

分级多孔氮掺杂碳负载 Mo_2C 复合材料的构筑 及其催化多硫化锂转化性能

郭秉淑, 汪恒宇, 付 森, 陈俊臣, 于 博, 高守文, 孙 斌, 王春爽, 陈 琳, 向南凤

(西南石油大学新能源与材料学院, 成都 610500)

摘 要: 锂硫电池具有能量密度高、成本低廉且环境友好的优势, 但其循环寿命受限于多硫化物穿梭效应。本工作以四水合钼酸铵和柠檬酸铵为前驱体, 氯化钠为模板, 利用反溶剂法和原位热解过程, 构建分级多孔氮掺杂碳负载 Mo_2C 复合材料 ($\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$), 用以缓解上述难题。通过调整四水合钼酸铵的添加量, 调节 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 中氮掺杂碳孔结构及 Mo_2C 的负载量。分析结果显示, $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 中空腔数量随四水合钼酸铵的添加量增多而增加, 为多硫化锂 (Li_2S_n , $n=4\sim 8$) 提供了丰富的存储空间, 可以物理限制 Li_2S_n 的扩散。此外, Mo_2C 颗粒对 Li_2S_n 具有显著的吸附能力和催化作用, 可以加速可溶性 Li_2S_n 向固态 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的转化, 从而有效抑制穿梭效应。得益于上述协同作用, $\text{S}@\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 正极在 0.1C 时表现出 $1207\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆放电容量, 在 1.0C 下容量依然保持 $517\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 200 次循环后, 每圈衰减率仅为 0.1% , 循环稳定性优于 $\text{S}@\text{PCN}$ 。

关键词: 锂硫电池; 碳化钼; 吸附作用; 催化性能

中图分类号: O646.21 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2408-16

网络出版时间: 2026-06-23



在全球气候治理与能源革命双重驱动下, 能源结构转型已成为人类可持续发展的关键命题。作为新能源革命的主力军, 光伏发电已实现度电成本下降的重大突破, 装机容量持续增速, 但并网消纳困难、市场供需失衡成为阻碍其发展的主要障碍^[1-2]。电化学储能技术凭借其灵活充放电、强大电力存储、快速响应等多方面的优势, 被认为是破解这一困局的战略支点, 能助力实现光伏出力与用电负荷曲线的动态匹配^[3-5]。然而, 当前主流的锂离子电池 (LIB) 技术正面临多重瓶颈, 如锂和钴资源全球储量分布不均而导致的成本困境、正极材料容量短板造成其能量密度已逼近理论极限、电极材料回收技术尚未成熟等^[6]。因此, 急需开发一种低成本、高能量密度的电池体系^[7-8]。

锂硫电池 (LSB) 作为新型储能技术的领跑者之一, 已引发全球能源界的高度关注^[9-10]。该电池体系以硫基复合正极 (理论容量 $1675\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 与金属锂负极 (理论容量 $3860\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 为核心, 与 LIB 相比展现出以下关键优势^[11-13]: 1) LSB 理论能量密度高达 $2600\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是传统 LIB ($300\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) 的 8 倍以上; 2) 正极活性物质硫储量丰富, 约为钴的 1000 倍, 成本仅 0.2 万元/t (2025 年 4 月份数据), 较三元材料降低约 2 个数量级; 3) 硫加热易升华, 锂负极组成单一, 使 LSB 可实现高的回收率。然而, 由于 LSB 与 LIB 电极材料和工作原理的差异, 使其在商业化应用方面还存在如下挑战: 1) 硫 (电导率 $5\times 10^{-30}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 及其放电产物 Li_2S (电导率 $1\times 10^{-13}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 为绝缘材料, 导致电池循环过程

收稿日期: 2025-06-06。 修订日期: 2025-09-10。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22209137); 四川省自然科学基金项目 (2023NSFSC0973); 西南石油大学自然科学“启航计划”项目 (2022QHZ014); 西南石油大学青年学者发展基金 (202099010085)。

第一作者: 郭秉淑 (1992—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 郭秉淑 (1992—), 女, 博士, 讲师;

陈俊臣 (1988—), 男, 博士, 讲师;

于 博 (1991—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2025-06-06. Revised date: 2025-09-10.

First author: GUO Bingshu (1992—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: guobingshu@163.com

Correspondent author: GUO Bingshu (1992—), female, Ph.D., Lecturer.

CHEN Juncheng (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

YU Bo (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: guobingshu@163.com; 2008cjcand@163.com; yb@swpu.edu.cn

中活性物质利用率低, 电池容量低于理论值; 2) 硫和 Li_2S 之间的密度差异, 造成硫在充放电过程中存在 80% 的体积膨胀, 容易引起复合正极材料从集流体表面脱落、电池循环寿命降低; 3) 硫在充放电过程中需经历可溶性长链 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$ 向固态短链 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的转化, 产生穿梭效应, 致使活性物质不断损失和电池容量的迅速衰减; 4) 锂金属负极化学性质活泼, 易与穿梭过去的 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$ 发生副反应, 引起电池内阻增大、锂枝晶生长愈发严重。因此, 从正极入手, 提高正极导电性、缓解体积膨胀、抑制穿梭效应和锂枝晶生长是推动 LSB 产业化发展的关键环节。

针对以上问题, 早在 2009 年 Nazar 等首次将介孔碳材料与单质硫复合, 提升了 LSB 电池的循环性能。自此开始, 碳材料, 如石墨烯、碳纳米管、三维多孔碳、空心碳球、金属有机骨架(MOF)衍生碳、生物质衍生碳材料等, 因其良好的导电性、可调的孔结构及合成方便被广泛用作硫载体, 以提高正极导电性, 缓解硫在充放电过程中的体积效应^[14-18]。然而, 碳材料的基本结构都是 sp^2 或 sp^3 杂化的碳原子, 为非极性材料, 只能通过弱的物理作用抑制极性 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$ 向负极的穿梭。更关键的是, LSB 电池充放电末期短链 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=2\sim 4)$ 向 Li_2S 的固-固转化反应动力学缓慢, 需克服较大的能垒, 导致 LSB 75% 的理论容量无法完全释放。面对以上困境, 硫载体中添加催化剂的策略被提出, 用于加速 Li_2S_n 转化反应动力学, 进而抑制穿梭效应, 提升放电容量。截至目前, 常用到的催化剂有金属化合物、金属单原子、金属团簇、合金等^[19-20], 其主要通过金属 d 轨道与 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$ 中硫的 p 轨道发生 d-p 杂化形成化学吸附, 引起 Li_2S_n 电子云重新排布, 促进 Li_2S_n 中 S—S 键断裂与重组, 同时增加链末端原子的电子密度, 加速 Li^+ 的脱嵌动力学, 从而催化 Li_2S_n 快速转化^[21-23]。

过渡金属碳化物(TMCs), 如 WC、TiC、NbC、VC 和 Mo_2C 等, 是一类由过渡金属原子和碳原子形成的间隙合金, 在电催化领域展现出了巨大的潜力。以室温能够稳定存在, 且具备正交结构的 Mo_2C 为例, 其晶体结构可以描述为 2 层 Mo 原子以 ABAB 结构堆叠, 一层碳原子以 Z 形结构分布在八面体间隙。同时, 正交结构会导致 Mo_2C 中 Mo 原子的晶格发生畸变, Mo—Mo 键被拉长, 使 Mo_2C 的总态密度在费米能级附近连续分布, 表现出与贵金属 Pt 相似的 d 电子结构, 赋予了 Mo_2C 高导电性($\sim 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)

和高催化活性^[24-27]。例如, Qin 等^[28]以可再生生物油作为碳源和自聚合前驱体, 制备了三维分级碳负载超细 Mo_2C 纳米晶复合载体材料($\text{Mo}_2\text{C}@\text{BOC}$), 电化学及原位 Raman 测试结果证明, Mo_2C 能够促进 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的快速沉淀, 有效地减轻液态 Li_2S_n 向阳极侧的不良穿梭。又如, Yuan 等^[29]采用低温透射电子显微镜(cryo-TEM), 研究了 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{LCS}$ 载体材料对 Li_2S 沉积形貌和晶型的影响, 结果表明在碳骨架中引入 Mo_2C 可以阻止 Li_2S 在负极表面团聚, 并促使其向非晶结构转变。同时, 电化学研究和第一性原理计算表明, 非晶 Li_2S 的形成可以显著改善其沉积和分解的动力学, 使所制备的 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{LCS}/\text{S}$ 正极在负载量高达 $9.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, 经过 700 次循环后, 每圈容量衰减率仅为 0.015%。综上所述, Mo_2C 纳米颗粒催化剂可以降低 Li_2S_n 的反应能垒, 加速其转化为 S、 Li_2S_2 或 Li_2S 的速率。

然而, 文献中已报道的 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{多孔碳}$ 复合硫载体大部分都局限于小规模实验, 且过程中采用复杂或高耗能设备, 在可扩展性和重复性方面存在一定困难。在此背景下, 本工作采用成本较低的柠檬酸铵和四水合钼酸铵为原料, 以易于获取的氯化钠为模板, 利用反溶剂法, 在室温条件下制备了自组装前驱体, 过程未涉及低温冷冻干燥和高温喷雾干燥等高耗能设备。然后, 通过高温热解和模板去除过程, 将前驱体转化为分级多孔氮掺杂碳负载 Mo_2C 复合材料($\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$), 同时可以回收氯化钠和反溶剂。物理表征结果显示, $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$ 中空腔的数量随着四水合钼酸铵的添加量增多而增加, 为硫提供了丰富的存储空间, 可以通过物理作用限制 Li_2S_n 的扩散。可视化颜色吸附实验和电化学测试结果表明, Mo_2C 颗粒对 Li_2S_n 具有吸附能力和催化作用, 可以加速可溶性 Li_2S_n 向固态 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 的转化, 从而有效抑制穿梭效应。得益于上述协同作用, $\text{S}@\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-1.5}$ 正极在 0.1 C 时具有 $1207 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆放电容量, 在 1.0 C 下的初始容量为 $517 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 200 次循环过程中, 每周容量衰减率仅为 0.1%, 循环性能稳定比 $\text{S}@\text{PCN}$ 电极更加稳定。

1 实验

1.1 主要实验原料

氯化钠(NaCl), 99.9%(质量分数, 下同)、四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 99.5%、导电炭黑

(super P), 电池级, 成都市科隆化学品有限公司; 聚偏二氟乙烯(PVDF), 电池级, 南京化学试剂有限公司; 柠檬酸铵($C_6H_{17}N_3O_7$), 98.5%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 升华硫(S), 99.9%、硫化锂(Li_2S), 98%, 阿拉丁试剂公司; 乙二醇二甲醚(DME), 99.9%、双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI), 99.9%, 深圳市比源电子有限公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 前驱体的制备 将 15 g NaCl 溶于 50 mL 去离子水中, 向其中加入 1.5 g 四水合钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 和 4.786 g 柠檬酸铵($C_6H_{17}O_7N_3$), 搅拌至完全溶解后, 将上述混合溶液迅速倒入 400 mL 工业乙醇中, 100 r/min 搅拌 5 min。待白色沉淀完全析出后, 过滤、干燥, 得到 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-1.5$ 前驱体。此外, 改变 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 的添加量(0、1、2 g), 重复以上过程制备 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-0$ 、 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-1.0$ 和 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-2.0$ 前驱体。

1.2.2 $Mo_2C@PCN-X$ 复合材料的制备 将 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-X$ ($X=0、1.0、1.5、2.0$)前驱体置于管式炉中, 在 $Ar-H_2$ (10%, 体积分数)混合气氛中以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后保持 2 h 后, 继续以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 分别升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 h, 冷却至室温后得到 $NaCl@PCN-X$ 粉末。用去离子水洗涤 3 次, 去除并回收 NaCl 模板, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥后得到 $Mo_2C@PCN-X$ 和 PCN 载体材料。此外, 为探究温度的影响, 将 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-1.5$ 前驱体在保持以上相同升温速率的条件下, 分别在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 2 h; 为探究煅烧时间的影响, 将 $NaCl@C_6H_{17}O_7N_3-1.5$ 前驱体在控制 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 分别煅烧 1 h 和 3 h。为方便讨论, 后续得到的对比组样品分别标记为样品 $Mo_2C@PCN-1.5-700\text{ }^\circ\text{C}$ 、样品 $Mo_2C@PCN-1.5-900\text{ }^\circ\text{C}$ 、样品 $Mo_2C@PCN-1.5-1\text{ h}$ 和样品 $Mo_2C@PCN-1.5-3\text{ h}$ 。

1.2.3 $S@Mo_2C@PCN-X$ 复合正极材料的制备 将 PCN 或 $Mo_2C@PCN-X$ 或对比样品和硫粉以质量比 3:7 混合, 加入少量乙醇后研磨, 干燥。将混合物置于管式炉中, 以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温至 $155\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 12 h 后再升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 20 min, 去除 $Mo_2C@PCN-X$ 表面多余的硫。自然冷却后获得 $S@PCN$ 或 $S@Mo_2C@PCN-X$ 或对比组复合正极材料。

1.3 电极的制备及电池组装

1.3.1 电极的制备 将 $S@PCN$ 或 $S@Mo_2C@$

$PCN-X$ 或对比组复合正极材料、super P 和 PVDF 黏合剂以质量比为 8:1:1 在研钵中混合研磨后, 加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂, 继续研磨形成黏稠度适中的浆料。将浆料用 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的刮刀均匀涂覆在涂炭铝箔上, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 12 h 后, 将其冲压成直径为 14 mm 圆片用作 LSB 的正极, 称量极片质量备用。

1.3.2 锂硫电池的组装 在水和氧含量浓度低于 $0.1\text{ }\mu\text{L/L}$ 的氩气手套箱中装配 LSB。以 $S@PCN$ 或 $S@Mo_2C@PCN-X$ 极片(硫载量 $1.0\sim 1.2\text{ mg/cm}^2$)为正极, 以金属锂片作为负极、19 mm 聚丙烯(PP)作为隔膜, 加入 LSB 电解液(1.0 mol/L LiTFSI 与 0.2 mol/L LiNO_3 在 DME 与 1,3-二氧戊环(DOL)体积比为 1:1 的溶剂中)后, 组装 CR2032 纽扣电池。

1.3.3 对称电池的组装 将 PCN 或 $Mo_2C@PCN-X$ 粉末、Super P 和 PVDF 以质量比为 8:1:1 混合研磨后, 再加入适量的 NMP, 研磨形成均匀的浆料。随后, 将浆液涂覆在涂炭铝箔上, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h。然后, 将涂炭铝箔冲压成直径为 14 mm 的圆片。将以上圆片同时用作正、负极, 与 PP 隔膜和 LSB 电解液搭配, 组装成 CR2032 对称电池。

1.3.4 沉积实验电池的组装 以 PCN 或 $Mo_2C@PCN-X$ 极片为正极, 金属锂为负极, 在正极侧加入 $20\text{ }\mu\text{L}$ 的 $0.2\text{ mol/L Li}_2\text{S}_8$ 电解液, 在负极侧加入 $15\text{ }\mu\text{L}$ 商用 LSB 电解液, 组装非对称电池进行 Li_2S 沉积实验。

1.4 多硫化物的配制

将硫和 Li_2S 以 5:1 的摩尔比混合, 加入 10 mL 的 DME 溶液中, 在充满氩气的手套箱中以 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度加热搅拌 12 h, 得到 $0.2\text{ mol/L Li}_2\text{S}_6$ 。将硫和 Li_2S 以 7:1 的摩尔比混合, 溶解在 DME 中, 在充满氩气的手套箱中以 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 12 h, Li_2S_8 电解液的浓度为 0.2 mol/L 。

1.5 实验表征

1.5.1 物理表征 采用 X 射线衍射仪测试仪(XRD, 丹东浩元仪器有限公司, DX-2700BHX)研究材料的晶体结构, 射线源为 $Cu\text{ K}\alpha$ 靶, 电压为 40 kV , 电流为 30 mA , 扫描角度为 $5\text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描区间为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜及其配套的能谱仪(FE-SEM, 德国卡尔蔡司股份公司, EVO MA5)表征材料的微观形貌及元素分布, 实验电压为 20 kV 。采用透射电子显微镜(TEM, 德国卡尔蔡司股份公司, LIBRA 200FE)观察样品的精细结构与

晶格条纹, 加速电压为 200 kV。采用 Raman 光谱测试(雷尼绍公司, inVia Qontor)分析制备材料中碳组分的石墨化程度; 组装具备石英窗口的纽扣电池, 测原位 Raman。采用热重分析仪(TGA, 瑞士梅特勒-托利多, DSC823、TGA/SDTA85/e)确定蒸硫前后样品的质量变化及复合材料中 Mo_2C 含量。采用比表面积及孔径分析仪[国仪量子技术股份(合肥)有限公司, SiCOPE40]确定材料的比表面积和孔径分布。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司, ESCALAB 250Xi)分析材料吸附 Li_2S_6 前后元素的成键情况及结合能的变化。采用紫外-可见吸收光谱(UV-VIS, 日本岛津制作所, UV-VIS-2600)分析不同样品吸附多硫化物后的强度变化。

1.5.2 电化学表征 采用电池测试系统(BTS)(深圳市新威尔电子有限公司, BTS 9000)在恒温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ (控温精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$)条件下对 CR2032 电池进行恒流充放电测试以分析充放电平台和容量衰减等数据, 计算材料的实际比容量。根据需要设置电流密度大小, 电压范围为 $1.7\sim 2.8\text{ V}$, 分析 LSB 充放电曲线特征(如电压极化、库仑效率等)。采用上海辰华 CHI760 型电化学工作站, 对对称电池(扫描范围为 $-0.8\sim 0.8\text{ V}$)和 LSB 全电池(扫描范围为 $1.7\sim 2.8\text{ V}$)进行循环伏安测试(CV)以观察物质的电化学反应电位、反应活性及反应可逆性等, 扫描速率根据研究需求在 $0.1\sim 5.0\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内调节。使用与 CV 测试相同的电化学工作站, 对对称电池和 LSB 全电池进行电化学阻抗谱(EIS)测试以评估电极材料的电导率改善及界面稳定性。测试温度保持恒温 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 交流振幅为 10 mV , 测试频率范围为 $10^{-2}\text{ Hz}\sim 10^5\text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 材料制备原理

$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料的制备过程如图 1 所示。首先将 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ 溶于去离子水中, 然后将其快速倒入定量的工业乙醇中搅拌。由于热力学和动力学平衡的影响, 二者的接触界面处于亚稳状态, Na^+ 和 Cl^- 会立即成核、生长并沉淀。在初始混合阶段, 由于 NaCl 液滴被大量乙醇包裹, 使形成的 NaCl 颗粒较小, 但随着二者之间互溶, 颗粒也逐渐长大(如图 1 中放大部分所示)。与此同时, 由于 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ 几乎不溶于乙醇, 二者从混合溶液中析出并吸附在 NaCl 表面, 抑制 NaCl 的进一步生长。随后, 经过高温碳化后, $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ 被转化为氮掺杂碳, 而 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 转化为碳化钼。最后, 通过传统熔融扩散法, 将硫注入 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 载体中, 制得 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合正极材料。在 $\text{S}@\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 正极材料中, Mo_2C 颗粒与极性氮掺杂碳可以协同吸附 Li_2S_n , 并催化其快速转化。与此同时, 具备高导电性的 Mo_2C 与分级多孔碳可以加速电子和锂离子的传输, 进一步提高 Li_2S_n 与 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 之间的反应动力学, 抑制其穿梭效应。

2.2 材料微观结构表征

图 2a 为 PCN 和 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料的 XRD 谱, 可以看出 PCN 材料在 $2\theta=26^\circ$ 处出现了一个衍射峰包, 对应于碳材料的(002)晶面。相比之下, 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 除了碳的衍射峰以外, 在 $2\theta=34.2^\circ$ 、 37.9° 、 39.4° 、 61.5° 、 74.6° 处出现了明显的衍射峰, 对应于六方 Mo_2C 的(100) (002)

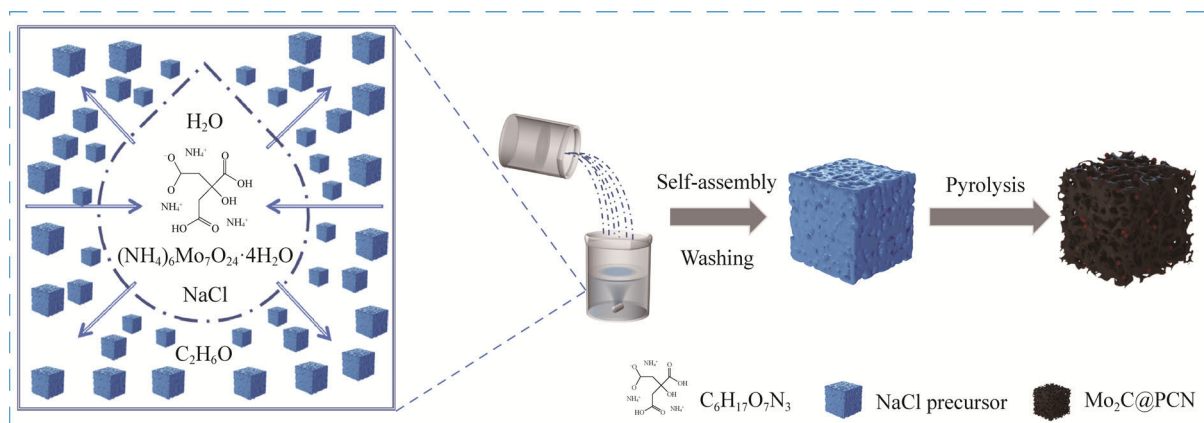


图 1 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ composites

(101) (110) (112)晶面, 且随着 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加量增加, Mo_2C 的衍射峰强度也随之增加^[30]。为了探究 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ 的石墨化程度, 对 PCN 和 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料进行了 Raman 分析, 结果如图 2b 所示。PCN 材料在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 出现了 2 个峰, 依次对应碳材料的 D 带和 G 带, 分别与 sp^2 杂化碳的晶格振动及 sp^3 杂化碳或结构性缺陷有关, 其强度比, 即 $I_D/I_G \approx 1.0$ ^[31]。

$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料 D 带和 G 带峰、 I_D/I_G 值均与 PCN 材料接近, 表明引入 Mo_2C 不会影响碳组分的石墨化程度, 即导电性。但 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 复合材料在大约 818 cm^{-1} 处出现了 Mo_2C 的 Raman 峰值, 并且随 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加量的增加而增强, 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$ 在 989 cm^{-1} 处的峰也对应于 Mo_2C , 证明这 2 种复合材料有更多的 Mo_2C 生成。

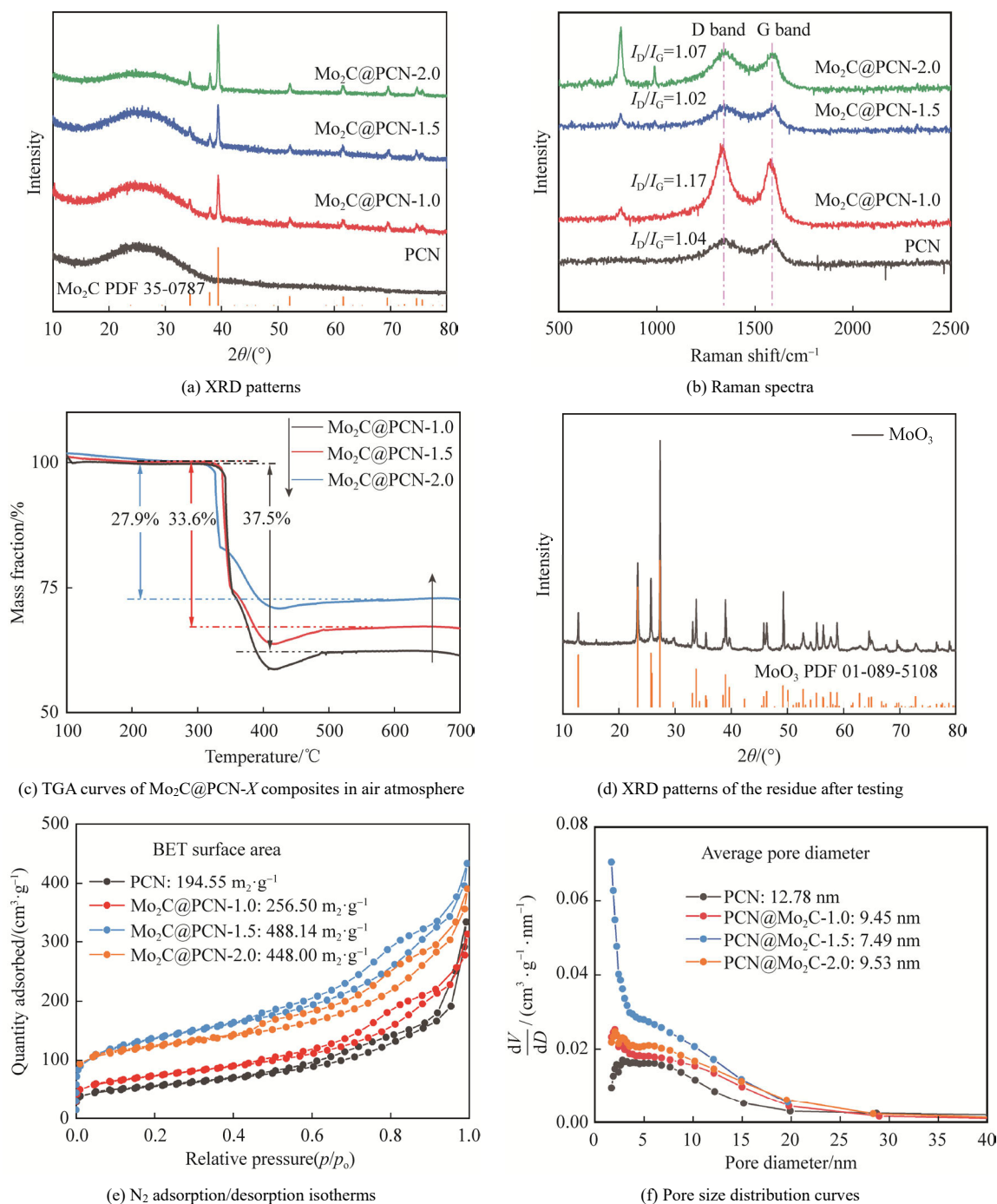


图 2 样品的物理表征

Fig. 2 Physical characterization of samples

图 2c 为 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 复合材料在空气气氛中测试的 TGA 曲线, 用于确定其 Mo_2C 的含量。由图 2c 可见, 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现了一次质量损失, 与材料加热过程中水分的挥发有关。随着温度升高, 3 种 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 复合材料在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近均出现了一次明显的质量损失, 归因于中碳组分的燃烧。随后在 $340\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现了缓慢的质量损失, 说明 Mo_2C 在空气气氛中, 最终全部转化成了 MoO_3 , 其 XRD 谱如图 2d 所示。根据化学方程式 ($\text{Mo}_2\text{C} + \text{O}_2 \longleftrightarrow 4\text{MoO}_3 + 2\text{CO}_2$), 可以推算出样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 中, Mo_2C 的质量分数依次为 27.9%、33.6% 和 37.5%。通过 N_2 吸附-解吸等温曲线, 进一步探究了 PCN 和 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 复合材料的比表面积和孔径分布, 结果如图 2e 所示。图 2e 中样品 PCN 和 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 复合材料均表现出 V 形吸附曲线, 在高相对压力下, 出现了明显的滞后环, 但 4 个样品的吸附量不同, 因此其比表面积存

在差异。样品 PCN、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 的比表面积依次为 194.55 、 256.50 、 $488.14\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $448.00\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 2f 为 4 个样品的孔径分布曲线, 只有样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 在 1.7 nm 左右出现了峰值, 说明其中除介孔之外, 还存在大量微孔, 而其他样品主要以介孔为主^[32]。由此可见, 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 具有最大的比表面积和最小的平均孔径(7.49 nm), 可以为后续硫负载提供更多的空隙。

利用 FE-SEM 对样品 PCN 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ 的微观形貌进行分析。如图 3a 所示, 样品 PCN 由轻薄的碳纳米片交织形成, 呈现出蜂窝状网络结构, 在充放电过程中, 该结构将有利于电解液的存储和传输。图 3b~图 3d 为样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 的 FE-SEM 照片, 可以看出碳片内部及表面有 Mo_2C 颗粒附着, 内部颗粒尺寸较小($0.1\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$)、表面尺寸分布较宽($1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$), 并且随着 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加量增加, Mo_2C 颗粒也逐渐增多。

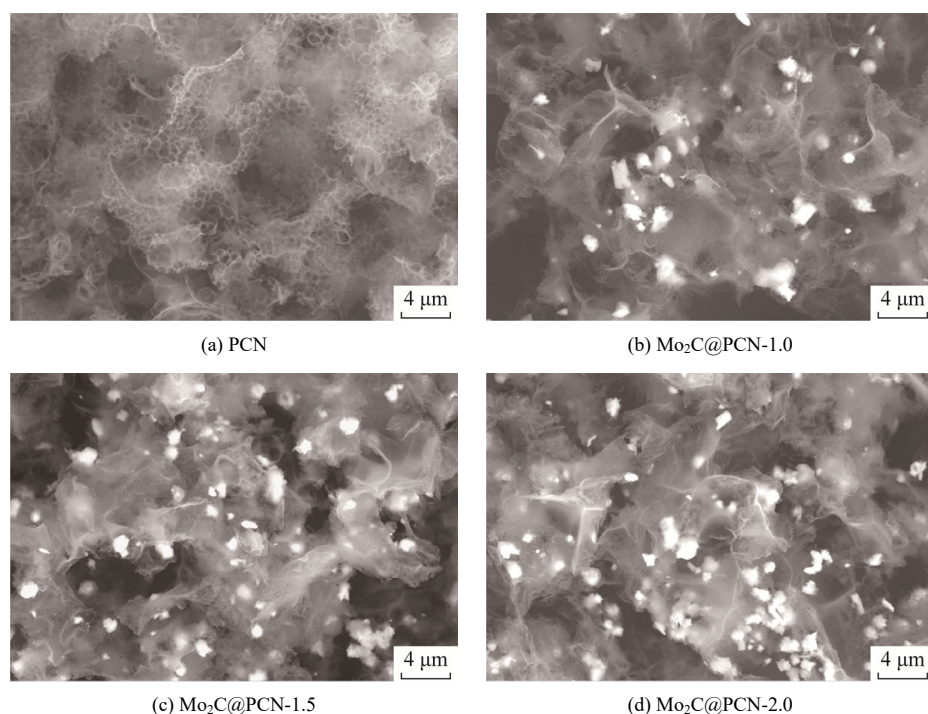


图 3 样品 FE-SEM 表征
Fig. 3 FE-SEM characterization of samples

图 4a 为样品 PCN 的 TEM 照片, 可以看出其表面光滑, 无任何颗粒负载。图 4b~图 4d 依次为样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 中碳组分的 TEM 照片,

均出现了长宽分别约为 30 nm 和 5 nm 的条状孔结构, 推测可能是 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的加入, 会影响 NaCl 在乙醇/水界面上的结晶过程, 出现了均匀分布的、长条状 NaCl 晶体, 经过后续碳

化和洗涤后, 产生了孔结构。同时, 可以看到随着 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 添加量的增加, 从样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.0$ 到样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 长条状孔结构的数量也随之增加, 但从样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 到样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-2.0$ 的孔结构却明显减少, 可能是因为过量的孔结构塌缩导致的。图 4e 为样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 中 Mo_2C 的 HRTEM 照片, 显示出明显的晶格条纹, 其晶面间距为 0.21 nm 和 0.23

nm, 分别对应于 Mo_2C 的 (112) 和 (102) 平面 (图 4f)。图 4g 为 Mo_2C 的选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图, 呈现点阵花样, 表明复合材料中的 Mo_2C 为单晶结构, 与 Mo_2C 的晶面间距相匹配, 分别对应于 Mo_2C 的 (112) (121) 和 (102) 晶面。图 4h 为 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 复合材料的元素分布图, 进一步证明了氮元素及 Mo_2C 颗粒的存在。

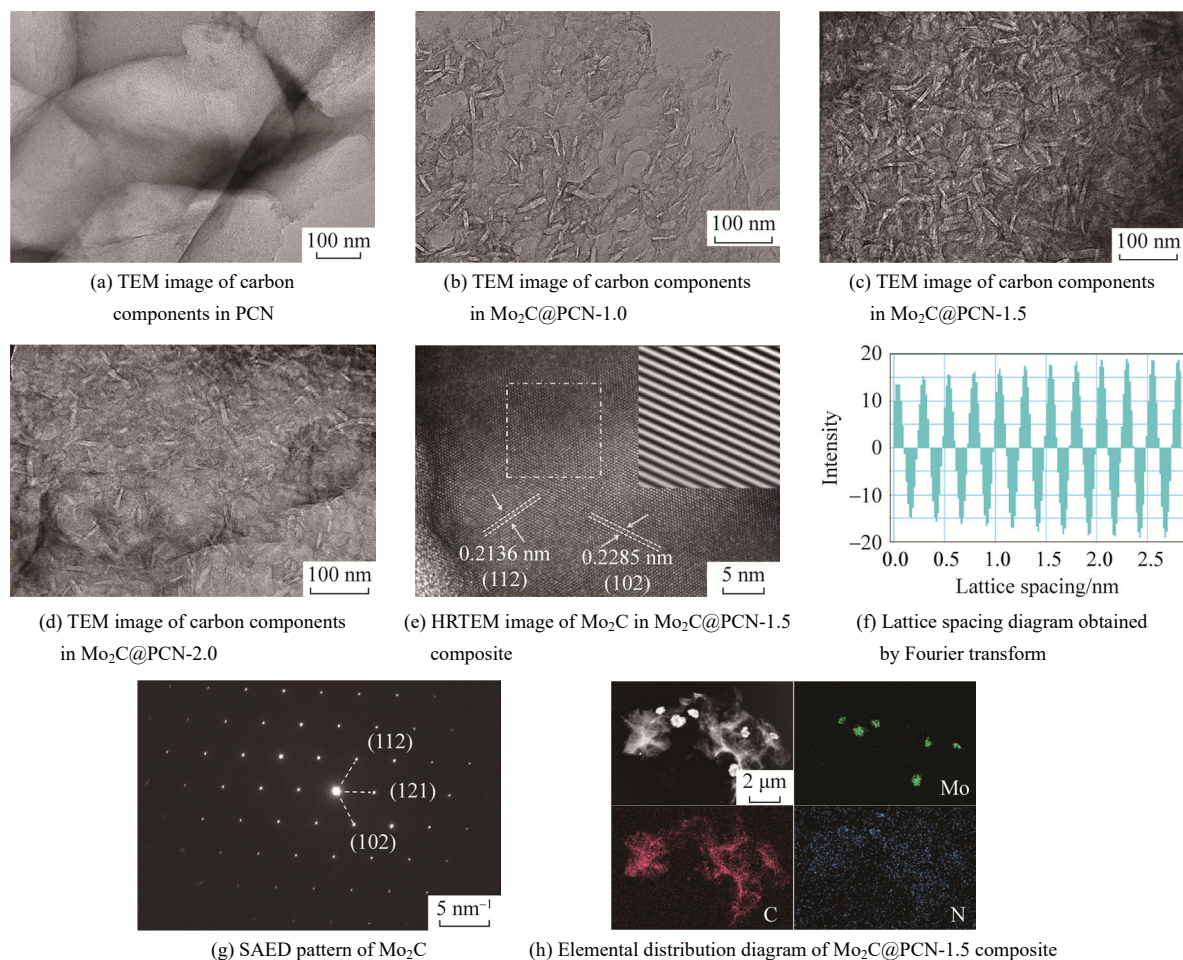


图 4 样品 TEM 表征

Fig. 4 TEM characterization of samples

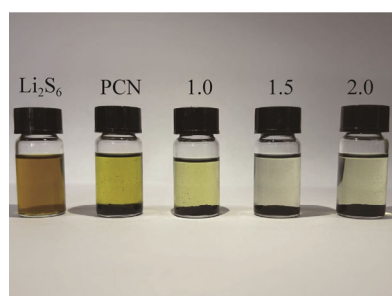
2.3 材料吸附及催化性能分析

对于 LSB, 载体材料对 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$ 的吸附是实现高效催化和快速电化学反应动力学的前提。可视化吸附实验、UV-VIS 及 XPS 测试是 LSB 正极载体材料中的重要研究方法, 可以直观地判断其对 Li_2S_n 的吸附能力。因此, 分别将等质量 (10 mg) 的样品 PCN、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-2.0$ 粉末加入等体积的 Li_2S_6 溶液中, 静置 2 h 后观察其颜色变化。如图 5a 所示, 含样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$

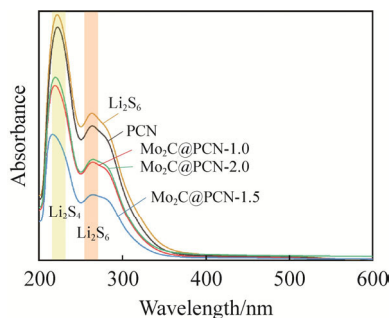
的溶液颜色由棕色变成了浅黄色, 含样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.0$ 和含样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-2.0$ 的溶液颜色有变化, 但均比含样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 对应的上清液颜色略深, 而含样品 PCN 的溶液仍为亮黄色, 表明样品 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 对 Li_2S_6 具有最佳的吸附能力。接着, 对 4 种样品对应的上清液进行 UV-VIS 测试, 结果如图 5b 所示, 含 $\text{Mo}_2\text{C}@ \text{PCN}-1.5$ 样品的上清液, 在 250~300 nm 处 Li_2S_4 和 Li_2S_6 的吸收峰最弱, 表明其中多硫化物残留最少, 材料对 Li_2S_6 的吸附能力最强。为了检测 Mo_2C 中 Mo 的 d 轨道

与 $\text{Li}_2\text{S}_n(n=4\sim 8)$ 中 S 的 p 轨道之间的相互作用, 对吸附 Li_2S_6 前、后样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 进行了 XPS 分析。如图 5c 所示, 吸附前 Mo 的 3d 谱中, 231.3 eV($\text{Mo}^{2+} 3d^{3/2}$)和 228.1 eV($\text{Mo}^{2+} 3d^{5/2}$)处的特征峰对应于 Mo—C 键, 而 235.8 eV($\text{Mo}^{6+} 3d^{3/2}$)、232.6 eV($\text{Mo}^{6+} 3d^{3/2}$)、234.6 eV($\text{Mo}^{4+} 3d^{3/2}$) 和 229.4 eV($\text{Mo}^{4+} 3d^{5/2}$)处的峰则归因于 Mo_2C 暴露在

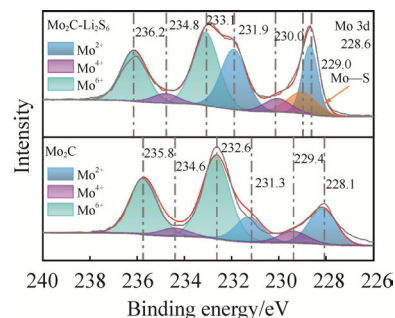
空气中不可避免的表面氧化。相比之下, 吸附 Li_2S_6 后, 样品 $\text{Li}_2\text{S}_6@\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 中 Mo 的 3d 峰向高结合能方向偏移, 表明样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 与 Li_2S_6 之间存在电荷转移。此外, 在 229.0 eV 处出现了 Mo—S 键的特征峰, 说明 Mo_2C 与 Li_2S_6 之间具有强的结合能力, 能够有效抑制其穿梭效应^[33-35]。



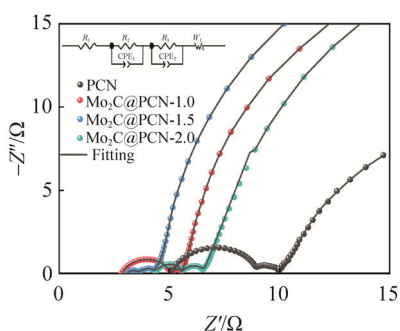
(a) Photographs of PCN and $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ after soaking in Li_2S_6 solution for 2 h



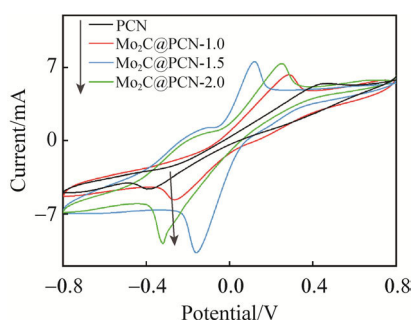
(b) UV-VIS absorption spectra of the supernatant corresponding to PCN and $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ samples after adsorption



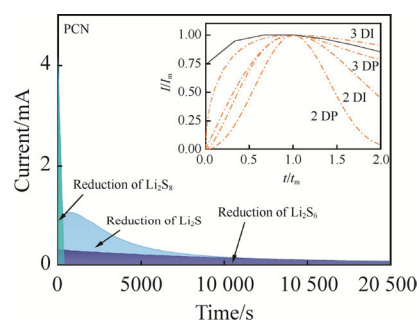
(c) XPS spectra before and after adsorption



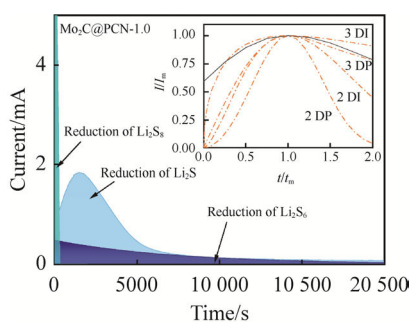
(d) EIS plots of symmetric batteries assembled with PCN and $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-X$ composites



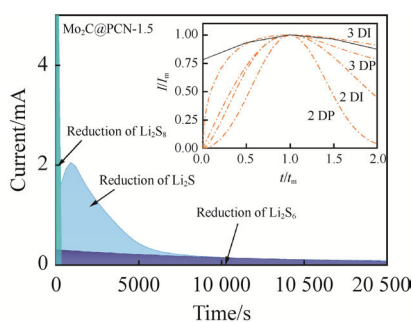
(e) CV curves



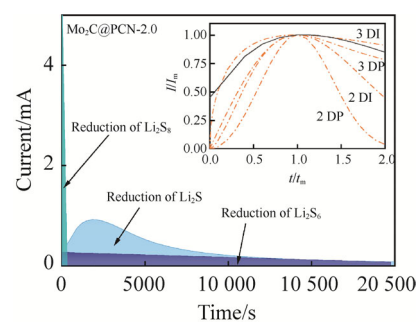
(f) Deposition capacity curves and corresponding nucleation plots of PCN



(g) Deposition capacity curves and corresponding nucleation plots of $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$



(h) Deposition capacity curves and corresponding nucleation plots of $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$



(i) Deposition capacity curves and corresponding nucleation plots of $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$

图 5 样品吸附及催化性能表征

Fig. 5 Adsorption and catalytic performance characterization of samples

以样品 PCN、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN}-2.0$ 为正、负

电极, Li_2S_8 为活性物质, 排除金属锂的影响, 组装对称电池, 进一步检测载体材料对 Li_2S_8 转化反应

动力学的影响。电池的 EIS 曲线如图 5d 所示, 每种电池对应的 Nyquist 图在高频区域和中频区各出现了 1 个半圆, 前者与材料的电荷转移电阻(R_{ct})有关, 后者与 Li_2S_n 在负极表面沉积产生的膜阻抗相关。由图 4d 可见, 相比于样品 PCN(5.269 Ω)、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.0$ (4.151 Ω)和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$ (4.108 Ω), 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 电极高频区半圆的直径最小, 表现出了最小的电荷转移电阻(3.189 Ω)。图 5e 为对称电池的 CV 曲线, 样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 表现出最大的电流相应和最小的极化电压(ΔE , 如表 1 所示), 表明其可以加快 Li_2S_n 的转化反应动力学。此外, 在 LSB 放电过程中, Li_2S 的沉积对抑制 Li_2S_n 穿梭和提升电化学反应动力学具有重要意义。因此, 以 4 种材料为正极, Li_2S_8 为活性物质, 金属锂为负极, 组装了非对称电池, 以 0.112 mA 的恒定电流放电到 2.08 V 后, 恒压放电, 直到电流降低至 0.01 mA, 进行了 Li_2S 沉积实验^[36–37]。如图 5f~图 5i 所示, 图中第 1 阶段电流减小对应于 Li_2S_8 向 Li_2S_4 的转变, 而随后的电流峰则与 Li_2S 的成核和生长有关。值得注意的是, 样品 PCN、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.0$ 、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$ 4 种电极的峰值电流时间依次为 989、1478、932、1632 s, 沉积容量依次为 95.75、151.15、172.63、93.34 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 可以看出样品

$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 电极最早出现 Li_2S 的沉积峰且沉积容量最大, 表明在 Li_2S 沉积过程中, 其具备最佳的催化效果。在锂硫电池研究中, 理解硫物种(如 Li_2S)的成核与生长机制对优化电极反应动力学和抑制容量衰减至关重要。通过从恒电位放电结果中获得 I/I_m 和 t/t_m , 并使用 4 种传统的电沉积模型进行拟合: Bewick、Fleischmann 和 Thirsk 的成核和生长的 2D 瞬时(2DI)和 2D 渐进(2DP)模型, 以及 Scharifker 和 Hills 的 3D 成核和增长的 3D 瞬时(3DI)和 3D 渐进(3DP)模型。如图 5f~图 5i 附图所示, 样品 PCN、样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.0$ 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$ 电极上的 Li_2S 沉积模式均遵循 3DP 和 3DI 混合模型, 较为缓慢地生长可能会导致 Li_2S 局部堆积, 阻碍电解液渗透和离子传输, 降低反应效率; 而样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ 电极上的 Li_2S 的电沉积行为表现出 3DI 模型的趋势, 表明其纵向生长能力增强, 快速的成核可以使 Li_2S 分布更为均匀, 减少团聚, 防止催化剂表面钝化, 提高活性物质利用率, 同时降低电荷转移电阻, 加快氧化还原反应速率。

2.4 LSB 电化学性能分析

以样品 PCN 和样品 $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ 为载体材料负载单质硫, 通过经典融入扩散法制备 LSB 正极材料。图 6 为样品 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5$ 正极材料的 XRD 谱, 可以观察到 Mo_2C 和硫的特征衍射峰。

表 1 由对称电池 CV 曲线中获得的极化电压

Table 1 Polarization voltages obtained from CV curves of symmetric batteries

Electrode	PCN	$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.0$	$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$	$\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$
$\Delta E/\text{V}$	0.838	0.552	0.277	0.570

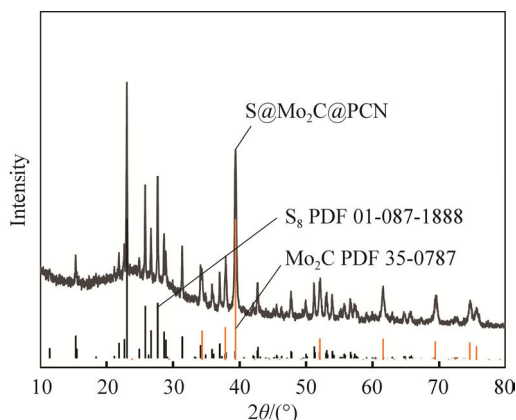


图 6 样品 $\text{S}@Mo_2C@PCN-X$ 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{S}@Mo_2C@PCN-X$ samples

为了探究煅烧温度和时间对材料电化学性能的影响, 分别以同样通过熔融法负载单质硫的 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-$

$800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-1\text{ h}$ 、 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-2\text{ h}$ 、和 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-3\text{ h}$ 为正极, 金属锂为负极, 组装 LSB 并分析其电化学性能。图 7a 和图 7b 为经不同温度处理所得复合正极材料的倍率和循环性能对比图。由图 7a 可见, 当控制煅烧时间为 2 h, $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-700\text{ }^\circ\text{C}$ 正极在 0.1 C 和 0.2 C 电流密度下的容量低于实验组($\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-800\text{ }^\circ\text{C}$), 但高于 $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-900\text{ }^\circ\text{C}$ 正极。然而, 随着电流密度增大, $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-700\text{ }^\circ\text{C}$ 正极的倍率性能迅速衰减, 这可能是因为在较低温度下, 柠檬酸铵碳化程度较低, 复合材料中碳组分导电性不足。相反, $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5-900\text{ }^\circ\text{C}$ 正极虽然容量较低, 但随着温度升高, 其导电性有所提升, 小电流密度下的倍率性能优于 $\text{S}@Mo_2C@PCN-$

1.5-700 $^{\circ}\text{C}$ 正极, 但大电流密度下依然不如 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-800 } ^{\circ}\text{C}$ 最佳样品, 这可能是因为不同的煅烧温度会影响复合材料中碳组分的孔隙结构和比表面积, 导致 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-900 } ^{\circ}\text{C}$ 正极在充放电过程中的离子导电率较低。此外, 由图 7b 可见, 样品 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-900 } ^{\circ}\text{C}$ 初始放电容量为 $476.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过 100 圈循环后的放电容量降低至 $405.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 85.6%。相比之下, $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-800 } ^{\circ}\text{C}$ 最佳样品的初始放电容量更高, 为 $530.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 圈后仍保持 $463.0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 87.3%, 而 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-700 } ^{\circ}\text{C}$ 样品在

整个循环过程中容量始终远低于 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-800 } ^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-900 } ^{\circ}\text{C}$ 。图 7c 和图 7d 为控制温度为 800 $^{\circ}\text{C}$, 经过不同时间处理所得复合正极材料的倍率和循环性能对比图。由图 7c 可见, 当控制煅烧温度为 800 $^{\circ}\text{C}$, 改变煅烧时间, 样品 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-1 h}$ 、样品 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-2 h}$ 、样品 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-3 h}$ 的倍率和循环性能相差不大, 但 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5-2 h}$ 样品的容量始终高于另外 2 个样品, 这可能是因为将煅烧时间延长至 3 h 虽然可以改善材料的导电性, 但会破坏材料的孔结构。因此, 控制煅烧时间为 2 h 是本工作的最佳条件。

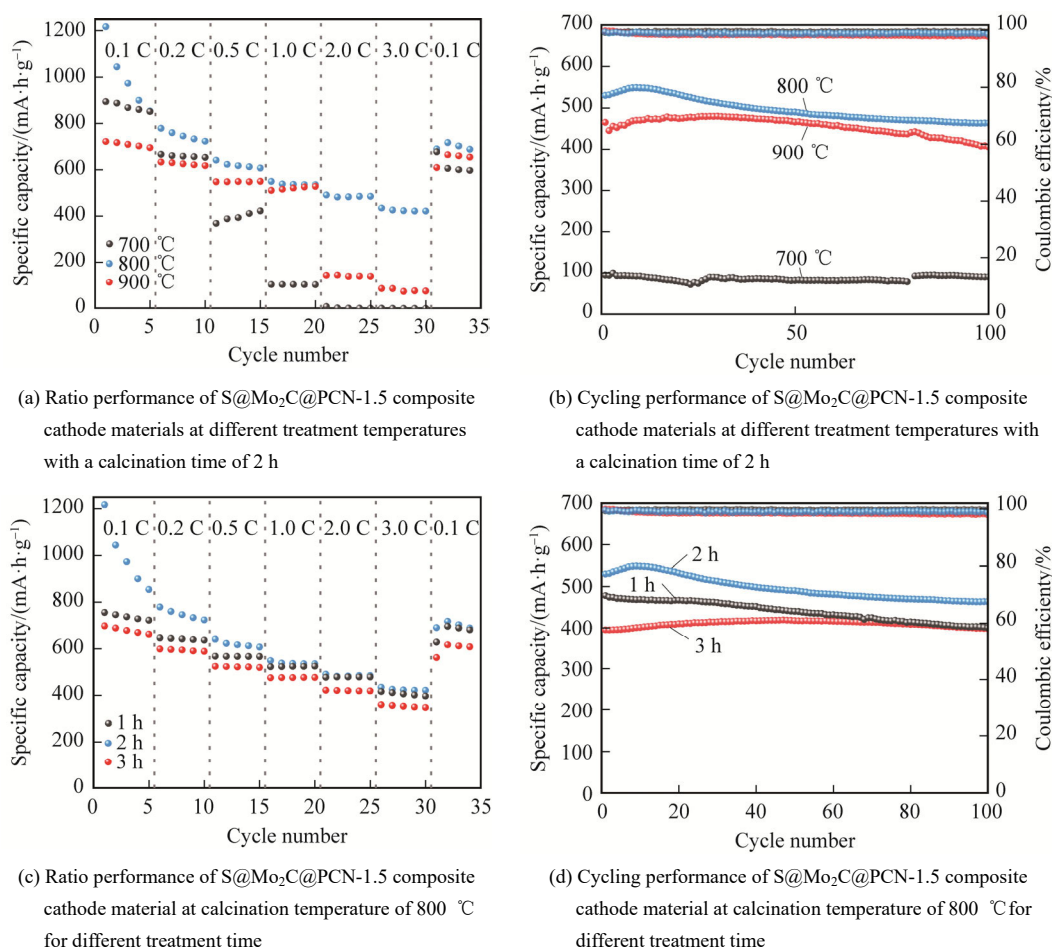


图 7 不同煅烧时间与温度下所得样品性能分析

Fig. 7 Properties of samples obtained under different calcination times and temperatures

图 8a 为 S@PCN 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-X}$ 正极材料在氮气气氛中的 TGA 曲线, 4 种正极材料均在 190 $^{\circ}\text{C}$ 出现了明显的质量损失, 对应硫的升华, 计算可得 S@PCN 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.0}$ 、 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-2.0}$ 正极材料中硫的质量分数依次为 70.3%、71.5%、73.8% 和 71.9%。

图 8b 为 LSB 的循环伏安曲线, 显示出硫的典型氧化还原峰。具体而言, 2.2~2.4 V 和 1.9~2.1 V 范围内的 2 个还原峰依次对应环状 S_8 转化为液态长链 Li_2S_n 及其进一步还原为固态 Li_2S 的反应, 图中分别用过程 I 和过程 II 表示。2.3~2.5 V 范围内的 2 个氧化峰依次属于 Li_2S 转化为长链 Li_2S_n 及其最

后氧化为 S_8 的反应, 图中标记为过程III和过程IV。此外, 通过观察 CV 曲线发现, 在相同的扫描速率下, $S@PCN$ 电极表现出最小的电流响应, 说明该电极中活性物质的利用率低于其他 3 种电极, 这与纯碳材料对 Li_2S_n 氧化还原动力学的促进能力较弱有关。相比之下, $S@Mo_2C@PCN-1.5$ 电极的氧化/还原峰的电流响应最大, 且氧化峰与还原峰之间的电压差最小(表 2), 表明负载适量的 Mo_2C 能够有效加速 Li_2S_n 的转化速率。此外, 通过对比 CV 曲线

中 II、III 峰的 Tafel 斜率, 进一步研究了 4 种电极材料对 Li_2S_n 反应速控步骤动力学的影响。如图 8c 和图 8d 所示, 样品 $S@PCN$ 、样品 $S@Mo_2C@PCN-1.0$ 、样品 $S@Mo_2C@PCN-1.5$ 和样品 $S@Mo_2C@PCN-2.0$ 在 Li_2S_n 还原过程中的 Tafel 斜率依次为 -66.8 、 -64.9 、 -37.6 、 -83.7 $mV \cdot dec^{-1}$, 在 Li_2S_n 氧化过程中的 Tafel 斜率依次为 109.9 、 87.1 、 85.4 、 103.1 $mV \cdot dec^{-1}$ 。由此可见, 样品 $Mo_2C@NCF-1.5$ 对 Li_2S 的沉积和溶解过程均具有显著的催化作用。

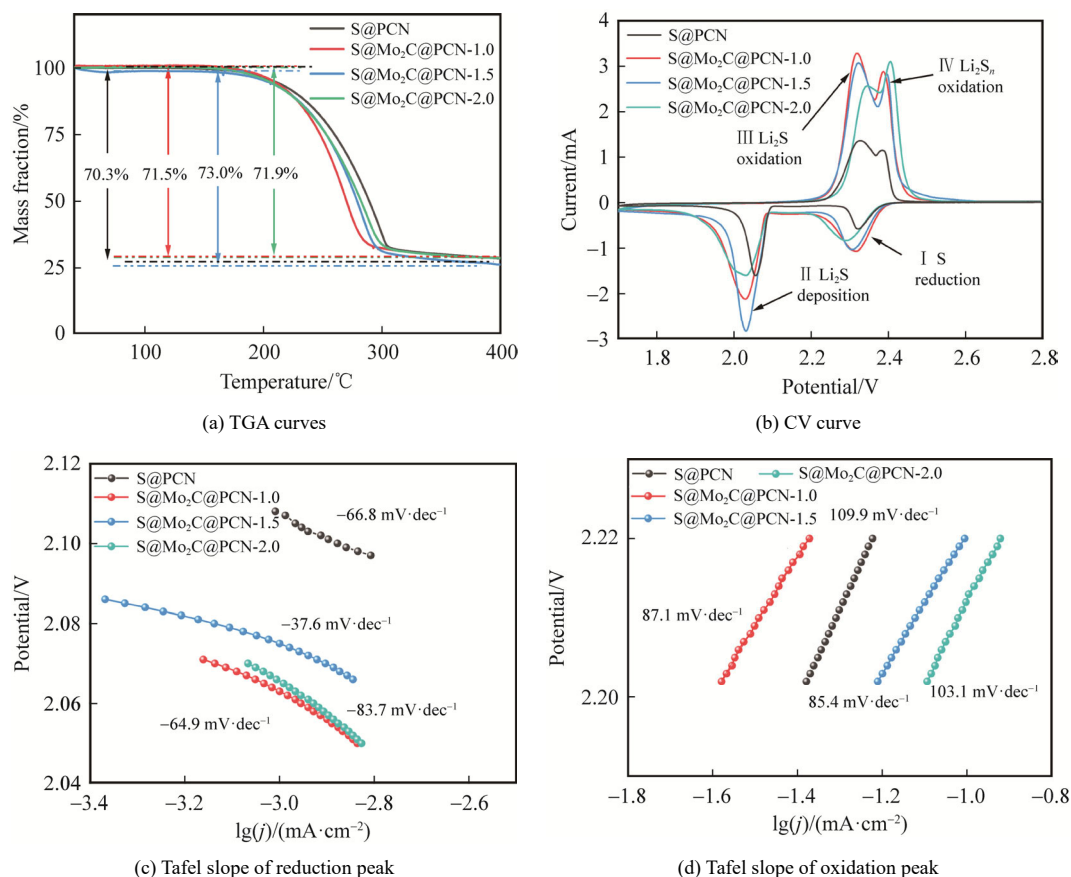


图 8 $S@PCN$ 和 $S@Mo_2C@PCN-X$ 复合正极的硫载量及反应动力学分析

Fig. 8 Sulfur loading and reaction kinetics of $S@PCN$ and $S@Mo_2C@PCN-X$ composite cathodes

表 2 由 LSB CV 曲线中获得的极化电压

Table 2 Polarization voltages obtained from CV curves of LSB

Electrode	PCN	$Mo_2C@PCN-1.0$	$Mo_2C@PCN-1.5$	$Mo_2C@PCN-2.0$
$\Delta E/V$	0.281	0.302	0.266	0.294

XPS 测试结果已证实 $Mo-S$ 键的形成, 而 Mo 的 d 轨道与多硫化锂(Li_2S_n)中 S 的 p 轨道产生 $d-p$ 杂化, 从而改变 Li_2S_n 中间体的电子结构, 降低其转化反应能垒, 从而调控 Li_2S_n 的转化动力学、有效抑制穿梭效应, 这是理解该键合作用的重要依据。因此, 依据该理论, 以 $S@Mo_2C-PCN-1.5$ 与

$S@PCN$ 复合材料为正极, 以穿孔的金属锂作为负极, 组装了具有石英窗口的纽扣电池。借助原位 Raman 技术, 检测了电池循环过程中 Li_2S_n 在正极区域的浓度变化, 以间接证明 $S@Mo_2C-PCN-1.5$ 正极中 $Mo-S$ 键的形成和再次验证复合正极材料中 Mo_2C 的催化作用。

图 9 为 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 与 S@PCN 正极组装扣式电池在 1.0 C 电流密度下的原位 Raman 光谱等值线图。 S@PCN 正极从开路电压放电到约 2.3 V 时, 在约 232 cm^{-1} 处观察到的信号峰 $\text{Li}_2\text{S}_8/\text{Li}_2\text{S}_6$, 表明放电初期 S_8 转化为长链可溶的 Li_2S_n 。随着放电的继续, 在约 491 cm^{-1} 左右处出现了归属于 Li_2S_5 和 Li_2S_4 的信号峰, 证明长链的 Li_2S_n 继续转变为短链物种。相反, 在充电过程中, Li_2S_8 、 Li_2S_5 和 Li_2S_4

的信号重新出现且峰强度较高, 证实了多硫化物转化的可逆性。由此可见, S@PCN 正极在整个充放电过程中都出现了 Li_2S_n 的信号峰(图 9a 和图 9b), 表明其中存在严重的穿梭效应。相比之下, $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN}$ 正极在整个充放电过程中显示出明显减弱的 Li_2S_n 信号峰(图 9c 和图 9d), 表明 Mo_2C 与 Li_2S_n 之间形成了 Mo-S 键, 可以有效催化 Li_2S_n 快速转化并减轻其向阳极的穿梭。

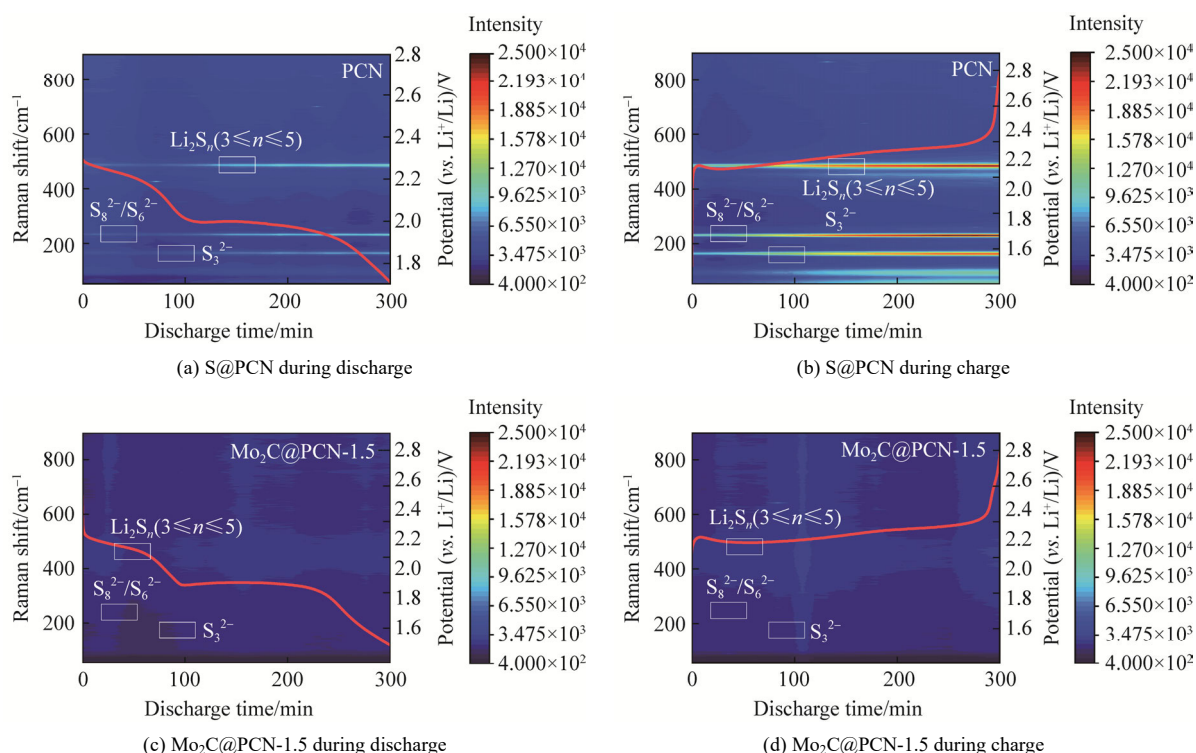


图 9 样品所组装 LSB 原位 Raman 分析

Fig. 9 *In-situ* Raman analysis of the assembled LSB material

图 10a 为 S@PCN 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-X}$ 正极的倍率性能, 其中 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 正极在 0.1 C 下的初始放电容量可达 $1207\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 稳定后在 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 C 和 3.0 C 下容量的分别约 1068 、 796 、 645 、 572 、 $443\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $416\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示出最佳的倍率性能。相比之下, S@PCN 、 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.0}$ 和 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-2.0}$ 正极在相同条件下表现出了更低的放电容量及容量保持率。图 10b 为不同电流密度下 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 正极的充放电曲线, 当电流密度为 0.1 C 时, 在 2.3 V 和 2.1 V 左右连续出现 2 个明显的放电平台, 容量分别为 $307.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1043.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 比例接近 $1:3$, 表明在 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 电极中, Li_2S_n 穿梭效应被抑制, 大部分都转化为 Li_2S , 硫的利用率得到显著提升。随着电流密度增加, 电压极化逐渐增大, 但即使在 2.0 C 时, 曲线也保持 2 个电压

平台, 进一步说明 $\text{S@Mo}_2\text{C@NCF-1.5}$ 正极具有良好的倍率性能。为了证明 Mo_2C 与分级多孔氮掺杂碳的协同作用。以商业碳化钨为硫载体材料, 制备了 $\text{S@Mo}_2\text{C}$ 复合正极材料作为对照组。结果如图 10c 所示, 在 1.0 C 电流密度下, $\text{S@Mo}_2\text{C}$ 和实验组的初始容量相差较大, 这可能是因为纯 Mo_2C 载体材料的比表面积和孔结构有限, 单质硫无法在其中均匀分散, 同时初始阶段电解液的浸润性有限, 进而降低了活性物质硫的利用率, 最终导致 $\text{S@Mo}_2\text{C}$ 在循环过程的容量始终低于 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 复合正极材料。此结果表明, 在 $\text{S@Mo}_2\text{C@PCN-1.5}$ 正极材料中, PCN 材料起到了分散 Mo_2C 和组织其团聚的作用, 同时使载体材料具备了可容纳活性物质的孔隙结构。此外, $\text{S@Mo}_2\text{C}$ 正极容量在后期有所上升, 这可能与经过多圈循环后, 活性物质(如可溶性多硫化物等)的在 Mo_2C 载体材料中

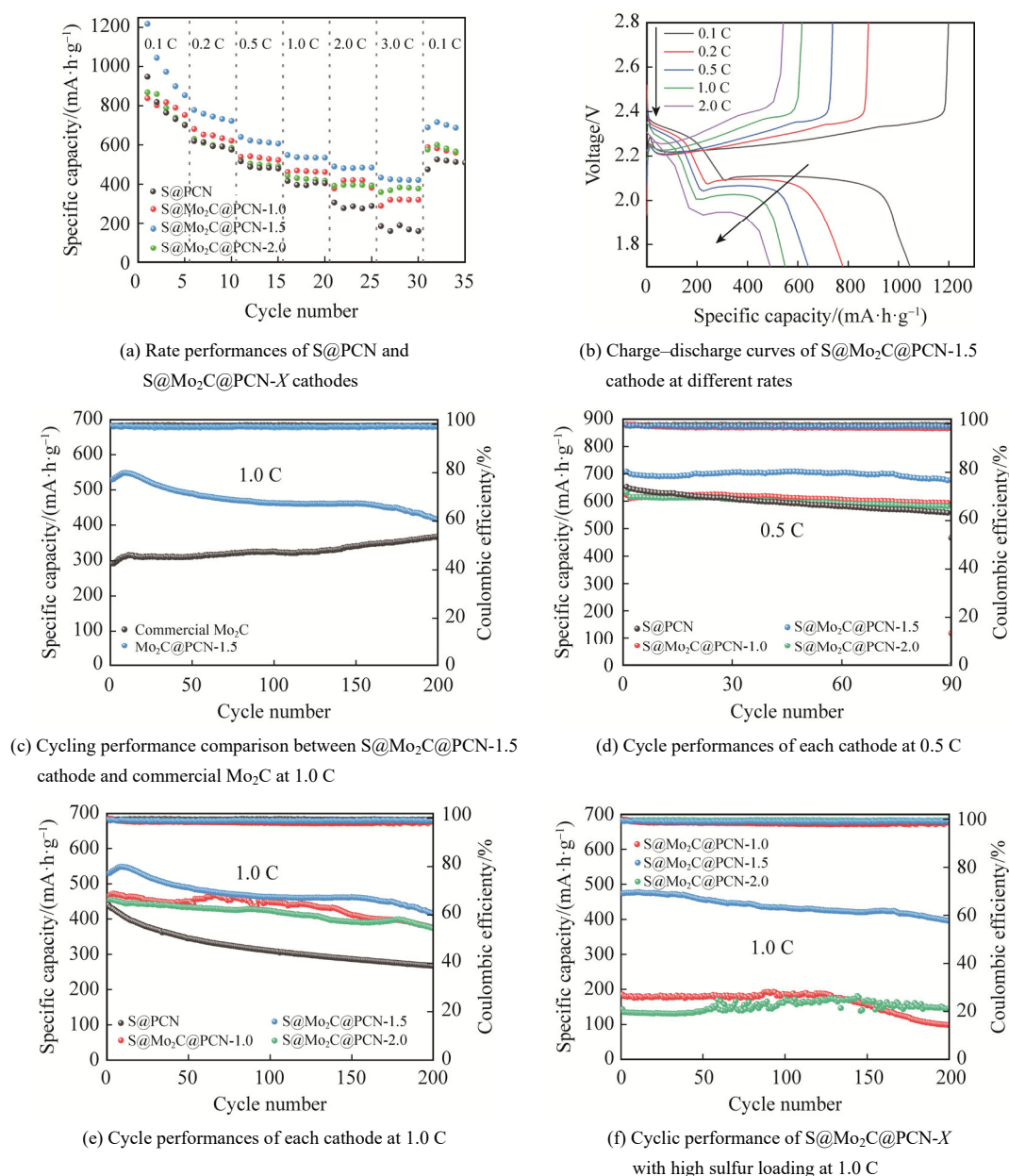


图 10 复合正极倍率及循环性能分析

Fig. 10 Ratio and cycling performance of the composite cathodes

的重新分布有关。如图 10d 所示，在 0.5 C 电流密度下，S@Mo₂C@PCN-1.5 正极的初始放电容量为 701 mA·h·g⁻¹，在整个循环中明显优于其他 3 种正极材料，经过 90 圈循环后的放电容量仍保持 670.8 mA·h·g⁻¹，容量保持率为 95.7%。图 10e 为样品 S@PCN 和样品 S@Mo₂C@PCN-*X* 在 1.0 C 条件下的循环稳定性，S@Mo₂C@PCN-1.5 正极的初始放电容量为 517 mA·h·g⁻¹，经过 200 圈循环后，容量降低至 449.8 mA·h·g⁻¹，保持率为 87%。相比之下，S@Mo₂C@PCN-2.0 和 S@Mo₂C@PCN-1.0 电极的初始容量分别为 452.8、465.8 mA·h·g⁻¹，循环后的容量分别为 375.8、375.9 mA·h·g⁻¹，容量保持

率分别为 83.0%和 80.7%，而 S@PCN 电极的首圈容量仅有 398.5 mA·h·g⁻¹。此外，为了探究样品 S@Mo₂C@PCN-*X* 在高硫负载量下的性能，将极片中硫的载量提升至 2.04 mg。图 10f 为较高载硫量 (2.1 mg/cm²) 下各复合正极的循环性能。由图 10f 可见，在 1.0 C 电流密度下，S@Mo₂C@PCN-1.5 电极的初始容量为 474 mA·h·g⁻¹，明显高于其他两种材料，并且经过 200 次循环后，放电容量仍然能够达到 398.2 mA·h·g⁻¹，其容量保留率约为 84%。以上结果表明，由于 Mo₂C 对多硫化物的锚定和催化作用，使 Mo₂C@PCN-1.5 硫载体更有利于促进多硫化物的保留和活性物质的利用。

3 结论

通过绿色简便的反溶剂策略, 成功构建了具有多级孔道结构的 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$ 复合材料。研究结果表明, 前驱体 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的引入对 NaCl 模板的结晶行为产生了调控作用, 诱导 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$ 复合材料中的碳组分形成具有额外空腔的多级孔结构, 且空腔密度与钼源浓度呈正相关性。当 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$ 用作 LSB 电池正极载体时, PCN 基体的三维贯通孔道不仅促进电解液浸润, 也可以通过物理作用吸附可溶性 $\text{Li}_2\text{S}_n (n=4\sim 8)$, 而其表面负载的 Mo_2C 颗粒可以通过 d-p 轨道杂化作用增强 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-X}$ 载体材料对 Li_2S_n 的化学吸附, 同时降低 Li_2S 沉积/分解的能垒。但随着负载量的增加, Mo_2C 会出现团聚现象, 降低材料的比表面积, 因此, 相同条件下, $\text{S}@\text{Mo}_2\text{C}@\text{PCN-1.5}$ 正极表现出最高的可逆放电容量, 且在循环过程中具有最佳的容量保持率。本工作中的结晶调控机制为多孔碳基复合材料的可控制备提供了新思路, 后续研究可着重于通过表面功能化修饰等策略减小 Mo_2C 的颗粒尺寸, 为高能量密度 LSB 的正极材料的设计提供理论参考。

参考文献:

- [1] ISLAM M A, CHE H S, HASANUZZAMAN M, et al. Energy demand forecasting[M]//Energy for Sustainable Development. Amsterdam: Elsevier, 2020: 105–123.
- [2] HOANG A T, PHAM V V, NGUYEN X P. Integrating renewable sources into energy system for smart city as a sagacious strategy towards clean and sustainable process[J]. J Clean Prod, 2021, 305: 127161.
- [3] ROSENMAN A, MARKEVICH E, SALITRA G, et al. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(16): 1500212.
- [4] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [5] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3243.
- [6] ZHAO F L, WANG Y, ZHANG X, et al. Few-layer methyl-terminated germanene-graphene nanocomposite with high capacity for stable lithium storage[J]. Carbon, 2020, 161: 287–298.
- [7] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359–367.
- [8] 江欣, 张辰, 吕伟, 等. 锂硫催化: 缘起与展望[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 428–441.
JIANG Xin, ZHANG Chen, LV Wei, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 428–441.
- [9] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11751–11787.
- [10] YIN Y X, XIN S, GUO Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects[J]. Angew Chem Int Ed, 2013, 52(50): 13186–13200.
- [11] ZHU D M, LONG T, XU B, et al. Recent advances in interlayer and separator engineering for lithium-sulfur batteries[J]. J Energy Chem, 2021, 57: 41–60.
- [12] YE H L, LI Y G. Room-temperature metal-sulfur batteries: What can we learn from lithium-sulfur?[J]. InfoMat, 2022, 4(5): e12291.
- [13] QI Q, LV X H, LV W, et al. Multifunctional binder designs for lithium-sulfur batteries[J]. J Energy Chem, 2019, 39: 88–100.
- [14] 董伟, 李粟, 赵美娜, 等. 沥青多孔炭@ C_3N_4 复合载硫体制备及锂硫电池电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 30–45.
DONG Wei, LI Su, ZHAO Meina, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(1): 30–45.
- [15] CHEN B C, QI Z J, CHEN B, et al. Room-temperature salt template synthesis of nitrogen-doped 3D porous carbon for fast metal-ion storage[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202316116.
- [16] PAN H L, CHEN J Z, CAO R G, et al. Non-encapsulation approach for high-performance Li-S batteries through controlled nucleation and growth[J]. Nat Energy, 2017, 2(10): 813–820.
- [17] GUO J C, XU Y H, WANG C S. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Lett, 2011, 11(10): 4288–4294.
- [18] XIA G, YE J J, ZHENG Z Q, et al. Catalytic FeP decorated carbon black as a multifunctional conducting additive for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Carbon, 2021, 172: 96–105.
- [19] WANG M S, YANG H, SHEN K Q, et al. Stable lithium sulfur battery based on *in situ* electrocatalytically formed Li_2S on metallic MoS_2 -carbon cloth support[J]. Small Meth, 2020, 4(9): 2000353.
- [20] TAO Y Q, WEI Y J, LIU Y, et al. Kinetically-enhanced polysulfide redox reactions by Nb_2O_5 nanocrystals for high-rate lithium-sulfur battery[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3230–3239.
- [21] LI Y Y, SHAPTER J G, CHENG H, et al. Recent progress in sulfur cathodes for application to lithium-sulfur batteries[J]. Particuology, 2021, 58: 1–15.
- [22] ZHAO X J, GAO T Q, REN W H, et al. Highly active CoP- Co_2N confined in nanocarbon enabling efficient electrocatalytic immobilizing-conversion of polysulfide targeting high-rate lithium-sulfur batteries[J]. J Energy Chem, 2022, 75: 250–259.
- [23] ZHANG X Y, LEI M N, TIAN S, et al. Cage-confinement synthesis of MoC nanoclusters as efficient sulfiphilic and lithiophilic regulator for superior Li-S batteries[J]. Rare Met, 2024, 43(2): 624–634.
- [24] MAO Y Q, SUN W, YUE X Y, et al. Flexible free-standing cathode enabled via multifunctional Mo_2C for high sulfur loading lithium-sulfur batteries[J]. J Power Sources, 2021, 506: 230254.
- [25] NIU S Z, ZHANG S W, SHI R, et al. Freestanding agaric-like molybdenum carbide/graphene/N-doped carbon foam as effective polysulfide anchor and catalyst for high performance lithium sulfur batteries[J]. Energy Storage Mater, 2020, 33: 73–81.
- [26] LI W L, CHEN K, XU Q C, et al. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ hierarchical double-shelled hollow spheres as sulfur host for advanced Li-S batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(39): 21512–21520.
- [27] DENG S G, SHI X T, ZHAO Y, et al. Catalytic Mo_2C decorated N-doped honeycomb-like carbon network for high stable lithium-sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 433: 133683.
- [28] QIN B, CAI Y F, WANG P C, et al. Crystalline molybdenum carbide-amorphous molybdenum oxide heterostructures: *in situ*

- surface reconfiguration and electronic states modulation for Li-S batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 345–353.
- [29] YUAN H D, ZHENG J H, LU G X, et al. Formation of 2D amorphous lithium sulfide enabled by Mo₂C clusters loaded carbon scaffold for high-performance lithium sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(28): 2400639.
- [30] HE M X, LI X, LI W H, et al. Immobilization and kinetic promotion of polysulfides by molybdenum carbide in lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Eng J*, 2021, 411: 128563.
- [31] SHANG C Q, CAO L J, YANG M Y, et al. Freestanding Mo₂C-decorating N-doped carbon nanofibers as 3D current collector for ultra-stable Li-S batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 18: 375–381.
- [32] FENG Q, XIONG Y, XIE L J, et al. Tungsten carbide encapsulated in grape-like N-doped carbon nanospheres: One-step facile synthesis for low-cost and highly active electrocatalysts in proton exchange membrane water electrolyzers[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(28): 25123–25132.
- [33] OJHA K, SAHA S, KOLEV H, et al. Composites of graphene-Mo₂C rods: Highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 193: 268–274.
- [34] DENG W J, XU Z X, DENG Z P, et al. Enhanced polysulfide regulation *via* honeycomb-like carbon with catalytic MoC for lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(38): 21760–21770.
- [35] LI M X, ZHU Y, WANG H Y, et al. Ni strongly coupled with Mo₂C encapsulated in nitrogen-doped carbon nanofibers as robust bifunctional catalyst for overall water splitting[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(10): 1803185.
- [36] FAN F Y, CARTER W C, CHIANG Y M. Mechanism and kinetics of Li₂S precipitation in lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(35): 5203–5209.
- [37] MEI T H, LI X, LIN X T, et al. Cobalt catalytic regulation engineering in room-temperature sodium-sulfur batteries: Facilitating rapid polysulfides conversion and delicate Na₂S nucleation[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(13): 2418126.

作者贡献声明:

郭秉淑、汪恒宇: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文

汪恒宇、付淼: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写

陈俊臣、于博、高守文: 完善论文框架, 修订论文

孙斌、王春爽、陈琳、向南风: 实验测试、参与数据分析

Construction of Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbon Supported Mo₂C Materials and Its Performance in Catalyzing Conversion of Lithium Polysulfides

GUO Bingshu, WANG Hengyu, FU Miao, CHEN Junchen, YU Bo, GAO Shouwen, SUN Bin,
WANG Chunshuang, CHEN Lin, XIANG Nanfeng

(School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Extended Abstract

Introduction Hierarchical porous nitrogen-doped carbon-supported Mo₂C particle composite materials (Mo₂C@PCN-*X*) were constructed by an anti-solvent method and a subsequent *in-situ* pyrolysis process with ammonium molybdate tetrahydrate and ammonium citrate as precursors, and sodium chloride as a template. The nitrogen-doped carbon pore structure and Mo₂C loading in Mo₂C@PCN-*X* were regulated *via* adjusting the addition ratio of ammonium molybdate tetrahydrate. The results show that the number of hollow cavities in Mo₂C@PCN-*X* increases with the increase in the amount of ammonium molybdate tetrahydrate added, providing abundant storage space for lithium polysulfides (Li₂S_{*n*}, *n*=4–8) and restricting the diffusion of LiPS through physical interactions. Furthermore, the Mo₂C particles exhibit significant adsorption capacity and catalytic activity toward LiPS, accelerating the conversion of soluble Li₂S_{*n*} to solid-state Li₂S₂/Li₂S, thereby effectively suppressing the shuttle effect. The S@Mo₂C@PCN-1.5 cathode delivers a high reversible discharge capacity of 1207 mA·h·g^{−1} at 0.1 C and maintains 517 mA·h·g^{−1} at 1.0 C. After 200 cycles, this cathode demonstrates a low per-cycle decay rate of merely 0.1%, exhibiting superior cycling stability compared to pristine S@PCN.

Methods 15 g of sodium chloride was dissolved in 50 mL of deionized water. Afterwards, 1.5 g of ammonium molybdate tetrahydrate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] and 4.786 g of ammonium citrate (C₆H₁₇O₇N₃) were sequentially added to the solution, followed by continuous stirring until complete dissolution. The mixed solution above was rapidly poured into 400 mL of industrial ethanol and vigorously stirred for 5 min. After precipitation, the NaCl@C₆H₁₇O₇N₃-1.5 precursor was obtained by filtration and drying. Also, NaCl@C₆H₁₇O₇N₃-0, NaCl@C₆H₁₇O₇N₃-1.0, and NaCl@C₆H₁₇O₇N₃-2.0 precursors were prepared *via* varying the addition amount of ammonium molybdate tetrahydrate (0, 1 g, and 2 g), respectively, based on the above procedure. The NaCl@C₆H₁₇O₇N₃-*X* (*X*=0, 1.0, 1.5, and 2.0) precursors were heated in a tube furnace to 450 °C at a rate of 5 °C·min^{−1} under an Ar-H₂ (10%, in volume fraction) mixed atmosphere for 2 h, and then continuously heated to 800 °C at the same rate and held for another 2 h. After cooling to room temperature, NaCl-Mo₂C@PCN-*X* powders were obtained. The powders were washed for three times with deionized water to remove the NaCl template (with template recovery), and dried at 70 °C to obtain Mo₂C@PCN-*X* composites and PCN support materials. Mo₂C@PCN-*X* was mixed with sulfur powder at a mass ratio of 3 : 7, ground uniformly with a small amount of ethanol and dried. The mixture was heated in a tube furnace to 155 °C at a rate of 5 °C·min^{−1}, held for 12 h, and then further heated to 200 °C and

held for 20 min to remove the excess sulfur on the surface of $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$. After natural cooling, the $\text{S}@Mo_2C@PCN-X$ composite cathode material was prepared. In addition, $\text{S}@PCN$ composite cathode material was also prepared as a control sample using PCN as a substrate according to the procedure above.

Results and discussion The analysis of micro-morphologies of PCN and $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ composites shows that the number of elongated pore structures increases from $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.0$ to $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$, but decreases significantly from $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ to $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-2.0$ as the addition amount of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ increases, possibly due to the collapse of excessive pore structures. Abundant pore structures are beneficial for the storage and transport of electrolytes. Compared with other samples, $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ exhibits a larger specific surface area and pore structure, which can provide more internal voids for sulfur loading and inhibit the dissolution of Li_2S_n . Meanwhile, the smaller pore diameters can enhance the adsorption capacity of carbon materials for polysulfides. Compared with pure carbon materials, the specific surface area of composites with added ammonium molybdate tetrahydrate increases significantly. This is likely because during the precursor preparation process, ammonium molybdate tetrahydrate crystallizes on the sodium chloride template after adding ethanol. In the subsequent carbonization process, ammonium molybdate tetrahydrate crystals extract carbon from the carbon material to form molybdenum carbide. In this process, the vacancies of extracted carbon form micropores, and unreacted molybdate leaves some micropores after washing. These micropores provide a larger specific surface area for the carbon material. However, the specific surface area decreases with the increase in the addition amount of ammonium molybdate tetrahydrate, possibly because the excessive addition causes larger crystal grains to form on the sodium chloride template. The larger grains extract too much carbon during the reaction, leading to the collapse of generated micropores. The adsorption capacity of the support materials for polysulfides is intuitively determined by visual experiments and UV-VIS absorption spectroscopy. After adsorption by $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$, the solution color significantly fades, and the absorption peak intensities of Li_2S_6 and Li_2S_4 decrease significantly, indicating that the $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ support material can strongly adsorb polysulfides. The results of symmetrical battery and deposition experiments demonstrate that $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ with appropriate molybdenum carbide catalysis exhibits better polysulfide conversion kinetics. The electrochemical performance analysis of full batteries confirms that $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ has superior cycling and rate performance, as well as high sulfur loading capacity. As a cathode substrate, $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-1.5$ is more conducive to promoting the retention of polysulfides and the utilization of active materials.

Conclusions In this work, a $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ composite material with a hierarchical pore structure was constructed by a green and facile anti-solvent strategy. The results showed that the introduction of the precursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ had a regulatory effect on the crystallization behavior of the NaCl template, inducing the carbon component in the $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ composite to form a hierarchical pore structure with additional cavities, and the cavity density was positively correlated to the molybdenum source concentration. When $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ was used as a host for LSB batteries, the three-dimensional interconnected pores of the PCN matrix could promote electrolyte infiltration and adsorb soluble Li_2S_n ($n=4-8$) through physical action. Moreover, the Mo_2C particles loaded on its surface could enhance the chemical adsorption of Li_2S_n by the $\text{Mo}_2\text{C}@PCN-X$ host material through d-p orbital hybridization, while reducing the energy barrier for Li_2S deposition/decomposition. However, Mo_2C could agglomerate as the loading amount increased, reducing the specific surface area of the material. Therefore, under the same conditions, the $\text{S}@Mo_2C@PCN-1.5$ positive electrode exhibited the optimum reversible discharge capacity and capacity retention rate during cycling. The crystallization regulation mechanism could provide an idea for the controllable preparation of porous carbon-based composites. Future research could focus on reducing the particle size of Mo_2C through strategies such as surface functional modification, so as to provide a theoretical reference for the design of positive electrode materials for high-energy-density LSBs.

Keywords lithium-sulfur battery; molybdenum carbide; adsorption; catalytic performance