

聚吡咯修饰氧化铁纳米片改善锂硫电池性能

李舒楠¹, 乔明涛¹, 沈凯飞¹, 张玉龙¹, 司渭滨², 雷琬莹¹, 雷西萍¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 国网陕西省电力有限公司安康供电公司, 陕西 安康 725000)

摘 要: 采用酸刻蚀诱导的原位生长法在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片表面修饰聚吡咯, 其中对甲苯磺酸起到刻蚀与掺杂的作用, Fe_2O_3 纳米片表面被刻蚀出的 Fe^{3+} 作为氧化剂, 使得吡咯在 Fe_2O_3 纳米片表面聚合生长, 对甲苯磺酸根作为对阴离子掺杂于聚吡咯分子结构中, 得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合纳米片。通过调节刻蚀环境与 Fe_2O_3 纳米片的投料量控制聚吡咯的修饰量, 制得系列 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合纳米片。当对甲苯磺酸和 Fe_2O_3 摩尔比为 12:1 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合纳米片获得优异的电化学性能。1 C 下的初始容量为 $468.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 500 次后仍保持 $414.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量, 容量保持率为 86.2%, 表现出良好的循环稳定性。该材料可应用于动力电池的开发。

关键词: 三氧化二铁; 聚吡咯; 纳米片; 原位生长; 锂硫电池

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1664-12

网络出版时间: 2024-02-23



锂硫电池具有高比能量、低成本、环境相容等优点, 因此被视为下一代极具潜力的二次电池。但限于电极材料的反应机理和物质特性, 锂硫电池仍存在问题有待于解决^[1-2]。首先, 正极活性 $\text{S}(5\times 10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1})$ 和中间产物 $\text{Li}_2\text{S}(3\times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1})$ 的导电性较低, 容易导致硫化物之间复杂转化反应过程的严重动力学问题, 从而表现出较差的电化学性能, 如低容量、活性物质利用率低和实际能量密度低等^[3-4]。其次, 在整个放电/充电过程中, 长链多硫化物锂(LiPSs)的溶解和扩散是造成容量衰减和“穿梭效应”的主要原因^[5-7]。近些年来, 锂硫电池得到了大量研究工作的推动, 旨在打造出比能量高、寿命长、安全性高的二次电池, 其中抑制多硫化物穿梭效应与提升反应动力学是关键点^[8-9]。

碳材料由于具有良好的导电性、丰富的比表面积和易于调控的孔道结构而倍受研究关注。但随着研究的不断深入, 载体材料对多硫离子的束缚能力在锂硫电池循环过程中的作用显得尤为突出。尽管碳基材料对 LiPSs 的溶解有一定的抑制作用, 但非

极性/弱极性的载体对极性的 LiPSs 的吸附能力有限, 难以有效地抑制其溶解和穿梭, 导致在长程循环中出现严重的容量衰减现象^[10-11]。而极性的金属化合物与多硫离子之间的化学相互作用, 包括极性-极性相互作用、Lewis 酸-碱相互作用、硫键链式反应等, 被证明对于抑制多硫离子穿梭效应具有显著的优势^[12-15]。此外, 许多金属化合物, 如 TiO_2 ^[16]、 MoS_2 ^[17]、 VN ^[18]、 MXene ^[19]等, 在多硫化物转化过程中表现出电催化活性^[20], 能促进充放电过程中多硫离子的转化速率、抑制不溶性硫化物 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 在电极表面的不均匀沉积^[21-22], 从而达到提高活性物质利用率、抑制穿梭、减少活性物质损失的目的^[23-26]。可见, 金属氧化物相较于单纯的碳材料作为硫正极载体材料具有明显的优势, 成为锂硫电池正极材料研究的热点。

赤铁矿(即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是自然界分布极广的铁矿物, 其具有天然的环保、无毒、耐腐蚀、热稳定性等优异性能, 与大多数其他氧化物相比, 在光学^[27]、磁性^[28]、电化学^[29-30]和(光)催化领域^[31]具有许多潜在的应用。此外, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以像其他氧化物一样通

收稿日期: 2023-10-10。 修订日期: 2023-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52302112); 陕西省教育厅重点科学研究计划项目(22JY037)。

第一作者: 李舒楠(2002—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 乔明涛(1989—), 博士, 副教授。

Received date: 2023-10-10. Revised date: 2023-11-03.

First author: LI Shunan (2002—), male, Master candidate.

E-mail: lishunan@xauat.edu.cn

Correspondent author: QIAO Mingtao (1989—), male, Ph.D., Professor.

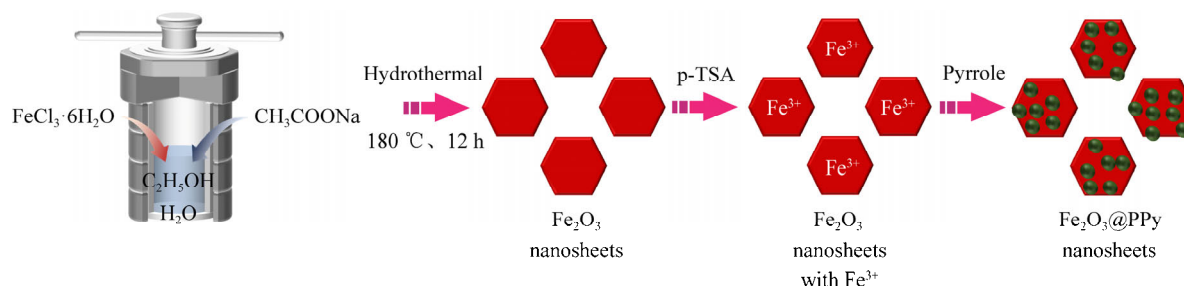
E-mail: mtqiao@xauat.edu.cn

过化学热力学吸附 LiPSs 来抑制多硫化物的穿梭, 使其在锂硫电池电极材料中有较好的应用潜能^[32]。如 Lu 等^[33]通过一步超交联聚合得到了一种原位形成的亲硫超细 Fe_2O_3 纳米晶体, 该纳米晶体被限制在亲锂的 N 掺杂微孔碳 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N-MC}$) 中。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N-MC}$ 中的活性位点 Fe_2O_3 倾向于形成“Fe—S, Li—O”键, 从而同步增强 LiPSs 的化学吸附和界面转化能力。Cheng Zheng 等^[34]制备了三维(3D)层次化多孔石墨烯宏观结构和均匀分布的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒(Fe-PGM)作为锂硫电池中的硫载体。在这种杂化结构中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒不仅与多硫化物发生强烈的相互作用, 更重要的是在充放电过程中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在化学上促进了多硫化物向不溶态的转变, 成为多硫化物锂(LiPSs)穿梭的化学屏障。

然而, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的电子和离子导电性差导致了低倍率性能和低硫利用率。因此, 必须对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面进行改性以增强其导电性, 这是具有高倍率性能和长循环稳定性的关键。将导电聚合物, 如聚苯胺(PANI)^[35]、聚吡咯(PPy)^[36]和聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)^[37]锚定在金属化合物表面已被证明是一种潜在的解决方案。这些组分固有的导电特性有利于电子传导, 柔软有弹性的特性能有效地缓冲充放电过程中活性物质的体积膨胀^[38], 其中富含的官能团, 对 LiPSs 具有强亲和力, 可以抑制穿梭效应^[39-41]。在最近的研究中, 由于导电 PPy 框架内丰富的杂原子氮, 使其在锂硫电池硫阴极中具有较好的应用潜能。Fang Li 等^[36]为柔性锂硫电池设计了自支撑硫-聚吡咯阴极。通过将硫包覆的聚吡咯(S@PPy)纳米纤维复合材料直接涂在柔性导电聚吡咯(PPy)膜上制备了自支撑硫-聚吡咯阴极。与碳基质相比, 由于其独特的链结构和 PPy 中氮原子的孤对电子, PPy 与多硫化物具有强烈的相互作用, 进一步捕获溶解的多硫化物, 以减轻多硫化物的溶解。由于 PPy 膜提供

的协同效应, 自支撑硫-聚吡咯阴极显示出比 S@PPy 复合材料涂覆在铝箔上的传统阴极更好的电化学性能。Jun Wu 等^[42]设计 $\text{S@Co}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 作为锂硫电池的阴极, 硫被渗透到 Co_3O_4 空心微球, 一起嵌入聚吡咯(PPy)纳米管的导电网络中。 $\text{S@Co}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 阴极表现出优异的长期循环性能, 在 0.5 C 下进行 1 000 次循环后保持放电容量为 $370.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 1 C 超过 1 900 次循环后的低衰减率为每圈 0.034%。 $\text{S@Co}_3\text{O}_4/\text{PPy}$ 复合材料的长期循环性能可协同归因于 Co_3O_4 空心微球对硫颗粒或多硫化物的极性吸附和封装, 以及 PPy 纳米管导电性的提高, 有效地抑制了穿梭效应, 缓解了体积膨胀, 增强了扩散动力学。

基于二维 Fe_2O_3 纳米片高的比表面积, 在其表面原位可控生长聚吡咯, 制备了系列 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合纳米片。图 1 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合材料的合成过程示意图。由图 1 可见, 通过一步水热法制备了 Fe_2O_3 六角形纳米片, 将 Fe_2O_3 纳米片置于对甲苯磺酸溶液中, 利用酸刻蚀使其表面裸露出 Fe^{3+} , Fe^{3+} 作为氧化剂促使吡咯单体在纳米片表面发生氧化聚合反应, 与此同时, 对甲苯磺酸根掺杂于聚吡咯的分子结构中, 获得 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合纳米片。六角形 Fe_2O_3 纳米片能够暴露更多的活性位点, 不仅增加了对多硫化物的化学吸附, 抑制多硫化物的穿梭, 还能够加速可溶性 LiPSs 向不溶性产物的转化, 大大提高硫的利用率。聚吡咯的可控修饰, 有助于提升纳米片的离子/电子转移速率, 增强电极材料的反应动力学。本团队系统的研究了不同聚吡咯修饰量对复合纳米片/硫阴极材料的性能影响。结果表明, 对甲苯磺酸和 Fe_2O_3 摩尔比为 12:1 时, 所得 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy-3}$ 复合材料显示出出色的电化学性能, 在 1 C 的容量为 $468.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 并在 1 C 500 次循环后仍保持 $414.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量, 容量保持率为 86.2%, 保持了优异的循环稳定性。



p-TSA is p-Toluenesulfonic acid. PPy is polypyrrole.

图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合材料的合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite materials

1 实验

1.1 原料

无水乙酸钠: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯化铁(六水): 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 对甲苯磺酸: 分析纯, 广州市金华大化学试剂有限公司; 吡咯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 S@Fe₂O₃@PPy 复合材料的制备

依据文献[43], 采用一步水热法合成了 Fe₂O₃ 纳米片。取对甲苯磺酸和 Fe₂O₃, 摩尔比分别为 4:1、8:1、12:1 及 16:1, 将不同质量的 Fe₂O₃ 纳米片(0.201、0.104、0.070、0.050 g)加入 24 mL 对甲苯磺酸溶液(0.217 8 mol/L)中, 常温下搅拌 20 min。随后加入 20 μ L 吡咯单体, 再常温搅拌 24 h。离心混合物, 并用去离子水和乙醇洗涤数次, 直到上清液无色透明, 置于 60 $^{\circ}$ C 鼓风干燥箱, 24 h 烘干, 研磨均匀即获得 Fe₂O₃@PPy 复合材料。根据 Fe₂O₃ 纳米片的加入量将获得的复合材料分别标记作 Fe₂O₃@PPy-1、Fe₂O₃@PPy-2、Fe₂O₃@PPy-3、Fe₂O₃@PPy-4。未刻蚀不含聚吡咯的原始 Fe₂O₃ 纳米片记为样品 Fe₂O₃。

1.3 材料表征

场发射扫描电子显微镜(FESEM)用于表征各个状态下的样品微观形貌, 使用的设备型号为 JSM-6700F 型, 加速电压为 10~20 kV。采用热重分析法(TG, TGA 2 SF/1100/250 型)以 5 $^{\circ}$ C/min 为升温条件, 在 500 $^{\circ}$ C 的空气气氛中计算了 Fe₂O₃@PPy 复合材料中聚吡咯的掺杂量。采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 Fe₂O₃@PPy 和 Li₂S₆/Fe₂O₃@PPy 的表面形态和化学状态, 使用的设备型号为 Escalab 250Xi, 测试条件为 Al 靶 K α 射线。红外光谱分析采用 KBr 颗粒技术, 在 4 000~400 cm^{-1} 范围内使用热电偶极管 V-200 型红外光谱仪对 Fe₂O₃@PPy 复合材料进行扫描。

1.4 电化学性能测试

将获得的复合材料和升华硫按照质量比 1:3 研磨混合均匀, 转移至管式炉内, 155 $^{\circ}$ C 热处理 12 h, 炉内冷却至室温, 研磨均匀即得 S@Fe₂O₃@PPy 复合材料。通过简单地将 70%(质量分数, 下同)活性材料(合成的 S@Fe₂O₃ 和 S@Fe₂O₃@PPy 材料)、20% 导电炭黑和 10% 聚偏二氟乙烯(PVDF)的混合浆料涂布到铝箔集流体上来制造阴极。活性材料的质量负载量约为 1.2~1.8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。硫负载量约为 75%。在充 Ar 的手套箱中将 S@Fe₂O₃@PPy 阴极与锂组

成纽扣电池。使用的电解液是 1.0 mol/L 双-(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 0.1 mol/L LiNO₃, 体积比为 1:1 的 1,3-二氧戊环(DOL)和 1,2-二甲氧基乙烷(DME)。每个纽扣电池添加约 30 μ L 电解液。使用蓝电电池测试仪在 1.7 V 和 2.8 V 之间进行恒流充电/放电。通过 DH7000 电化学工作站测量循环伏安图(CV)。

1.5 多硫化物吸附研究及 XPS 样品制备

将 40 μ L Li₂S₆ 溶解于 2 mL 乙二醇二甲醚/二氧戊环混合溶剂(DME/DOL, v/v = 1:1)中, 在充满 Ar 的手套箱中剧烈搅拌, 获得 Li₂S₆ 溶液。分别将 40 mg 的 Fe₂O₃、Fe₂O₃@PPy-1 和 Fe₂O₃@PPy-3 缓慢加入到制备好的 3 份 Li₂S₆ 溶液中, 获得 3 种 Li₂S₆ 溶液。为了检查溶液的颜色, 第 1 步, 立即搅拌, 悬浮液静置沉淀 2 h; 第 2 步, 将溶液进一步搅拌, 然后将悬浮液离心, 真空干燥 5 h 后获得用于 XPS 分析的固体。所有步骤在充满 Ar 的手套箱中完成。

2 结果与讨论

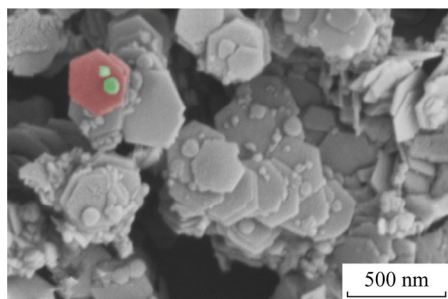
2.1 SEM 分析

首先对复合材料进行微观形貌和结构分析。图 2 为复合材料的 SEM 照片。Fe₂O₃ 纳米片表示为红色, 聚吡咯表示为绿色。由图 2 可见, Fe₂O₃ 纳米片呈六边形状, 分散的纳米片宽度约为(320 $\pm$ 50) nm, 纳米片的表面负载 PPy 纳米颗粒。当对甲苯磺酸的用量相对较少时, Fe₂O₃ 纳米片形貌基本完整, 少量侧边缘或水平面被刻蚀, 产生的 Fe³⁺氧化吡咯单体聚合, 导致 PPy 纳米颗粒生长在 Fe₂O₃ 纳米片表面。随对甲苯磺酸的用量相对增大, Fe₂O₃ 六边形形貌被逐渐破坏, 表面修饰的 PPy 逐渐增大; 由于外表面原子在如此薄的纳米板上的结合较少, 因此每个侧面[10 $\bar{1}$ 2]晶面的原子非常活跃, 导致酸的刻蚀及 PPy 的生长从纳米片边缘开始^[43]。

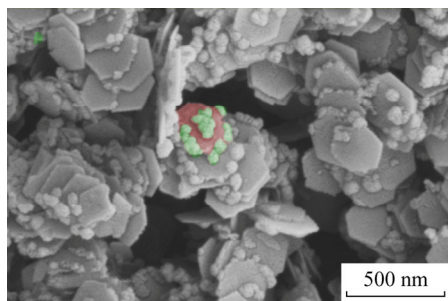
2.2 FTIR 与 TGA 分析

图 3a 为不同质量比 Fe₂O₃ 和对甲苯磺酸制备得到的 4 种 Fe₂O₃@PPy 的红外光谱。由图 3a 可见 Fe₂O₃ 和 PPy 的各个官能团, 所有 Fe₂O₃@PPy 样品的光谱在 530 cm^{-1} 和 445 cm^{-1} 处均显示出 Fe—O 的特征峰, 证实了 Fe₂O₃ 的存在^[44]。与此同时, 位于 1 552 cm^{-1} 和 1 473 cm^{-1} 处是归属于吡咯环上的 C=C 键的伸缩振动峰和 C—N 键的伸缩振动峰^[45]。1 309、915 cm^{-1} 和 802 cm^{-1} 分别对应于 C—H 键的面内振动^[46]、C—N 键的面内变形振动^[47]和吡咯环上 C—H 键的面外弯曲振动, 证实了 PPy 的存在^[44]。

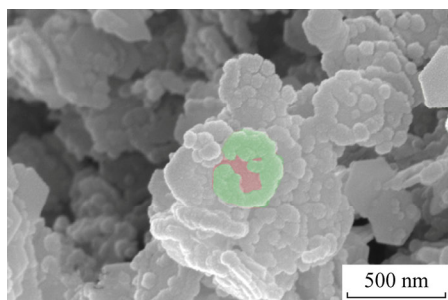
此外, 在 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 处观测到 $\text{—SO}_3\text{H}$ 的吸收带, 在 $1\,205\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为 S=O 的对称伸缩振动^[48], 验证了 p-TSA 在 PPy 上的成功掺杂。红外光谱的结果证明了 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合材料已成功制备, 且这 4 种样品具有相似的峰值, 确为含同种物质。



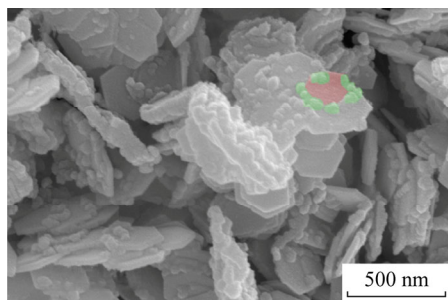
(a) 4:1



(b) 8:1



(c) 12:1



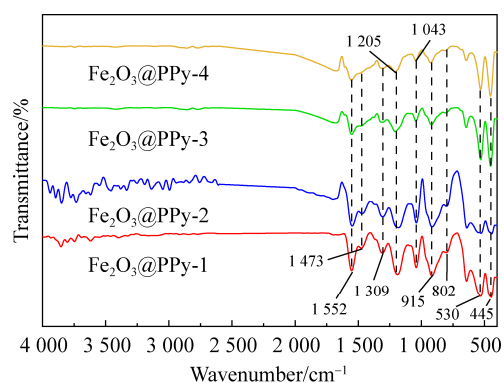
(d) 16:1

图 2 不同对甲苯磺酸和 Fe_2O_3 摩尔比下生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合材料的 SEM 照片

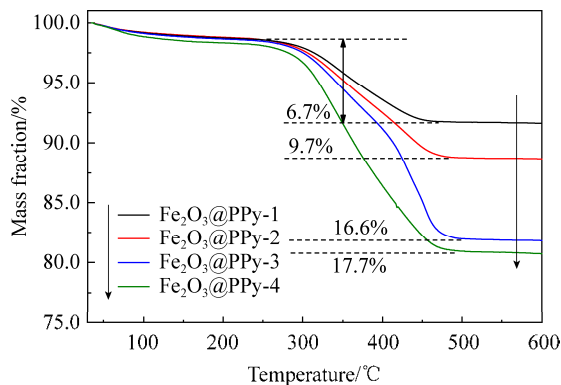
Fig. 2 SEM images of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ composite materials generated by different molar ratios of p-toluenesulfonic acid and Fe_2O_3

通过热重分析(TGA)测量显示出低于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 为

脱去吸附水的过程; $120\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 为无质量损失的平台, 此阶段图形大致相同; 而后在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, PPy 分解引起质量损失; 当温度高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PPy 已基本降解完全(见图 3b)。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-1}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-2}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-4}$ 中的 PPy 含量分别为 6.7%、9.7%、16.6%和 17.7%, 并且以不含 PPy 的原始 Fe_2O_3 作为对照组以进行比较。而含有硫的杂化物, 在氮气气氛中通过熔融扩散法用上述样品制备, 分别表示为 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-1}$ 、 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-2}$ 、 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 和 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-4}$, 并且这些杂化物中的硫含量约为 75%。



(a) FTIR spectra



(b) Thermogravimetric analysis curves in air

图 3 4 种 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ FTIR 光谱和在空气中的热重分析曲线
Fig. 3 FTIR spectra and thermogravimetric analysis curves in air of four types of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$

2.3 XPS 分析

图 4 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 复合纳米片的典型 XPS 光谱, 以 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 为代表, 用于研究元素的化学组成和化学状态。由图 4a 可见 Fe 2p、O 1s、N 1s、C 1s 和 S 2p 等信号峰, 表明样品含有相应的 5 种元素。由图 4b 可见, Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 峰在 724.3 eV 和 710.1 eV 的结合能表明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中存在 Fe^{3+} 的特征峰, 位于 718.6 eV 处 Fe 2p_{3/2} 的卫星峰进一步表

明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe^{3+} 的存在^[49]。由图 4c 可见, 在结合能 530.4 eV 和 532.7 eV 处的信号峰分别对应于 O^{2-} 和 O—H 物质, 其中位于 532.7 eV 的峰证明了 Fe_2O_3 的 Fe—O 键中氧的存在^[44]。由图 4d 可见, 在结合能 284.7、288.7 eV 和 290.4 eV 处出现 3 个拟合峰,

分别对应于 PPy 大分子链上的 C—C 、 C—N 和 $\pi\text{—}\pi^*$ 键^[49]。由图 4e 证实了亚胺 N(=N—) 、吡咯 N(—NH—) 和带正电的 $\text{N(—HN}^+\text{—)}$ 的存在^[50]。FTIR、TGA 和 XPS 的结果表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合纳米片的成功制备。

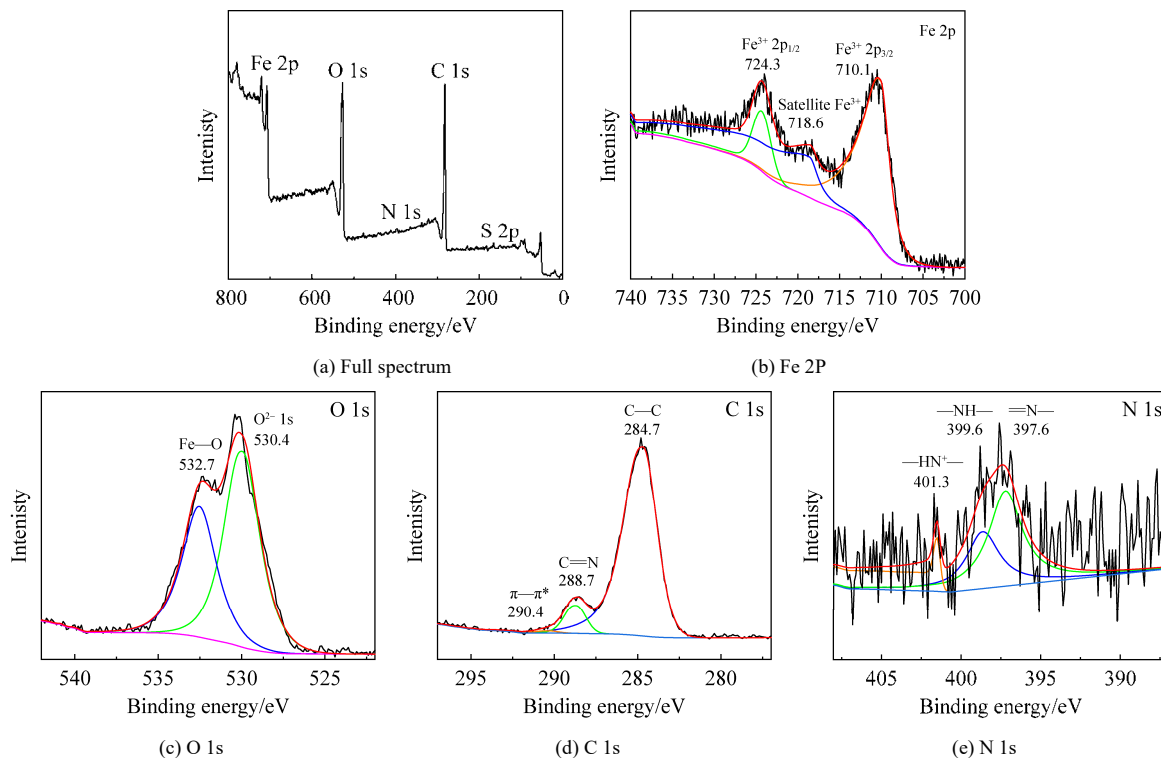


图 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合材料的 XPS 光谱

Fig. 4 XPS spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ composite materials

2.4 电化学性能分析

为研究 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合阴极材料的电化学性能, 使用以锂金属为阳极的纽扣电池(CR2016)进行了详细的电化学测量, 其中阴极极片硫含量为 $1.2 \sim 1.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。为确定表面生长 PPy 对 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 复合阴极材料电化学性能的影响, 使用 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 和 4 种 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy}$ 作为阴极材料组装电池进行电化学测试。首先通过循环伏安法(CV)评估其电化学性能, 在扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 在 $1.5 \sim 3.0 \text{ V}$ 范围内获得了 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 的循环伏安曲线(见图 5a 和图 5b), 2 种阴极第 1 次活化循环后容量-电压(CV)曲线稳定。在 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 阴极的放电过程中, 在 2.30 V 和 2.01 V 附近观察到 2 组明显的峰值, 根据典型硫单质的电化学反应机理, 前者代表硫单质向多硫化锂(Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$)的固液转化, 后者由 Li_2S_n 进一步还原生成固态的 Li_2S 和 Li_2S_2 ^[51]。在相应的充电过程中, 循环伏安曲线在 2.48 V 附近出现

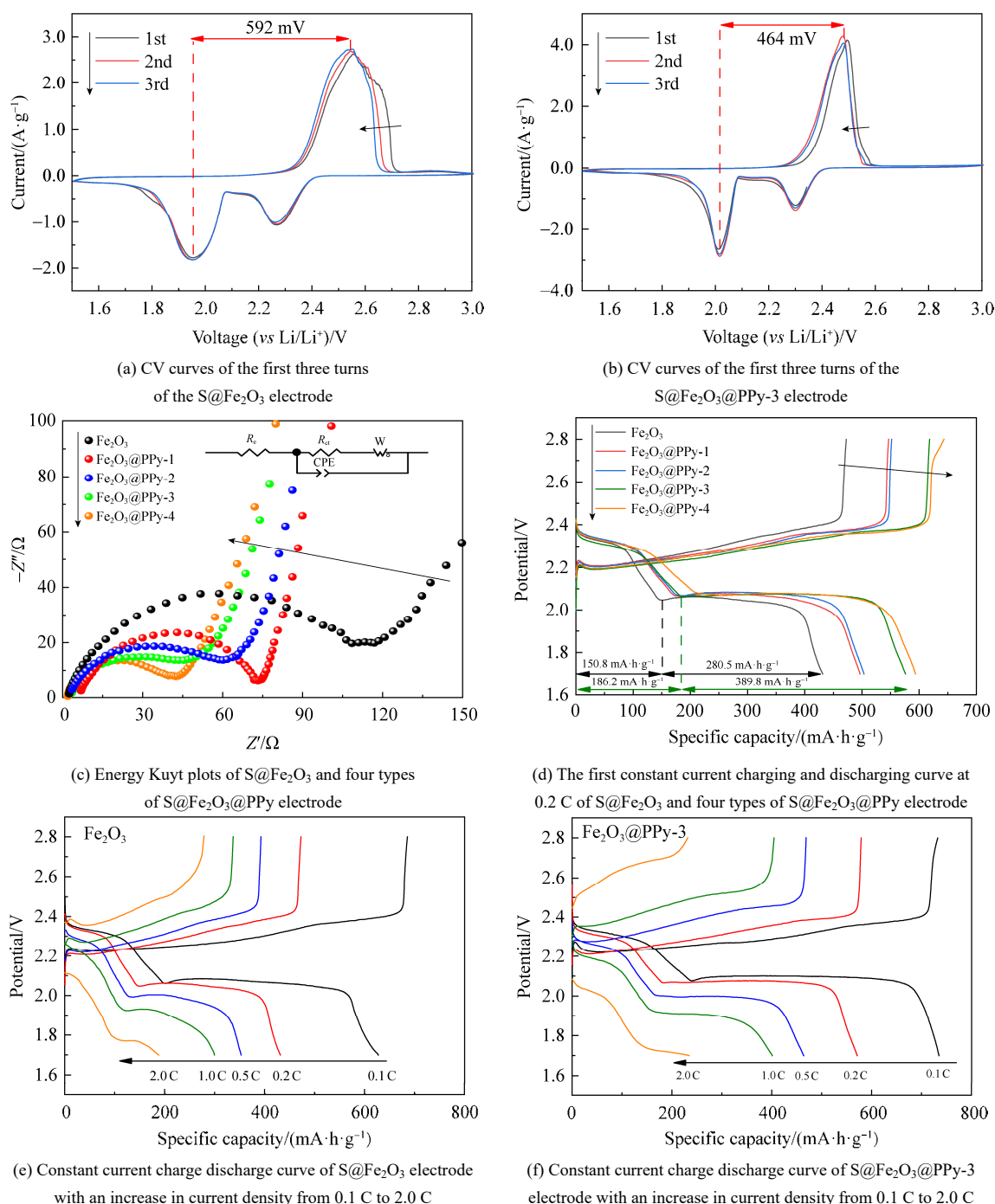
一个明显的氧化峰, 这与固态 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 向可溶性 Li_2S_n 和硫单质的反向转化有关。

在反向阳极扫描中, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极在第 1 次循环中出现 2 个相近的特征氧化峰, 而由于 Fe_2O_3 和 PPy 的存在, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 阴极的特征氧化峰转移到较低的电位, 并合并为一个, 这意味着反应的活化能大大降低, 促进了从可溶性 LiPSs 到硫的反应。其次, 相比于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 阴极的氧化峰与还原峰强度增大, 且峰宽变窄, 表明其发生的反应大大加强。这意味着可溶性 LiPSs 向最终不溶性产物的转化被促进, 大大降低了 LiPSs 穿梭进入电解质的可能性^[52]。由此可得, 表面上含有 PPy 的 Fe_2O_3 纳米片有助于捕获 LiPSs, 并且更有希望促进锂硫电池中多硫化物的氧化还原转化过程, 作为锂硫电池中使用的电催化剂。此外, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3\text{@PPy-3}$ 阴极显示出较低的峰电势差 ($\Delta E_p = 464 \text{ mV}$), 相比之下, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极的 ΔE_p 值为 592 mV, 表明 PPy 的引入提高了氧化还原反应

动力学^[53]。这是因为嵌入的 PPy 在 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极中为 Fe_2O_3 纳米片周围提供了快速离子电子迁移路径。相比于 $S@Fe_2O_3$ 阴极, $S@Fe_2O_3@PPy-3$ 阴极的首次循环伏安曲线和后续的循环重合度较高, 这表明该复合材料具有较高的稳定性。

图 5c 为 $S@Fe_2O_3$ 和 4 种 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极的电化学阻抗(EIS)曲线。曲线中的高频半圆与电极/电解质界面的电荷转移电阻(R_{ct})和恒相电容(CPE1)

有关, 低频范围内的斜线表示多硫化物与阴极扩散引起的 Warburg 阻抗。4 种 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极的电化学阻抗均小于 $S@Fe_2O_3$ 阴极, 这表明 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极上的电子转移和反应动力学更快。随着 PPy 含量的增加, $S@Fe_2O_3@PPy-1$ 、-2、-3、-4 电极的电化学阻抗逐渐降低, 表明复合电极的导电性逐渐得到提升。其中, $S@Fe_2O_3@PPy-3$ 阴极仅具有 $S@Fe_2O_3$ 阴极一半的电荷转移电阻。



R_e is electronic impedance. R_{ct} is charge-transfer resistance. CPE is capacitance.

图 5 $S@Fe_2O_3$ 和 4 种 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performance of $S@Fe_2O_3$ and four types of $S@Fe_2O_3@PPy$ cathodes

图 5d~图 5f 为在 1.7~2.8 V vs. Li^+/Li 电压窗口下以不同速率测量 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 和 4 种 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 阴极的恒流充放电曲线。这些曲线显示了每个电池的首次充/放电曲线。 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -1、-2、-3、-4 阴极在 0.2 C 的初始放电容量(见图 5d)分别为 496.7、503.5、576.0 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 593.6 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其远高于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ (431.3 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。在该容量-电压曲线中, 观察到 2 个阶段的电压平台。第一个平台出现在约 2.3 V 处, 对应于单质 S_8 还原为高阶多硫化物($\text{Li}_2\text{S}_n^{4-}$)。该阶段的总反应为 $\text{S}_8 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4$ 。2.1 V 时的平台对应于与锂离子结合生成 Li_2S_2 和 Li_2S , 即 $2\text{Li}_2\text{S}_4 + 12\text{Li}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ 。理想情况下, 与第 2 阶段放电相对应的容量比第一阶段的容量高 3 倍。然而, 在第 2 阶段, 由于固态扩散, 反应相对缓慢, 高阶多硫化物的损失不可避免。 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 阴极对第 2 次放电/第 1 次放电平台的容量贡献为 2.09, 高于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ (1.86) 阴极, 表明 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 对多硫化物转化具有更高的催化活性^[54]。这一结果证实了均匀涂覆的硫在 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 中的高利用率, 并反映了离子/电子更容易通过 PPy 的高导电性渗透和扩散到内部, 证明在 PPy 的存在下, S_8 容易转化为 Li_2S_n 。由图 5e 和图 5f 可见, 2 个阴极的极化电压(ΔE)都随着充放电倍率的增加而增加。其中, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 阴极在 0.1 C 下的极化电压(ΔE)约为 0.12 V, 低于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极的 0.15 V。 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 与 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极相比的较低电势差也证明了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 在 LiPSs 转换中较强的催化性能, 表明 PPy 的引入增强了氧化还原反应动力学。

考虑到在不同功率下充放电的实际应用, 进一步测试了不同阴极的倍率性能(见图 6)。 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 在 0.1、0.2、0.5 C 和 1.0 C 下的初始放电比容量分别为 840.7、431.3、352.8 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 299.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 相比, 4 种 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 阴极表现出较好的倍率性能, 其中 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 在 0.1、0.2、0.5 C 和 1.0 C 的放电比容量分别为 734.7、576、468.7 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 405.2 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。根据图 5e 和图 5f, 在 0.2 C 的低倍率下, 放电过程中出现 2 个平台, 与图 5a 和图 5b 的 CV 结果一致。随着放电电流倍率的提升, 因其欧姆电阻的升高和动力学过电位的升高, 电压曲线的放电平台逐渐降低, 其对应的放电比容量也逐渐下降。因此, 在大倍率下容量急剧下降可能是由于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 结构的导电性较差, 电子离子传导不良。其中, 第 2 放电平台随着

倍率增加到 1 C 而变短, 这是因为从 Li_2S_n 到 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 的缓慢电化学转换导致放电和充电平台之间的电压差(ΔE)扩大。当电流密度增加到 2 C 时, 大倍率下过电位较大, 第 1 和第 2 放电/充电平台的 ΔE 变得更高, 恒流充放电曲线充放电电压平台消失。这可归因于 S 和 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 的不良导电性。虽然 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 阴极在低倍率下表现出相似的平台, 表明这 2 种阴极上发生的电化学过程相似, 但 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极在 1 C 和 2 C 下没有可归因于 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$) 和 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 之间转换的第 2 放电平台, 表明与 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 相比 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 电极中存在高极化和缓慢的电荷转移动力学^[55]。这表明 PPy 的引入改善了电子离子传导, 增强了氧化还原反应动力学。此外, 当电流密度返回 0.1 C 时, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 阴极能够恢复比 Fe_2O_3 阴极更多的可逆容量, 放电比容量为 519.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出优异的倍率性能, 证实了该材料具有良好的电化学活性和耐久性。进一步证实了 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 比 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极具有更高的比容量和更好的倍率性能。可以得出大倍率下 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 复合阴极材料的放电比容量均高于 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 材料, 改性后的 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 阴极倍率性能普遍优于未改性前的 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 阴极。经过 PPy 的改性, 可以改善硫及 Fe_2O_3 导电性不良的问题, 提高了其表面离子、电子传导, 较大倍率下的电化学性能有明显提升, 反应动力学增强, 可实现在大电流密度下的传输。

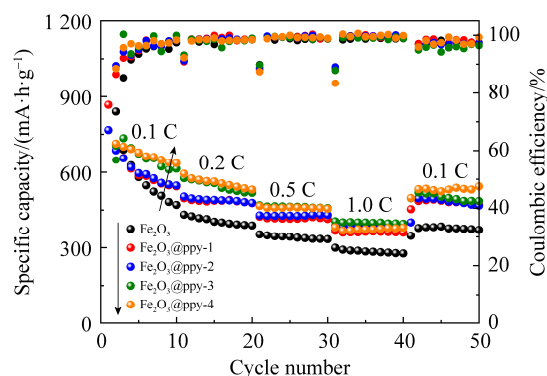


图 6 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 和 4 种 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ 阴极的倍率性能
Fig. 6 Rate performance of $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ and four types of $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ electrodes

图 7 中的长期循环性能表明, 在 1 C 的高倍率下 500 次循环后, $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -1、 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -2 和 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -4 电极的容量保持率分别为: 56.1%、84.0%和 83.7%。而 $\text{S@Fe}_2\text{O}_3$ 电极每圈衰减率 0.107%, 容量保持率仅有 46.4%。这是由于

与 $S@Fe_2O_3@PPy$ 复合材料相比, $S@Fe_2O_3$ 阴极内部存在更多的不可逆过程。这些不可逆过程可能会降低不含 PPy 的 $S@Fe_2O_3$ 阴极的长期循环稳定性。此外, $S@Fe_2O_3@PPy-3$ 提供了优异的循环性能, 即使在 1 C 的高倍率下 500 次循环后, 仍保持 $414.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 容量保持率为 86.2%。与 $S@Fe_2O_3@PPy-3$ 相比, $S@Fe_2O_3$ 和 $S@Fe_2O_3@PPy-1$ 、 $S@Fe_2O_3@PPy-2$ 、 $S@Fe_2O_3@PPy-4$ 表现出更快的放电容量衰减, 长期循环性能较差, 容量保持率衰减较快。

以 Li_2S_6 作为多硫化物的典型代表, 探讨了 Fe_2O_3 和 $Fe_2O_3@PPy$ 等载体材料与 LiPSs 的相互作用。首先, 将 Li_2S_6 溶解于乙二醇二甲醚/二氧戊环混合溶剂(DME/DOL, $v/v = 1:1$), 制得 4 个相同溶液; 然后将等量的 Fe_2O_3 、 $Fe_2O_3@PPy-1$ 、 -3 分别加入以上溶液中, 2 h 后溶液的颜色发生明显变化, 如图 8a 和图 8b 所示。 Fe_2O_3 的加入能够有效吸附 Li_2S_6 , 但加入 $Fe_2O_3@PPy-1$ 、 -3 的溶液变得更加澄清, 表明了聚吡咯修饰 Fe_2O_3 能够进一步增强对 Li_2S_6 的吸附效果。

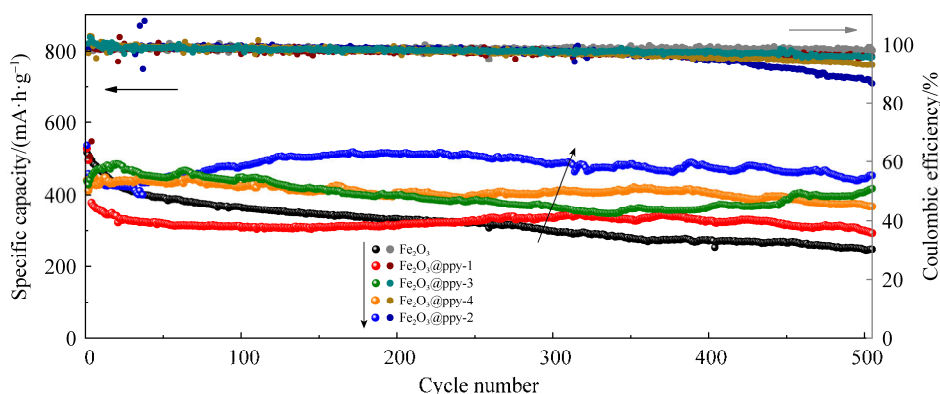
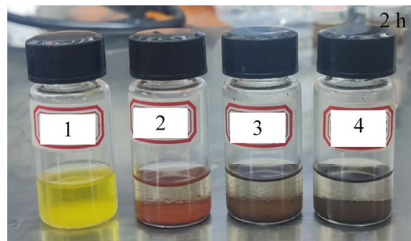


图 7 $S@Fe_2O_3$ 和 4 种 $S@Fe_2O_3@PPy$ 阴极在 1 C 下的长循环性能

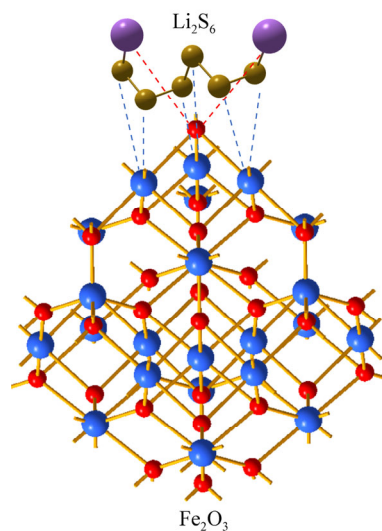
Fig. 7 Long cycle performance of $S@Fe_2O_3$ and four types of $S@Fe_2O_3@PPy$ electrodes at 1 C



(a) Sealed Li_2S_6 /DME solution (1), after contact with Fe_2O_3 (2), $Fe_2O_3@PPy-1$ (3) and $Fe_2O_3@PPy-3$ (4)



(b) Sealed Li_2S_6 /DME solution (1), after standing for 2 h with Fe_2O_3 (2), $Fe_2O_3@PPy-1$ (3) and $Fe_2O_3@PPy-3$ (4)



(c) Schematic diagram of electron density transfer between Li_2S_6 and Fe_2O_3 (yellow=S, purple=Li, blue=Fe, red=O)

图 8 多硫化物吸附性能测试

Fig. 8 Polysulfide adsorption performance testing

为了揭示 $Fe_2O_3@PPy$ 与 Li_2S_6 之间存在的相互作用, 对比分析了 $Fe_2O_3@PPy$ 吸附 Li_2S_6 前后的 XPS 谱。吸附之后的材料被标记为 $Li_2S_6-Fe_2O_3@PPy$, 其对应的 $S 2p_{3/2}$ XPS 谱(见图 9a)显示了 4 种含硫环

境。其中 2 个是与 Li_2S_6 中相同的终端 $S(S_T^{-1})$ 和桥接 $S(S_B^0)$ 环境, 而新的峰值在 $171 \sim 165 \text{ eV}$ 之间, 适用于另外 2 种含硫环境。 167.7 eV 处的 $S 2p_{3/2}$ 峰符合硫代硫酸盐的结合能, 该峰来自硫代硫酸盐

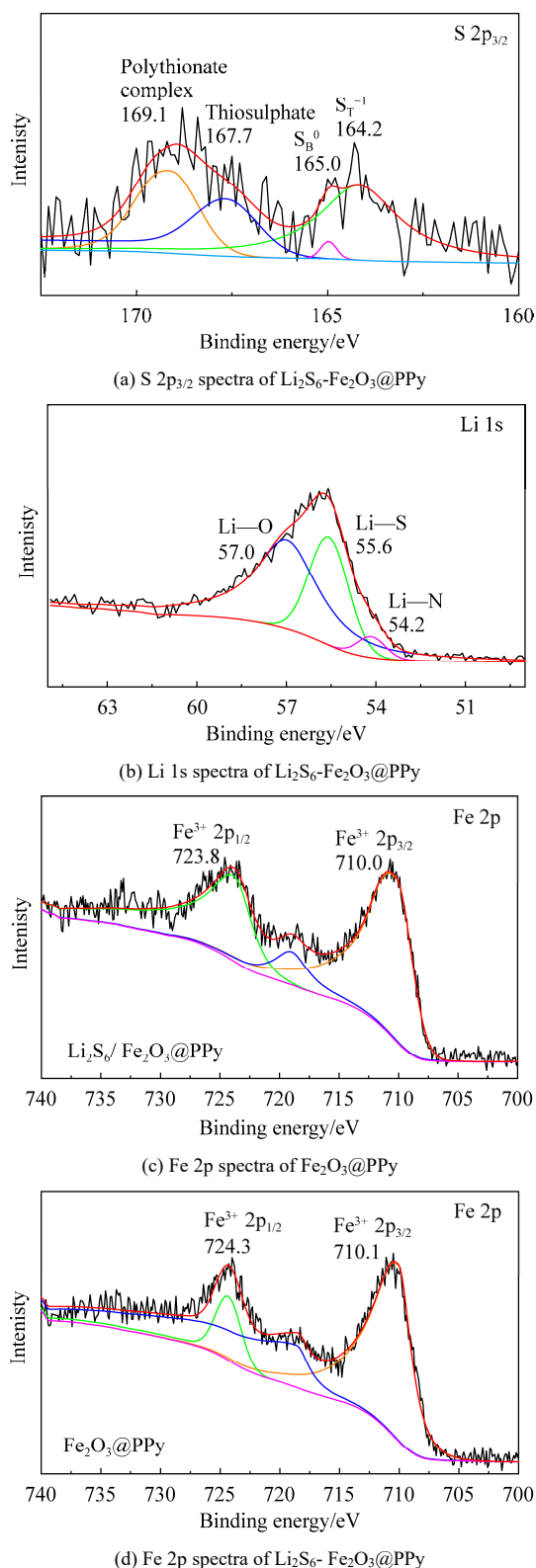


图9 Li₂S₆-Fe₂O₃@PPy 和 Fe₂O₃@PPy 的高分辨率 XPS (黑色虚线为实验数据, 红色实线为整体拟合数据, 其他颜色的实线/虚线为拟合的单个组分)

Fig. 9 High resolution XPS of Li₂S₆-Fe₂O₃@PPy and Fe₂O₃@PPy (black dashed lines represent experimental data, red solid lines represent overall fitting data, and solid/dashed lines of other colors represent fitted individual components)

([SSO₃]²⁻)中的 S=O, 这是由 Li₂S₆ 和 Fe₂O₃ 之间的表面氧化还原反应产生的^[56]。169.1 eV 下的另一个 S 2p_{3/2} 峰则归因于 Fe₂O₃-Li₂S₆ 材料中的多硫酸盐络合物^[57]。此外, 吸附后的 S_T⁻¹ 和 S_B⁰ 峰谱分别向结合能较高的方向移动。该结果应归因于 LiPSs 中的 S_T⁻¹ 和 S_B⁰ 与 Fe₂O₃ 的相互作用, 导致电子从具有较高电子密度的 S_T⁻¹ 和 S_B⁰ 极化到界面处带正电的 Fe 原子和/或 O 空位上^[58]。在 Fe 2p 谱中也观察到, 吸附后 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 峰分别向较低结合能移动了 0.5 eV 和 0.1 eV (见图 9c 和图 9d), 表明金属中心的电子密度增加^[34, 59–60]。其可归因于强路易斯酸碱相互作用, 这种相互作用来源于界面处 Fe 原子的未占据轨道和电负性多硫离子, 从而形成了 S_T⁻¹-Fe 键和 S_B⁰-Fe 键 (见图 8c)。吸附后, Li₂S₆-Fe₂O₃@PPy 复合材料的高分辨率 Li 1s XPS 光谱 (见图 9b) 出现 3 个峰。55.6 eV 处的峰为 Li-S 键, 57.0 eV 处的峰为 Li-O 键, 54.2 eV 处的峰为多硫化物与 PPy 氮之间的 Li-N 相互作用^[22]。这是由于富电子的吡咯 N 基团(-NH-)可以通过极性-极性相互作用与 LiPSs 的电正离子 Li⁺ 成键^[56]。因此, 以上 XPS 结果证实了可溶性多硫化物可以通过 Fe₂O₃@PPy 载体与多硫化物之间的强化学相互作用转化为不溶性硫代硫酸盐和多硫酸盐, 有效地抑制了多硫化物的穿梭。

S@Fe₂O₃@PPy-3 保持优异倍率性能及高容量保持率的原因可以归纳为: (i) Fe₂O₃ 纳米片与 LiPSs 形成强化学键并促进多硫化物的转化, 不仅有效地缓解了多硫化物的穿梭效应, 还有利于提高库仑效率以及电池的循环稳定性和容量保持率; (ii) 聚吡咯对于 Fe₂O₃ 纳米片导电性能的提升, 提高了其表面离子、电子传导, 改善了 Li⁺ 扩散动力学。电化学研究表明, S@Fe₂O₃@PPy 阴极在高电流密度下具有优异的倍率性能和循环稳定性, 使其成为锂硫电池应用的一种有吸引力的阴极材料。

3 结论

通过酸刻蚀诱导原位生长的工艺, 在 Fe₂O₃ 纳米片上原位生长聚吡咯成功制备了 Fe₂O₃@PPy 复合材料, 并将其用作锂硫电池的高性能阴极。所得到的 Fe₂O₃@PPy 纳米复合物将 Fe₂O₃ 纳米片提供的许多锚定和催化活性位点与聚吡咯的高导电性和高比表面积相结合。此外, 由于 Fe₂O₃ 和 PPy 的协同作用, 形成的 Fe-S 键 (Lewis 酸碱相互作用)、Li-O 键 (极性-极性相互作用) 化学限制充分抑制了

LiPSs 的扩散, 且 PPy 层的改性提高了其表面离子/电子传导, 从而显著延长了锂硫电池的循环寿命。S@Fe₂O₃@PPy-3 阴极表现出较好的倍率性能, 在 0.1、0.2、0.5 C 和 1.0 C 下的放电比容量分别为 734.7、576.0、468.7 mA·h·g⁻¹ 和 405.2 mA·h·g⁻¹。当电流密度返回 0.1 C 时, Fe₂O₃@PPy-3 阴极能够恢复更多的可逆容量, 放电比容量为 519.5 mA·h·g⁻¹, 表现出优异的倍率性能。S@Fe₂O₃@PPy-3 提供了优异的循环性能, 即使在 1 C 的高倍率下 500 次循环后, 仍保持 414.5 mA·h·g⁻¹ 的容量, 容量保持率为 86.2%。证实了 Fe₂O₃ 和 PPy 对锂硫电池电化学性能改善的协同效应的有效性。根据 Fe₂O₃ 纳米片表面聚吡咯相对含量的变化, 随着聚吡咯含量的增加, Fe₂O₃ 纳米片导电性得到显著改善。但当聚吡咯过量时, 过量的聚吡咯纳米颗粒覆盖了 Fe₂O₃ 纳米片表面, 从而导致活性位点的减少, 造成电池性能的下降。总之, 当用作升华硫的载体时, Fe₂O₃@PPy 能够促进多硫化物的吸附并缓解其穿梭效应, 提高锂硫电池中硫的利用率。该工作为 Fe₂O₃ 和 PPy 材料在锂硫电池中的制备和应用提供了新的思路, 并增强了对极性主体与 LiPSs 之间表面化学相互作用的理解。

参考文献:

- [1] DENG R Y, WANG M, YU H Y, et al. Recent advances and applications toward emerging lithium-sulfur batteries: Working principles and opportunities[J]. *Energy Environ Mater*, 2022, 5(3): 777–799.
- [2] ZHOU L, DANILOV D L, QIAO F, et al. Sulfur reduction reaction in lithium-sulfur batteries: Mechanisms, catalysts, and characterization[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(44): 1–51.
- [3] LI Y, ZHANG J W, CHEN Q G, et al. Emerging of heterostructure materials in energy storage: A review[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(27): e2100855.
- [4] JANA M, XU R, CHENG X B, et al. Rational design of two-dimensional nanomaterials for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(4): 1049–1075.
- [5] ZHOU L, DANILOV D L, EICHEL R A, et al. Host materials anchoring polysulfides in Li-S batteries reviewed[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(15): 1–49.
- [6] ZHAO M, LI B Q, ZHANG X Q, et al. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Cent Sci*, 2020, 6(7): 1095–1104.
- [7] XIANG H Y, DENG N P, ZHAO H J, et al. A review on electronically conducting polymers for lithium-sulfur battery and lithium-selenium battery: Progress and prospects[J]. *J Energy Chem*, 2021, 58: 523–556.
- [8] 陈雨晴, 杨晓飞, 于澄, 等. 锂硫电池关键材料与技术的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(2): 169–189.
CHEN Yuqing, YANG Xiaofei, YU Ying, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2017, 6(2): 169–189.
- [9] SUN H T, ZHU J, BAUMANN D, et al. Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage[J]. *Nat Rev Mater*, 2018, 4(1): 45–60.
- [10] SULTANOV F, MENTBAYEVA A, KALYBEKKYZY S, et al. Advances of graphene-based aerogels and their modifications in lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2023, 201: 679–702.
- [11] ZHENG J H, GUO G N, LI H W, et al. Elaborately designed micro-mesoporous graphitic carbon spheres as efficient polysulfide reservoir for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(5): 1105–1114.
- [12] CAO Z X, JIA J Y, CHEN S N, et al. Integrating polar and conductive Fe₂O₃-Fe₃C interface with rapid polysulfide diffusion and conversion for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 39772–39781.
- [13] CHENG M H, YAN R, YANG Z, et al. Polysulfide catalytic materials for fast-kinetic metal-sulfur batteries: Principles and active centers[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(2): e2102217.
- [14] LIU G X, FENG K, CUI H T, et al. MOF derived *in situ* carbon-encapsulated Fe₃O₄@C to mediate polysulfides redox for ultrastable Lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 381: 122652.
- [15] SUN W W, LI Y J, LIU S K, et al. Mechanism investigation of iron selenide as polysulfide mediator for long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 416: 129166.
- [16] YANG Z Z, WANG H Y, LU L, et al. Hierarchical TiO₂ spheres as highly efficient polysulfide host for lithium-sulfur batteries[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 22990.
- [17] LIN H B, YANG L Q, JIANG X, et al. Electrocatalysis of polysulfide conversion by sulfur-deficient MoS₂ nanoflakes for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(6): 1476–1486.
- [18] SONG Y Z, ZHAO W, KONG L, et al. Synchronous immobilization and conversion of polysulfides on a VO₂-VN binary host targeting high sulfur load Li-S batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2620–2630.
- [19] ZHANG X L, NI Z W, BAI X X, et al. Hierarchical porous N-doped carbon encapsulated fluorine-free MXene with tunable coordination chemistry by one-pot etching strategy for lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(29): 1–10.
- [20] 王磊, 崔香, 董行行, 等. 锂硫电池中有机硫化物的结构设计及最新进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 134–147.
WANG Lei, CUI Xiang, DONG Hanghang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 134–147.
- [21] ZHANG Y G, LIU J B, WANG J Y, et al. Frontispiece: Engineering oversaturated Fe-N₅ multifunctional catalytic sites for durable lithium-sulfur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(51): 26622–26629.
- [22] PANG Q, KUNDU D P, CUISINIER M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4759.
- [23] WANG M, TAN S Y, KAN S T, et al. *In-situ* assembly of TiO₂ with high exposure of (001) facets on three-dimensional porous graphene aerogel for lithium-sulfur battery[J]. *J Energy Chem*, 2020, 49: 316–322.
- [24] WANG P Y, ZENG R, YOU L, et al. Graphene-like matrix composites with Fe₂O₃ and Co₃O₄ as cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(2): 1382–1390.
- [25] ZHANG Y Q, MA C, HE W T, et al. MXene and MXene-based materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2021, 31(4): 501–513.

- [26] ZHAO Z X, YI Z L, LI H J, et al. Synergetic effect of spatially separated dual co-catalyst for accelerating multiple conversion reaction in advanced lithium sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 81: 105621.
- [27] KAY A, CESAR I, GRÄTZEL M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(49): 15714–15721.
- [28] ZHENG Z, CHEN Y Z, SHEN Z X, et al. Ultra-sharp α -Fe₂O₃ nanoflakes: Growth mechanism and field-emission[J]. *Appl Phys A*, 2007, 89(1): 115–119.
- [29] CHEN J, XU L, LI W, et al. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(5): 582–586.
- [30] REDDY M, YU T, SOW C, et al. α -Fe₂O₃ nanoflakes as an anode material for Li-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(15): 2792–2799.
- [31] ZHENG Y H, CHENG Y, WANG Y S, et al. Quasicubic α -Fe₂O₃ nanoparticles with excellent catalytic performance[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(7): 3093–3097.
- [32] LIU H D, CHEN Z L, ZHOU L, et al. Interfacial charge field in hierarchical yolk-shell nanocapsule enables efficient immobilization and catalysis of polysulfides conversion[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(37): 1–12.
- [33] LU Y, QIN J L, SHEN T, et al. Hypercrosslinked polymerization enabled N-doped carbon confined Fe₂O₃ facilitating Li polysulfides interface conversion for Li-S batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(42): 1–10.
- [34] ZHENG C, NIU S Z, LV W, et al. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 33: 306–312.
- [35] YAO Y J, ZHANG H M, WANG X H. Polyaniline: An effective suppressor against diffusion and dissolution of polysulfides in Li-S battery[J]. *J Solid State Electrochem*, 2019, 23(8): 2559–2567.
- [36] LI F, KAISER M R, MA J M, et al. Free-standing sulfur-polypyrrole cathode in conjunction with polypyrrole-coated separator for flexible Li-S batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 13: 312–322.
- [37] ANILKUMAR K M, JINISHA B, MANOJ M, et al. Layered sulfur/PEDOT: PSS nano composite electrodes for lithium sulfur cell applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 442: 556–564.
- [38] ZENG S B, LI X, GUO F, et al. A multilayered flexible electrode with high sulfur loading for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 320: 134571.
- [39] HONG X D, LIU Y, LI Y, et al. Application progress of polyaniline, polypyrrole and polythiophene in lithium-sulfur batteries[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 331.
- [40] ZHANG Q, HUANG Q H, HAO S M, et al. Polymers in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(2): e2103798.
- [41] LI S S, LI H, ZHU G R, et al. Improved electrochemical performance of Li-S battery with carbon and polymer-modified cathode[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 479: 265–272.
- [42] WU J, DAI Y, PAN Z J, et al. Co₃O₄ hollow microspheres on polypyrrole nanotubes network enabling long-term cyclability sulfur cathode[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 510: 145529.
- [43] CHEN L Q, YANG X F, CHEN J, et al. Continuous shape- and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(18): 8411–8420.
- [44] GOPAL R A, SONG M, YANG D, et al. Synthesis of hierarchically structured γ -Fe₂O₃-PPy nanocomposite as effective adsorbent for cationic dye removal from wastewater[J]. *Environ Pollut*, 2020, 267: 115498.
- [45] STEJSKAL J, TRCHOVÁ M. Surfactants and amino acids in the control of nanotubular morphology of polypyrrole and their effect on the conductivity[J]. *Colloid Polym Sci*, 2020, 298(3): 319–325.
- [46] DEIVANAYAKI S, PONNUSWAMY V, MARIAPPAN R, et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method[J]. *Optik*, 2013, 124(12): 1089–1091.
- [47] RAMESAN M T. Preparation and properties of Fe₃O₄/polypyrrole/poly(pyrrole-co-acrylamide) nanocomposites[J]. *Int J Polym Mater Polym Biomater*, 2013, 62(5): 277–283.
- [48] LI H, HAN Z H, LIU F S, et al. Esterification catalyzed by an efficient solid acid synthesized from PTSA and UiO-66(Zr) for biodiesel production[J]. *Faraday Discuss*, 2021, 231(0): 342–355.
- [49] WAN C C, LI J. Synthesis and electromagnetic interference shielding of cellulose-derived carbon aerogels functionalized with α -Fe₂O₃ and polypyrrole[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 161: 158–165.
- [50] WANG C, YANG M, LIU L H, et al. One-step synthesis of polypyrrole/Fe₂O₃ nanocomposite and the enhanced response of NO₂ at low temperature[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 560: 312–320.
- [51] HU Y, CHEN W, LEI T Y, et al. Strategies toward high-loading lithium-sulfur battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(17): 1–19.
- [52] CHEN Y, WANG T Y, TIAN H J, et al. Advances in lithium-sulfur batteries: From academic research to commercial viability[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(29): e2003666.
- [53] 饶志欣, 陈智, 梁丹妮, 等. 硫掺杂V₂O₅/C纳米纤维的制备及其储锂/钠性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 9–15.
- RAO Zhixin, CHEN Zhi, LIANG Danni, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 9–15.
- [54] GUEON D, HWANG J T, YANG S B, et al. Spherical macroporous carbon nanotube particles with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur battery cathodes[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 226–233.
- [55] CHUNG S H, LUO L, MANTHIRAM A. TiS₂-polysulfide hybrid cathode with high sulfur loading and low electrolyte consumption for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(3): 568–573.
- [56] CHEN G L, ZHONG W T, LI Y S, et al. Rational design of TiO-TiO₂ heterostructure/polypyrrole as a multifunctional sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(5): 5055–5063.
- [57] ZHANG C, LIN Y, LIU J. Sulfur double locked by a macro-structural cathode and a solid polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(20): 10760–10766.
- [58] LIANG X, HART C, PANG Q, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 5682.
- [59] HE J R, LUO L, CHEN Y F, et al. Yolk-shelled C@Fe₃O₄ nanoboxes as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(34): 1702707.
- [60] LI M H, JI S, MA X G, et al. Synergistic effect between monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles and nitrogen-doped carbon nanosheets to promote polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(14): 16310–16319.

Polypyrrole Modified Iron Oxide Nanosheets for Improving Li-S Battery Electrochemical Performance

LI Shunan¹, QIAO Mingtao¹, SHEN Kaifei¹, ZHANG Yulong¹, SI Weibin², LEI Wanying¹, LEI Xiping¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. State Grid Ankang Electric Power Supply Company, Ankang 725000, Shaanxi, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium sulfur batteries have attracted recent attention as the secondary batteries with a high specific energy, a long lifespan, and a high safety. Inhibiting the shuttle effect of polysulfides and improving reaction kinetics become challenges. The chemical interactions between polar metal compounds and polysulfide ions (*i.e.*, polarity polarity interactions, Lewis acid-base interactions, and sulfur bond chain reactions) have some advantages in inhibiting the shuttle effect of polysulfide ions. In addition, many metal compounds exhibit an electrocatalytic activity during the conversion of polysulfides, promoting the conversion rate of polysulfide ions during charging and discharging, suppressing the uneven deposition of insoluble sulfides $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ on the electrode surface, and thus achieving a goal of improving the utilization rate of active substances, inhibiting shuttle, and reducing the loss of active substances. The inherent conductive properties of conductive polymers are conducive to electron conduction, and their soft and elastic properties can effectively buffer the volume expansion of active substances during charge and discharge processes. The functional groups rich in them have a strong affinity for LiPSs and can inhibit shuttle effects. In this paper, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite materials were prepared *via in-situ* growth of polypyrrole on Fe_2O_3 nanosheets by acid etching.

Methods Fe_2O_3 nanosheets were modified by a simple one-step method with polypyrrole to prepare high-performance lithium sulfur battery composite cathode materials. Fe_2O_3 nanosheets were placed in a solution of p-toluenesulfonic acid, and the surface was exposed to Fe^{3+} by acid etching. Fe^{3+} acted as an oxidant to promote the oxidation polymerization reaction of pyrrole monomers on the surface of the nanosheets. Also, p-toluenesulfonic acid was doped into the molecular structure of polypyrrole to obtain $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite nanosheets. A series of $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite nanosheets were prepared *via* adjusting the etching environment and the feeding amount of Fe_2O_3 nanosheets to control the modification amount of polypyrrole.

Results and discussion The *in-situ* growth method induced by acid etching was used to modify the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets with polypyrrole, in which p-toluenesulfonic acid played an etching and doping role. Fe^{3+} ion etched on the surface of Fe_2O_3 nanosheets is used as an oxidant, allowing pyrrole to polymerize and grow on the surface of Fe_2O_3 nanosheets. P-toluenesulfonic acid is doped into the molecular structure of polypyrrole as a para anion, resulting in $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite nanosheets. The obtained $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ nanocomposites combine the catalytic active sites exposed by Fe_2O_3 nanosheets with a high conductivity and a high specific surface area of polypyrrole. This increases the chemical adsorption of polysulfides and inhibits their shuttle, and accelerates the conversion of soluble LiPSs to insoluble products, greatly improving the utilization rate of sulfur, helping to improve the ion/electron transfer rate of nanosheets, and enhancing the reaction kinetics of electrode materials. Fe_2O_3 nanosheets form reinforced chemical bonds with LiPSs and promote the conversion of polysulfides, which effectively alleviates the shuttle effect of polysulfides, and improves the Coulomb efficiency, cycle stability and capacity retention of batteries. Polypyrrole enhances the conductivity of Fe_2O_3 nanosheets, their surface ion and electron conductivity, and improves Li^+ diffusion kinetics. At a molar ratio of p-toluenesulfonic acid to Fe_2O_3 of 12:1, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ composite nanosheets exhibit a superior electrochemical performance. The discharge specific capacities of the $\text{S}@\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 cathode at 0.1, 0.2, 0.5 C and 1.0 C are 734.7, 576, 468.7 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ and 405.2 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. At a current density of 0.1C, $\text{S}@\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 cathode can recover more reversible capacity with a discharge specific capacity of 519.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, having a superior rate performance. $\text{S}@\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ -3 provides an excellent cycling performance, maintaining a capacity of 414.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ even after 500 cycles at a high rate of 1 C with a capacity retention rate of 86.2%. This material can be used to the development of power batteries.

Conclusions The synergistic effect of Fe_2O_3 and PPy on the electrochemical performance improvement of lithium sulfur batteries was effective. According to the change in the relative content of polypyrrole on the surface of Fe_2O_3 nanosheets, the conductivity of Fe_2O_3 nanosheets improved with the increase of polypyrrole content. However, the excess polypyrrole nanoparticles covered the surface of Fe_2O_3 nanosheets at the excessive polypyrrole, leading to a decrease in active sites and in battery performance. In summary, as a carrier for sublimation of sulfur, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{PPy}$ could promote the adsorption of polysulfides and alleviate their shuttle effect, improving the utilization rate of sulfur in lithium sulfur batteries.

Keywords iron oxide; polypyrrole; nanosheets; in situ growth; lithium-sulfur battery