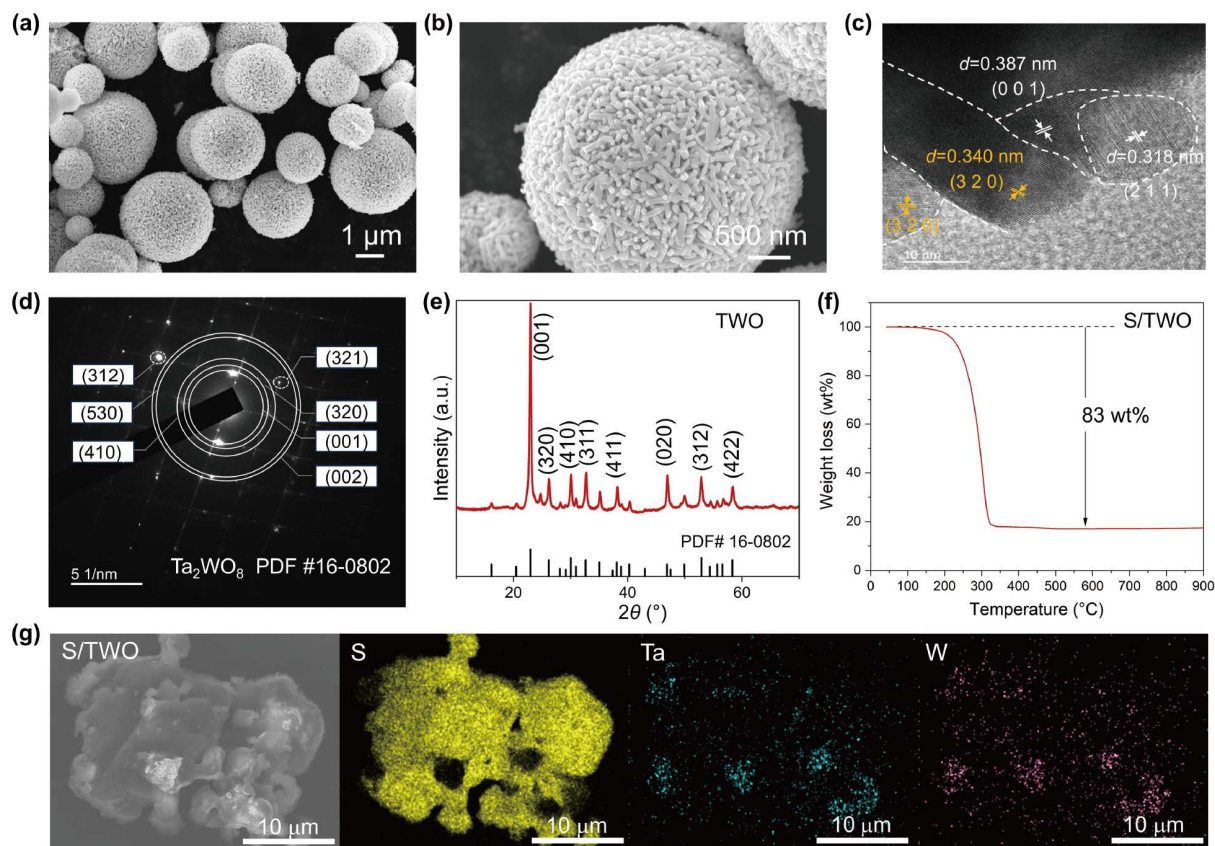


图2 (网络版彩图)TWO和S/TWO复合材料的结构表征。TWO的(a, b)SEM图、(c)高分辨TEM(high resolution TEM, HRTEM)图、(d)选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图和(e)XRD图; S/TWO复合材料的(f)TG曲线、(g)SEM图与元素分布图

Figure 2 (Color online) Structural characterization of TWO and S/TWO composites. (a, b) SEM images, (c) HRTEM image, (d) SAED pattern, and (e) XRD pattern of TWO. (f) TG curve and (g) SEM image with the related elemental distribution mappings of S/TWO composites

长, 提高 Li_2S 沉积量和硫转化率, 并能够降低S/TWO复合材料的充电过电位, 克服 Li_2S 在TWO上的转化动力学障碍。因此, TWO载体能够促进硫的溶解以及LiPS与 Li_2S 的双向可逆转化。图3(f)中的恒流循环测试结果进一步证明S/TWO复合材料具有更高的硫利用率和更优异的循环稳定性, 其在0.1 C倍率下的首周容量为 $1057.43 \text{ mAh g}^{-1}$ (vs. $989.79 \text{ mAh g}_{\text{S/CNT}}^{-1}$), 循环200周的容量衰减率低至0.164%/每周(vs. 0.305%/每周 $_{\text{S/CNT}}$), 容量保持率从38.91%提高到67.44%。S/TWO材料在高硫负载量时同样表现出较高容量和优异循环性能(图3(g))。在面载量高达 6.53 mg cm^{-2} 时, 0.05 C下的容量可达 $1076.89 \text{ mAh g}^{-1}$, 0.1 C下循环160周后容量维持在 $668.33 \text{ mAh g}^{-1}$, 容量保持率为75.40%, 容量衰减率为0.155%/每周。同时, S/TWO复合材料也具有优异的倍率性能(图3(h)和S1(b))和良好的长期循环稳定性(图3(i)和图S1(c)), 即在1 C倍率下容量接近 $651.03 \text{ mAh g}^{-1}$,

且循环1000周后容量仍可以保持在 $400.21 \text{ mAh g}^{-1}$, 容量衰减率仅为0.053%/每周, 并能保持自身结构稳定(图S2)。S/TWO复合材料优异的电化学性能表明, TWO载体能够有效促进电极中的 Li^+ /电子传输和硫物种转化, 这可能与 Li_xTWO 良好的导电性和独特的催化作用紧密相关。

2.3 TWO与硫物种的相互作用

鉴于TWO在锂硫电池工作电压窗口内能够发生可逆 Li^+ 脱嵌, 即对应TWO与 Li_xTWO ($1 < x < 2$)的相互转变, 并表现出斜平台特征, 因此, 嵌锂态 Li_xTWO ($1 < x < 2$)有望作为 Li^+ 和电子的传递媒介。具体地, 在放电初始阶段, TWO嵌锂转化为 Li_xTWO 并伴随电位下降, 此时硫物种处于 S_8 到 Li_2S_8 的第一个平台且 Li_xTWO 的电位低于硫。因此, Li_xTWO 可能与硫物种发生化学反应并将 Li^+ 和电子转移至硫, 产生硫的还原和自身脱锂(TWO),

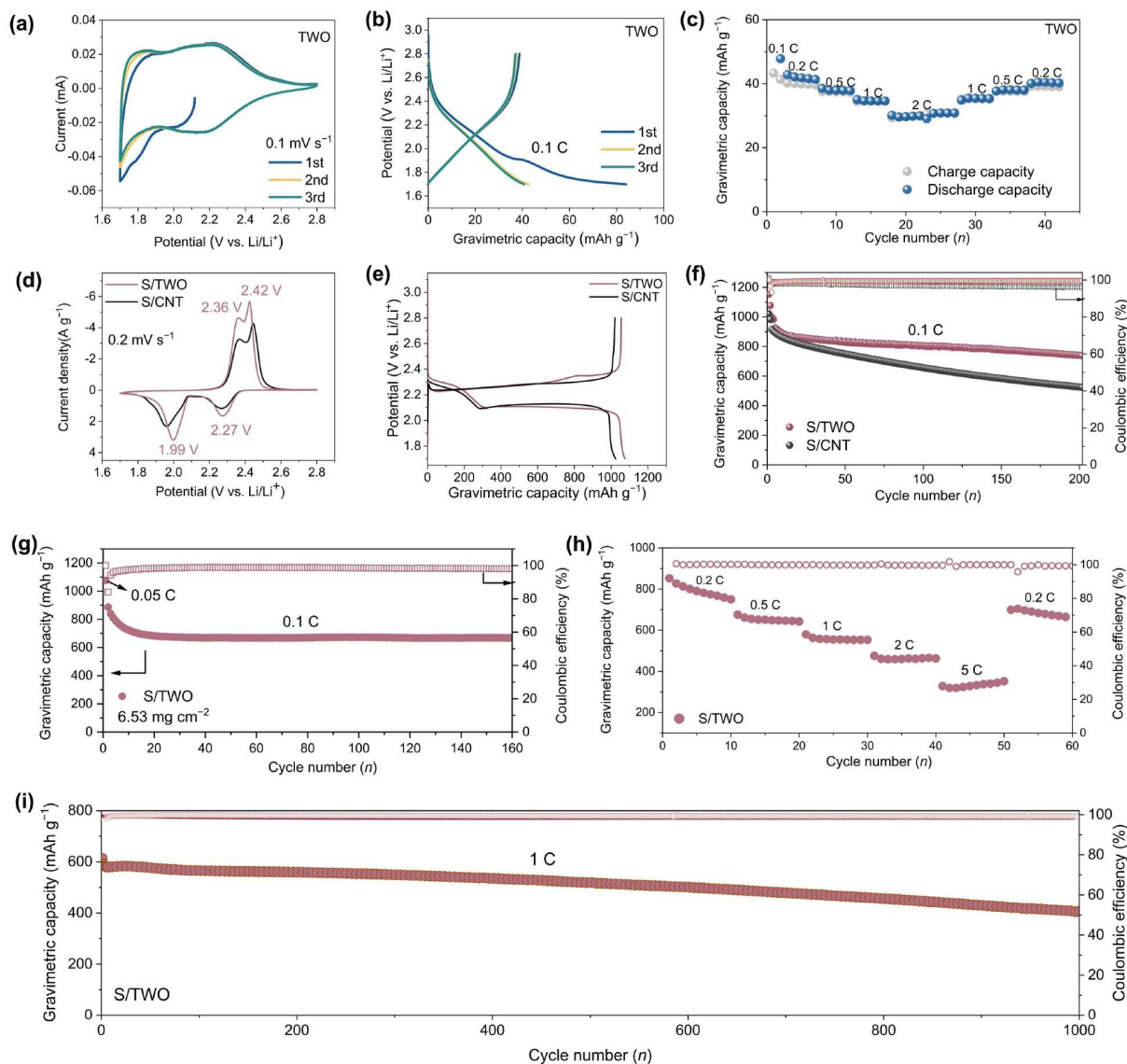


图 3 (网络版彩图)TWO和S/TWO复合材料的电化学性能。TWO的(a)CV曲线、(b)前三周充放电曲线(0.1 C, 1 C=150 mA g⁻¹)和(c)倍率性能曲线; S/TWO和S/CNT复合材料的(d)CV曲线、(e)首周充放电曲线和(f)循环性能曲线(0.1 C, 1 C=1675 mA g⁻¹); S/TWO复合材料(g)在高面载量下的循环性能曲线、(h)倍率性能曲线和(i)长期循环性能曲线(1 C)

Figure 3 (Color online) Electrochemical performance of TWO and S/TWO composites. (a) CV curves, (b) galvanostatic charge/discharge profiles in the initial three cycles (0.1 C, 1 C=150 mA g⁻¹), and (c) rate property of TWO electrode. (d) CV curves, (e) initial charge/discharge profiles, and (f) cycle performance of S/TWO and S/CNT electrodes at 0.1 C (1 C = 1675 mA g⁻¹). Cycling performance of S/TWO electrode (g) at high sulfur loading, (h) various currents and (i) large current (1 C)

如此往复直至S₈固体转化为Li₂S₈。在后续Li₂S₈转化为多硫化锂Li₂S_n(2<n<8)以及固态Li₂S₂、Li₂S的过程中, Li_xTWO依然可能发挥Li⁺/电子转移媒介作用催化硫物种转化, 直至多硫化锂全部转化为Li₂S。借助直观演示实验可以在一定程度上证明此电子/离子传递过程(图4(a)和图S3)。将放电至1.9 V的TWO电极(记为TWO Dis-1.9)上放置少量硫粉, 并加入适量电解液; 待静止

10 min后, 大部分硫已转变为橘红色, 并使电解液变为橘黄色, 预示着单质硫已转变成可溶LiPS。这表明嵌锂态Li_xTWO可能基于Li⁺转移催化机制将自身Li⁺和电子传递给固态硫, 以促进其还原溶解^[21]。

随后, Li₂S₄溶液的吸附实验进一步证明了Li_xTWO的媒介催化过程。如图4(b)所示, TWO Dis-1.9与LiPS的相互作用更强, 对应Li₂S₄溶液褪色更明显, 并伴随Li₂S₄

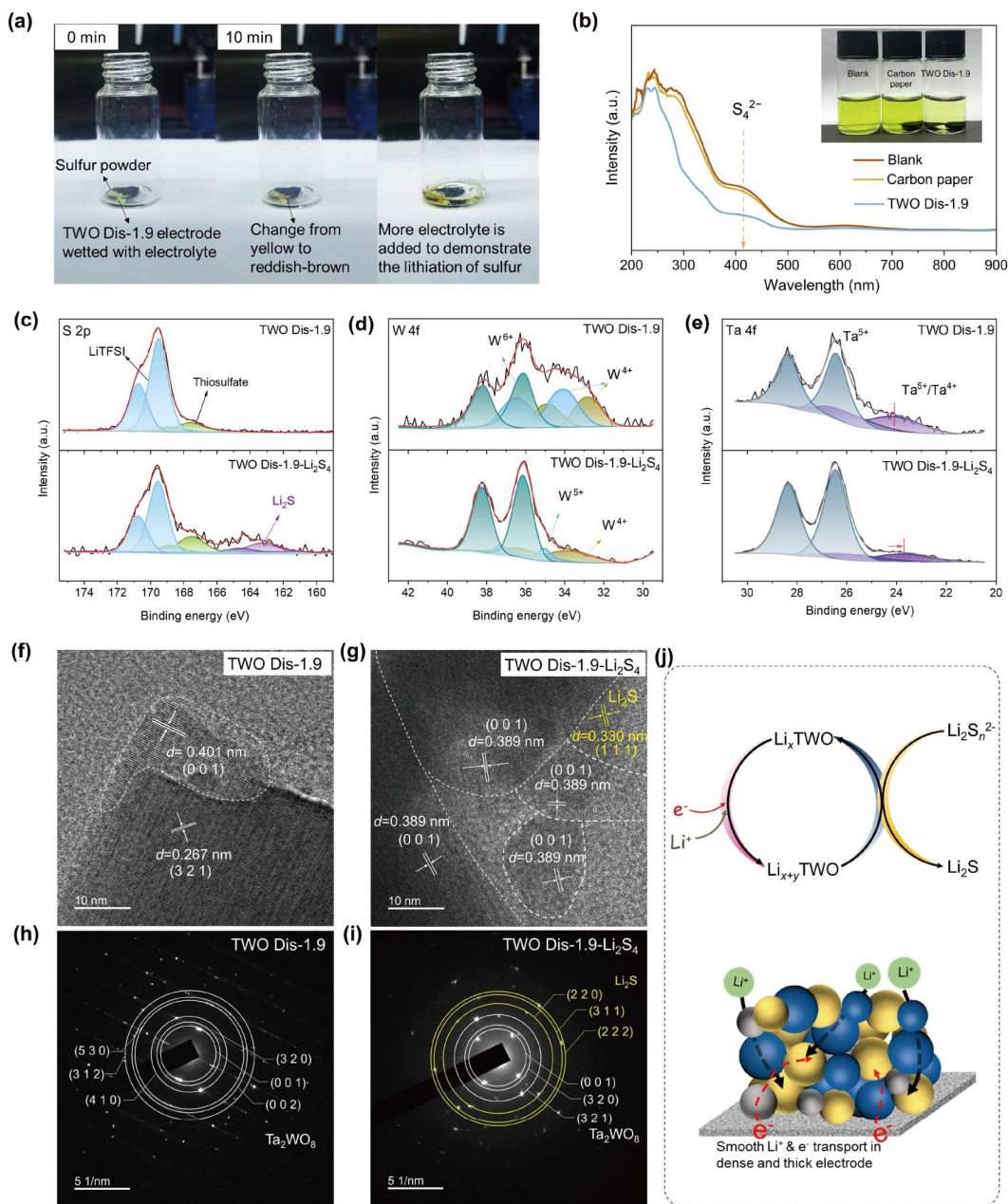


图 4 (网络版彩图)TWO电极的硫溶解行为及界面反应机理研究. (a) 放电至1.9 V的TWO电极(TWO-1.9)溶解单质硫演示实验图; (b) 浸泡原始TWO极片与放电至1.9 V的TWO电极(TWO-1.9)的 Li_2S_4 溶液表观颜色和UV-vis的变化;与 Li_2S_4 作用前后TWO中的(c)S 2p、(d)W 4f和(e)Ta 4f的XPS谱图变化; TWO-1.9浸泡 Li_2S_4 前后的(f, g)TEM和(h, i)SAED图; (j) 嵌锂态TWO促进 LiPS 向 Li_2S 转化的示意图

Figure 4 (Color online) Research on sulfur dissolution behavior and interfacial evolution of TWO electrode. (a) Visual images of sulfur dissolution on the discharged TWO electrode to 1.9 V (TWO-1.9). (b) UV-vis spectra of Li_2S_4 solution after soaking pristine TWO, carbon paper and TWO-1.9 electrodes with the corresponding optical inset. (c) S 2p, (d) W 4f, and (e) Ta 4f core levels of TWO-1.9 before and after Li_2S_4 interaction, along with (f, g) TEM images and (h, i) SAED patterns. (j) Illustration of the promoted conversion from LiPS to Li_2S by the Li^+ intercalated TWO

的特征峰显著减弱. 同时, 浸泡 Li_2S_4 后的TWO Dis-1.9电极的W 4f_{7/2}峰从33.62 eV偏移至34.19 eV, 且表面出现 Li_2S 的特征XPS峰(图4(c), (d)), 这表明 Li^+ 从 Li_xTWO 中脱出, 并与 Li_2S_4 反应生成放电最终产物 Li_2S ^[21,22]. 而

Ta 4f_{7/2}峰则向低结合能偏移(Ta 4f_{7/2}从24.09 eV偏移至23.0 eV, 图4(e)), 对应Ta-S键的形成, 表明 Li_xTWO 与 LiPS 具有强吸附作用^[22-24]. 从对应TEM和SAED图(图4(f)-(i))可知, 吸附 Li_2S_4 后TWO Dis-1.9中(001)晶面的晶

面间距从0.401 nm减小到0.389 nm, 且与初始TWO的(001)晶面间距基本相同, 并伴随 Li_2S 特征晶面出现. 由此推断 Li^+ 可能从 Li_xTWO 向 Li_2S_4 转移, 即 Li^+ 从 Li_xTWO 中脱出并传递给 Li_2S_4 , 引发 Li_2S_4 的直接还原转化, 从而使 Li_2S_4 溶液更快褪色^[15,21]. Li_xTWO 与LiPS的这种作用方式可能绕过或加速 Li_2S_2 向 Li_2S 转化这一动力学缓慢步骤, 促进单质硫的溶解及向最终产物 Li_2S 的快速转化(图4(j)), 从而在一定程度上保证了活性物质的高利用率. 因此, TWO载体材料借助其与硫物种间的强极性相互作用, 实现对硫物种的有效限制, 并进一步基于 Li^+ 转移机制(即耦合自身电化学反应及与硫物种的化学反应)直接促进硫物种的充分快速转化, 保障锂硫电池容量发挥和长期循环稳定.

2.4 电化学动力学

由不同放电深度(放电至2.1和1.7 V)和测试温度的电化学阻抗谱(图5(a), (b))及计算得到的活化能(图5(c))

可知, TWO相较于CNT更能显著降低LiPS转化的活化能, 且随TWO嵌锂深度增加, 其对应的LiPS转化活化能进一步减小, 并可以降低不同温度下的电荷转移阻抗. 以上数据表明, 具有电化学活性的TWO载体能够减小LiPS向 Li_2S 转化的活化能, 并降低二者之间的转化能垒, 以保证该电化学反应高效进行. 所组装电池的不同扫速CV测试进一步明确了TWO载体材料在改善硫正极电化学动力学方面的优势. 从CV的等值线图(图5(d), (e))可以看出, 在相同扫速范围内, S/TWO电极具有更强的峰电流响应, 对应其拥有更优异的电化学活性; 同时, 其氧化还原峰电位随扫速增加而偏移的现象明显减弱, 表明S/TWO中的动力学极化效应能够得到显著抑制^[25]. 另外, 基于不同扫速下的氧化还原峰电流和Randles-Sevcik公式可以基本确定电化学反应不同阶段的 Li^+ 扩散系数(图5(f)), 并证明TWO载体可以加速硫正极氧化还原过程中的 Li^+ 迁移, 有效提高硫物种的氧化还原反应动力学, 进而显著促进锂硫电池电化学性能提升.

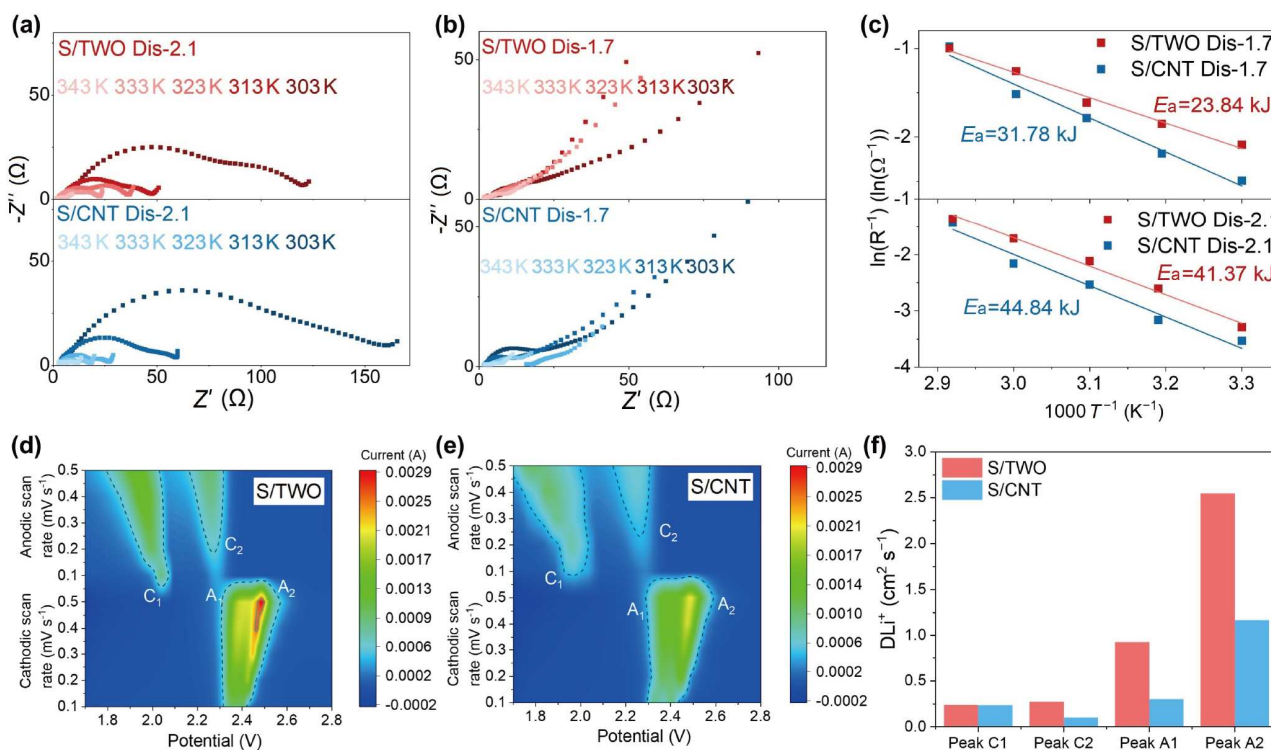


图 5 (网络版彩图)电极的电化学动力学研究. 放电至(a)2.1 V和(b)1.7 V的电极(S/TWO Dis-2.1、S/TWO Dis-1.7、S/CNT Dis-2.1和S/CNT Dis-1.7)在不同温度下的EIS曲线, 以及(c)计算得到的阿伦尼乌斯图; (d)S/TWO和(e)S/CNT对应电池在不同扫速下CV的等值线图以及(f)对应氧化还原过程中的 Li^+ 扩散系数

Figure 5 (Color online) Electrochemical kinetics of the electrodes. Temperature-dependent EIS of S/TWO and S/CNT discharged to (a) 2.1 V and (b) 1.7 V, respectively, along with the (c) corresponding Arrhenius plots. Contour plots of CV curves for (d) S/TWO and (e) S/CNT cells. (f) The calculated Li-ion diffusion coefficients for the related redox processes

3 结论

本文采用具有电化学活性的钼钨氧化物(TWO)微球载体构筑高性能锂硫电池的硫基复合材料。TWO微球对LiPS表现出较强极性吸附作用,并可以作为 Li^+ /电子转移的氧化还原媒介催化加速硫的电化学还原过程。嵌锂态 Li_xTWO 能够将自身 Li^+ 和电子传递给吸附在其表面的硫物种,提升 Li^+ 传输和反应动力学,促进硫的溶解及LiPS向 Li_2S 的直接转化,使得对应锂硫电池拥有优

异电化学性能。在1 C倍率下循环1000周后, S/TWO 复合材料的容量衰减率仅为0.053%/每周;在面载量高达 6.53 mg cm^{-2} 时,其容量可达 $1076.89 \text{ mAh g}^{-1}$ (0.05 C),且0.1 C下循环160周后容量维持在 $668.33 \text{ mAh g}^{-1}$,容量保持率为75.40%。本研究证明了具有嵌锂活性的载体能够通过耦合自身电化学反应及其与硫的化学反应,促进硫的电化学转化,从而显著提升硫正极的电化学性能。该策略有望促进高比能锂硫电池的实用化进程,并为设计开发其他高性能载体材料提供一定借鉴。

参考文献

- Choi J W, Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16013
- Shen Y, Chen L. Materials electrochemistry for high energy density power batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 117–126 [沈炎宾, 陈立桅. 高能量密度动力电池材料电化学. 科学通报, 2020, 65: 117–126]
- Suo L M, Hu Y S, Li H, et al. Progress on high-energy density lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 3172–3188 [索鏊敏, 胡勇胜, 李泓, 等. 高比能锂硫二次电池研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3172–3188]
- Wang W K, Wang A B, Jin Z Q. Challenges on practicalization of lithium sulfur batteries (in Chinese). *Energy Storage Sci Technol*, 2020, 9: 593–597 [王维坤, 王安邦, 金朝庆. 锂硫电池的实用化挑战. 储能科学与技术, 2020, 9: 593–597]
- Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- Zhang Z, Kong L, Liu S, et al. A high-efficiency sulfur/carbon composite based on 3D graphene nanosheet@carbon nanotube matrix as cathode for lithium-sulfur battery. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602543
- Li J J, Yang Z J, Zhao L, et al. Biowaste-derived three-dimensional nitrogen-doped hierarchically porous carbon materials for lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3843–3854 [栗敬敬, 杨照瑾, 赵丽, 等. 生物质基氮掺杂多级次孔碳材料制备及其锂硫电池性能. 科学通报, 2018, 63: 3843–3854]
- Shen Z, Jin X, Tian J, et al. Cation-doped ZnS catalysts for polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries. *Nat Catal*, 2022, 5: 555–563
- Huang A, Kong L, Zhang B, et al. Electrochemical restructuring driven catalytic cycle of Bi-based heterojunctions for high-performance lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2024, 18: 12795–12807
- Zhu Y, Shi Z, Sun J. Heterogeneous electrocatalysts for lithium-sulfur batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 399–413 [朱瑜婕, 史子雄, 孙靖宇. 锂硫电池非均相电催化剂. 科学通报, 2023, 68: 399–413]
- Liu X, Huang A, Li C, et al. Optimized Cerium vanadate catalytic host with simple heterostructure engineering achieving regulated polysulfide deposition for high-performance lithium-sulfur batteries under harsh conditions. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 685: 927–937
- Frischmann P D, Gerber L C H, Doris S E, et al. Supramolecular perylene bisimide-polysulfide gel networks as nanostructured redox mediators in dissolved polysulfide lithium-sulfur batteries. *Chem Mater*, 2015, 27: 6765–6770
- Li G, Yang L, Jiang X, et al. A multi-electron redox mediator for redox-targeting lithium-sulfur flow batteries. *J Power Sources*, 2018, 378: 418–422
- Wang T, Dong Q, Li C, et al. Sulfur cathode electrocatalysis in lithium-sulfur batteries: a comprehensive understanding (in Chinese). *Acta Physico-Chim Sin*, 2024, 40: 2303061 [汪涛, 董琴, 李存璞, 等. 锂硫电池中的硫正极催化认识. 物理化学学报, 2024, 40: 2303061]
- Xue W, Shi Z, Suo L, et al. Intercalation-conversion hybrid cathodes enabling Li-S full-cell architectures with jointly superior gravimetric and volumetric energy densities. *Nat Energy*, 2019, 4: 374–382
- Xue W, Yu D, Suo L, et al. Manipulating sulfur mobility enables advanced Li-S batteries. *Matter*, 2019, 1: 1047–1060
- Liu F, Sun G, Wu H B, et al. Dual redox mediators accelerate the electrochemical kinetics of lithium-sulfur batteries. *Nat Commun*, 2020, 11: 5215
- Fu Z W, Huang F, Chu Y Q, et al. Characterization of amorphous Ta_2O_5 film as a novel anode material. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A776
- Khatoon R, Nazir M, Baker R T, et al. Breaking the capacity limit for WO_3 anode-based Li-ion batteries using photo-assisted charging. *Adv Funct Mater*, 2025, 2501498
- Griffith K J, Wiaderek K M, Cibir G, et al. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature*, 2018, 559: 556–563
- Wang L, Wang Z Y, Wu J F, et al. To effectively drive the conversion of sulfur with electroactive niobium tungsten oxide microspheres for lithium-sulfur battery. *Nano Energy*, 2020, 77: 105173

- 22 Choi S, Seo D H, Kaiser M R, et al. WO₃ nanolayer coated 3D-graphene/sulfur composites for high performance lithium/sulfur batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4596–4603
- 23 Kerrec O, Devilliers D, Groult H, et al. Study of dry and electrogenerated Ta₂O₅ and Ta/Ta₂O₅/Pt structures by XPS. *Mater Sci Eng-B*, 1998, 55: 134–142
- 24 Wu J, Ye T, Wang Y, et al. Understanding the catalytic kinetics of polysulfide redox reactions on transition metal compounds in Li–S batteries. *ACS Nano*, 2022, 16: 15734–15759
- 25 Han Z, Gao R, Wang T, et al. Machine-learning-assisted design of a binary descriptor to decipher electronic and structural effects on sulfur reduction kinetics. *Nat Catal*, 2023, 6: 1073–1086

补充材料

图S1 S/Ta₂O₅正极的CV曲线、S/CNT和S/Ta₂O₅正极的倍率性能和循环性能

图S2 循环不同周数电极的XRD图

图S3 碳纸和空白溶解单质硫的演示实验图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “嵌锂型Ta₂WO₈载体构筑高性能锂硫电池正极”

Lithium-intercalation type Ta₂WO₈ hosts enabling high-performance lithium–sulfur battery cathodes

Ruying Zhao^{1†}, Chengfu Li^{1†}, Wenbin Dai², Yanpeng Lv², Zhipeng Xiong², Hao Sun², Linglong Kong^{3*} & Lu Wang^{1*}

¹ Key Laboratory of Low-Carbon and Green Agriculture Chemistry in Universities of Shandong, College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

² Shandong Ruifu Lithium Industry Co., Ltd., Tai'an 271601, China

³ State Forestry and Grassland Administration Key Laboratory of Silviculture in Downstream Areas of the Yellow River, College of Forestry, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: linglongkong@sdau.edu.cn; luwang@sdau.edu.cn

Lithium–sulfur (Li–S) batteries have been widely recognized as one of the most promising candidates for next-generation high-energy-density secondary battery systems owing to their cost advantage as well as their high theoretical energy density (2600 Wh kg^{−1} and 2800 Wh L^{−1}) endowed by the use of sulfur cathodes (1675 mAh g^{−1}) and lithium anodes (3860 mAh g^{−1}). However, the existing shuttle effect of soluble intermediate lithium polysulfides (LiPS) easily induces their free diffusion and active material loss, while the intrinsically slow redox kinetics of the sulfur cathode severely restrict sufficient redox conversion, thus impeding the commercial application of Li–S batteries.

As a result, intercalation-type Ta₂WO₈ (TWO) microspheres with high crystallinity and regular morphology were synthesized through a simple hydrothermal method and employed as the host materials for sulfur cathodes. The TWO microspheres, which are assembled using nanorods, provide abundant catalytic active sites and exhibit excellent reversible lithium-ion deintercalation/intercalation behavior within the operating voltage window of Li–S batteries (1.7–2.8 V vs. Li/Li⁺), based on the redox processes of Ta⁵⁺/Ta⁴⁺ and W⁶⁺/W⁵⁺.

The subsequent characterization results demonstrate that TWO hosts possess strong adsorption capability toward LiPS, along with rapid color fading and vanishing characteristic peaks in the ultraviolet-visible spectra, as well as function as a redox mediator to catalyze the electrochemical conversion of sulfur species. Specifically, lithium ions are embedded into TWO to form Li_xTWO, which can promote the dissolution transformation of elemental sulfur to LiPS by serving as a transfer mediator for lithium ions and electrons. This further lowers the conversion energy barrier between sulfur species adsorbed on its surface and the final reduction products (Li₂S₂/Li₂S), as well as facilitates their sufficient conversion by directly contributing lithium ions from Li_xTWO to LiPS.

Consequently, the electrochemical performance of the related Li–S batteries is distinctly enhanced compared with that of batteries using carbon nanotubes or Ta₂O₅ as cathode hosts. The redox processes are ameliorated by the high peak currents, large peak areas, and low polarization potential differences in the cyclic voltammetry curves. Meanwhile, the dissolution polarization of sulfur on the host materials is reduced significantly, accompanied by a larger discharge platform. Additionally, the subsequent charging overpotential can be relieved, thus indicating the promotion of both sulfur dissolution and the mutual conversion between LiPS and Li₂S. Hence, the corresponding S/TWO cathode exhibits excellent sulfur utilization and cycling stability. The initial capacity is improved to 1057.43 mAh g^{−1} at 0.1 C and remains stable after 200 cycles with a low capacity-attenuation rate of 0.164% per cycle. Similarly, the electrode with a relatively high sulfur loading of 6.53 mg cm^{−2} exhibits a high initial capacity (1076.89 mAh g^{−1} at 0.05 C) and excellent cycling stability with a capacity retention of 75.40% over 160 cycles at 0.1 C. Additionally, the related rate property can be improved from 0.2 to 5 C. The corresponding S/TWO cathode shows stable cycling for 1000 cycles at 1 C with an initial capacity of 651.03 mAh g^{−1} and a low capacity-decay rate of 0.053% per cycle. Therefore, the designed TWO host materials with superior lithium deintercalation/intercalation capabilities can significantly improve the utilization of active sulfur species in the cathode and enhance the electrochemical performance of Li–S batteries. This study serves as a reference for the development of other efficient host materials and facilitates the advancement of Li–S batteries.

lithium–sulfur batteries, lithium ion intercalation-type host materials, tantalum tungsten oxide, catalysis, redox mediator

doi: [10.1360/CSB-2025-0620](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0620)