高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

嵌入诱导型层状Nb_3VSe_6/碳纳米纤维膜调控多硫化物转化与锂沉积实现锂硫电池的高稳定性

张莹莹，薛嘉仪，王　朝，党宇鑫，张　鹏，王高亮，麻天舒，
贾　琪，吴　桐，刘景海
（内蒙古民族大学化学与材料学院，内蒙古固体化学与电池重点实验室，
锂硫电池储能内蒙古自治区工程研究中心，通辽 028000）

摘要　锂硫电池因其高达1675.0 mA·h/g的理论比容量和2600.0 W·h/kg的能量密度，被认为是下一代最具应用前景的电化学储能器件之一. 然而，锂硫电池中硫及硫化锂的氧化还原反应动力学缓慢、多硫化物穿梭效应以及锂枝晶生长等问题，严重阻碍了锂硫电池的发展及应用. 本文制备了柔性Nb_3VSe_6/碳纳米纤维复合膜(NVSCNF)，并将其作为锂硫电池的电催化膜反应器(NVS@MR). 通过V原子插层策略，对2H-$NbSe_2$进行改性，构筑了一种嵌入诱导型层状催化剂. NVSCNF对多硫化锂具有强化学吸附能力和优异的电催化活性，提升了氧化还原反应动力学，且NVSCNF丰富的活性位点可有效调控锂沉积行为，抑制枝晶生长. 所组装的锂硫电池在0.1 C倍率下的放电比容量为1305.0 mA·h/g，在5.0 C高倍率下循环800次后容量仍保持在502.3 mA·h/g，在0.5 mA/cm²电流密度下可稳定循环超过1000 h，初始过电位仅为18.3 mV.

关键词　Nb_3VSe_6膜反应器；V原子插层；多硫化物转化；锂沉积；锂硫电池
中图分类号　O611；TM912　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260220

Embedded Inducible Layered Nb_3VSe_6/Carbon Nanofiber Membrane Regulating Sulfide Conversion and Lithium Deposition to Achieve High-stability of Lithium-Sulfur Batteries

ZHANG Yingying*, XUE Jiayi, WANG Chao, DANG Yuxin, ZHANG Peng,
WANG Gaoliang, MA Tianshu, JIA Qi, WU Tong, LIU Jinghai*
(*College of Chemistry and Materials Science*, *Inner Mongolia Key Laboratory of Solid State Chemistry and Battery*,
Inner Mongolia Engineering Research Centre of Lithium-Sulfur Battery Energy Storage,
Inner Mongolia Minzu University, *Tongliao* 028000, *China*)

收稿日期：2026-05-07. 网络首发日期：2026-05-26.
联系人简介：刘景海，男，博士，教授，主要从事纳米材料与固体化学交叉学科方面的研究，E-mail:jhliu2015@imun.edu.cn
张莹莹，女，博士，讲师，主要从事纳米材料制备及碱金属离子储能方面的研究. E-mail: zhangyingying@imun.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22361035，22461030)、内蒙古自然科学基金(批准号：2024QN02013)、内蒙古草原英才-青年领军人才计划(批准号：KYCYYC24001，KYCYYC25002)、内蒙古民族大学博士科研基金(批准号：KYQD21002、KYQD23005)、内蒙古自治区直属高校基本科研业务费项目(批准号：GXKY25Z009)和内蒙古自治区重点实验室创新平台建设项目(批准号：KJJH2402，SYS25003)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22361035, 22461030), the Inner Mongolia Natural Science Foundation, China(No. 2024QN02013), the Inner Mongolia Grassland Talents-Young Leading Talents Program, China(Nos. KYCYYC24001, KYCYYC25002), the Inner Mongolia Minzu University Doctoral Research Fund, China(Nos. KYQD21002, KYQD23005), the Basic Research Operating Expenses Project for Universities Directly Under the Inner Mongolia Autonomous Region, China(No. GXKY25Z009), and the Innovation Platform Construction Project of Key Laboratories in the Inner Mongolia Autonomous Region, China(Nos. KJJH2402, SYS25003).

Abstract Lithium sulfur batteries are considered as one of the most promising electrochemical energy storage devices for the next generation due to their theoretical specific capacity of 1675 mA·h/g and energy density of 2600 W·h/kg. However, the slow kinetics of the oxidation-reduction reaction of sulfur and lithium sulfide in lithium sulfur batteries, the shuttle effect of polysulfides, and the growth of lithium dendrites seriously hinder the development and application of lithium sulfur batteries. In this study, a flexible Nb_3VSe_6/carbon nanofiber composite membrane (NVSCNF) was prepared and used as an electrocatalytic membrane reactor (NVS@MR) for lithium-sulfur batteries. A layered catalyst with embedded induction was constructed by modifying 2H-$NbSe_2$ through V atom intercalation strategy. NVSCNF exhibits strong chemical adsorption capacity and excellent electrocatalytic activity toward lithium polysulfides, enhancing redox kinetics; furthermore, the abundant active sites on NVSCNF effectively regulate lithium deposition behavior and suppress dendrite growth. The assembled lithium-sulfur battery exhibited a discharge specific capacity of 1305.0 mA·h/g at a rate of 0.1 C. After 800 cycles at a rate of 5.0 C, the capacity remained at 502.3 mA·h/g. It could cycle stably for over 1000 h at a current density of 0.5 mA/cm^2, with an initial overpotential of only 18.3 mV.

Keywords Nb_3VSe_6membrane reactor; V-atom intercalation; Polysulfide conversion; Lithium deposition; Lithium-sulfur battery

锂硫电池因具有高达2600.0 W·h/kg的理论能量密度和1675.0 mA·h/g的理论比容量，被视为继锂离子电池之后最具发展前景的下一代锂二次电池，同时其正极材料硫具有储量丰富、成本低廉和环境友好的特点[1]. 然而，锂硫电池的商业化进程仍受限于其复杂的多步电化学反应机制，核心瓶颈为在充放电过程中形成的长链多硫化物中间体易溶解于醚基电解液，引发双重危害：一方面，溶解的多硫化物无法参与后续电化学反应，直接导致活性物质不可逆损失与严重的自放电；另一方面，这些多硫化物会穿透隔膜扩散至锂负极，与金属锂发生副反应，持续消耗活性物质，又腐蚀锂负极表面，最终加速电池容量衰减[2,3]. 硫与其放电产物硫化锂(Li_2S)之间的密度差异导致在放电过程中硫转化为Li_2S时体积膨胀率高达78%. 反复的体积胀缩会破坏电极结构的完整性，极易导致活性物质脱落或失活，显著降低了电子和离子的传输速率；同时，硫与Li_2S的本征导电性差导致硫的氧化还原反应动力学变缓[4]. 这些问题共同引发了多硫化物穿梭效应和“死硫”积累，最终导致硫利用率低和循环稳定性差. 此外，锂在充电过程中沉积不均匀易形成枝晶，极易刺穿隔膜，引发电池内部短路[5]. 因此，亟需一种同时调节硫正极氧化/还原反应动力学及阳极均匀锂沉积的新策略.

在锂硫电池研究中，引入功能化中间层被认为是提升硫转化反应动力学与电池整体性能的有效策略[6]. 其核心机制在于通过吸附-催化协同、动力学加速和增加活性位点等多种手段，解决当前锂硫电池面临的多硫化物穿梭效应、硫转化反应动力学缓慢与锂枝晶生长等关键难题[7]. 以碳材料构建的三维高导电网络中间层能够提升电池整体的导电性，加快电子与锂离子的传输进程，同时缓解充放电过程中体积膨胀的问题，进而提高活性硫的利用率，保持材料结构的完整性[8]. 然而，极性多硫化物与碳材料间的吸附作用较弱，难以有效限制穿梭效应，且仅靠碳纳米纤维的三维多孔结构构建离子通道，无法驱动Li定向均匀输运，对锂枝晶生长的抑制作用有限[9,10]. 在中间层设计特定电催化剂不仅可以加快硫氧化还原反应的速率，还能作为具有锂均匀沉积活性位点的人工保护层，成为进一步提升锂硫电池性能的有效方案. 典型的催化剂包括单原子催化剂(Ni[11]和Fe[12])、金属化合物催化剂(MoP[13])、合金催化剂(NiPt[14]和CoFe[15])和金属簇催化剂(Co/pnc[16]和Fe SA/ACS[17])等. 其中，层状过渡金属二硫属化物(TMDs，MoS_2[18]和VS_2[19])具有独特的二维平面结构，展现出与相应块体材料截然不同的物理化学特性[20]：强烈的面内共价键结合和较弱的层间范德华相互作用赋予其显著的结构各向异性，有利于电子和离子在层间定向传输. 其中，$NbSe_2$在锂硫电池中表现出优异的催化活性和吸附能力，但其催化性能仍受限于二维TMDs材料普遍存在的本征局限——层状材料暴露的基面往往催化惰性较高，对多硫化物的转化催化效率尚有提升空间[21]. 此前的研究主要围绕调整晶体生长习性以暴露边缘位点和通过引入掺杂剂或构建空位来增加基面的活性位点展开[22,23]. 尽管这些策略提高了催化活性，但掺杂剂和空位可能存在热力学不稳定性，从而降低长期循环性能. 相比之下，二维层状TMD的层间存在空

位，为阳离子插层提供了便利框架，且这种插层方式不会显著改变层内结构．这类嵌入型化合物在热力学稳定性上可能优于掺杂型或空位工程型催化剂[24]，为提升锂硫电池的长循环性能提供了新方向．

本文将硫化物体系的插层策略拓展至硒化物体系，通过水热、静电纺丝与高温固相合成法制备了V插层改性的Nb_3VSe_6膜反应器（NVS@MR）．该材料通过在2H-$NbSe_2$层间引入V原子，既打破了基面催化惰性，借助V的价态可调性引入强多硫化物亲和位点，增加多硫化物转化活性位点以诱导Li_2S的快速分解与均匀沉积；又可扩大层间距，加快电子与Li^+的传输，显著提升了多硫化物的转化动力学．同时，材料表面丰富的亲锂活性位点还能诱导锂均匀沉积，有效抑制了锂枝晶的取向生长．电化学测试结果表明，基于NVS@MR组装的锂硫电池在2C倍率下初始比容量可达1046.3 mA·h/g，稳定循环600次后容量仍保持700.9 mA·h/g，单次循环的容量衰减率仅0.05%；对应的Li-NVS@MR||NVS@MR-Li对称电池在0.5 mA/cm^2电流密度下，过电位低至9.0 mV．

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五氯化铌、三氯化钒、硒粉、聚丙烯腈和升华硫，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；异丙醇，分析纯，上海易恩化学技术有限公司；*N*,*N*-二甲基甲酰胺和聚乙烯吡咯烷酮，分析纯，安耐吉化学试剂有限公司；导电炭黑，工业级，常州特密高石墨有限公司；聚偏氟乙烯，分析纯，苏州索尔维精细化工有限公司．

Cary 300型紫外-可见分光光度计（UV-Vis），澳大利亚安捷伦科技有限公司；S-4800型场发射扫描电子显微镜（SEM），日本日立公司；JEOL JEM-F200型透射电子显微镜（TEM），日本电子株式会社；Smart Lab 9KW型X射线衍射仪（XRD），日本理学公司；Kratos Axis Supra+型X射线光电子能谱仪（XPS），日本岛津公司；JC2000DM型接触角测量仪，北京商德通科技公司；VMP-3型电化学工作站，法国Bio-Logic公司；Land CT2001型蓝电电池测试系统，武汉市蓝电电子股份有限公司．

1.2 Nb_3VSe_6碳纳米纤维膜的制备

称取1.3 g五氯化铌和0.4 g三氯化钒加入烧杯中，再加入70.0 mL异丙醇，搅拌均匀后置于反应釜内密封，在200 ℃下加热12 h．将生成的固体材料（$NbVO_4$）离心、洗涤3次后，于70 ℃烘箱中烘干．取1.1 g PAN溶解到10.0 mL DMF中，再加入0.7 g $NbVO_4$搅拌12 h．将溶液转移至注射器中，采用正负高压17.0 kV进行静电纺丝，随后将静电纺丝得到的膜与硒粉按质量比1∶3在氢/氩混合气氛（氢气体积分数10%）中于650 ℃下硒化3 h，得到黑色材料，即为Nb_3VSe_6碳纳米纤维膜（NVSCNF）．将Nb_3VSe_6纳米纤维膜裁成直径14 mm的圆片作为锂硫电池膜反应器（NVS@MR）．

1.3 锂硫电池的组装

所有操作均在高纯氩气保护的手套箱内完成，其中水与氧含量均控制在0.1 μg/g以下．采用CR2032型电池壳，隔膜为商用聚丙烯材料（Celgard 2400），负极使用直径15.6 mm、厚0.4 mm的锂片，以负载硫的Super P材料（SP/S）为正极，并依次加入垫片（15.8 mm × 1.0 mm）和弹片（15.4 mm × 1.1 mm）．电解液为1 mol/L LiTFSI的DOL/DME（体积比1∶1）溶液，并添加质量分数1.0%的$LiNO_3$．装配时，按正极壳、SP/S正极片、电解液、NVS@MR、隔膜、电解液、锂负极、垫片、弹片、负极壳的顺序依次堆叠组装成SP/S-NVS@MR电池．按正极壳、SP/S正极片、电解液、隔膜、电解液、锂负极、垫片、弹片、负极壳的顺序依次堆叠组装成SP/S电池．将组装完成的纽扣电池压紧后静置12 h，随后进行电化学测试．

1.4 Li_2S_6可视化实验

通过UV-Vis光谱特征吸收峰强度的变化，评价NVSCNF对Li_2S_6的吸附能力．使用Cary 300型紫外-可见分光光度计获取紫外-可见光谱数据用以评估材料对穿梭效应的抑制作用．

1.5 电化学测试方法

1.5.1 循环伏安（CV）测试 锂硫电池的循环伏安测试采用锂硫半电池体系，在VMP-3型电化学工作

站上进行. 测试时, 以SP/S材料为正极, 金属锂作为负极. 电压窗口设置为1.6 ~2.8 V, 扫描速率为0.1~1.2 mV/s, 从开路电位向负向(放电)扫描, 再正向(充电)扫描. 该测试主要用于分析电极反应的可逆性和反应机理.

1.5.2 NVS@MR对称电池的组装与测试 在手套箱中按照摩尔比为5∶1的比例将Li_2S粉末和硫粉溶解到电解液[1 mol/L LiTFSI的DOL/DME(体积比1∶1)溶液]中, 并于60 ℃下搅拌至完全溶解, 配制成Li_2S_6溶液. 采用两片完全相同的直径为14.0 mm的NVS@MR分别作为工作电极和对电极, 使用Li_2S_6溶液(0.25 mol/L, 30.0 μL)作为电解液, 组装成NVS@MR对称电池, 进行CV测试, 设置电压窗为−1.0~1.0 V. 该测试用于评估材料对多硫化物转化的催化活性和反应动力学.

1.5.3 Li_2S沉积电池的组装与测试 通过Li_2S沉积实验研究硫氧化还原反应中液-固过程的转化动力学. 用SP/S为正极, 对电极为锂片. 配制多硫化物电解液(0.25 mol/L Li_2S_8溶液)滴加在正极侧, 负极侧滴加空白电解液. 采用两阶段恒电位放电法, 先在低电流下恒流放电至设定电压2.06 V, 消耗可溶性多硫化物; 随后在2.05 V电压下进行恒电位放电测试, 记录电流响应. 曲线中的电流峰对应Li_2S的成核与生长过程.

1.5.4 Li-NVS@MR||NVS@MR-Li对称电池的组装与测试 将NVS@MR与锂金属电极按压形成NVS@MR-Li复合电极, 使用CR2032扣式电池壳. 按负极壳、NVS@MR-Li复合电极、隔膜、电解液[含1% $LiNO_3$的1 mol/L LiTFSI的DOL/DME(体积比1∶1)溶液]、NVS@MR-Li复合电极、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成Li-NVS@MR||NVS@MR-Li对称电池. 按负极壳、锂金属电极、隔膜、电解液[含1% $LiNO_3$的1 mol/L LiTFSI的DOL/DME(体积比1∶1)溶液]、锂金属电极、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成Li-Li对称电池. 在0.5 mA/cm^{2}电流密度和1 mA/cm^{2}面容量下进行恒流充放电.

2 结果与讨论

2.1 NVSCNF的结构与形貌表征

NVSCNF膜的制备过程如图1(A)所示. 将五氯化铌和三氯化钒溶于异丙醇中, 通过溶剂热方法得到黑色铌酸钒($NbVO_4$)粉末. 将制备的$NbVO_4$与PAN溶解到DMF中配制成纺丝溶液, 经静电纺丝制得前驱体膜, 随后对前驱体膜进行高温碳化和硒化处理, 最终获得具有柔性的NVSCNF膜. 通过XRD对产物物相进行表征, 结果如图S1(A)(见本文支持信息)所示, $NbVO_4$材料XRD谱图中的衍射峰位置均与标准卡片(JPCDS:18-0921)完全对应, 证实$NbVO_4$的成功合成. SEM照片[图S1(B), 见本文支持信息]和TEM照片[图S1(C), 见本文支持信息]显示, $NbVO_4$呈颗粒状, 粒径约为400 nm. HAADF-STEM元素面分布图[图S1(D), 见本文支持信息]进一步验证材料由Nb, V和O元素组成, 且各元素分布均匀. NVSCNF的XRD谱图如图1(B)所示, 位于13.9°, 30.7°, 33.1°, 36.8°, 41.6°和53.1°处的衍射峰分别对应Nb_3VSe_6(JPCDS:97-064-5401)的(002), (111), (112), (113), (114)和(300)晶面. 图1(C)示出了六方晶系$NbSe_2$(JPCDS:87-2415)的层状结构模型, $NbSe_2$呈典型的三棱柱配位构型; Nb_3VSe_6的结构[图1(D)]则以$NbSe_2$层状骨架为基础, 于层间引入V原子, 在不改变主体构型的前提下, 有效增加了材料的活性位点[25].

采用X射线光电子能谱(XPS)分析了NVSCNF的表面化学成键状态. Nb_{3d}的高分辨XPS谱图[图1(E)]由于自旋轨道耦合分裂为2个峰, 分别位于207.0和204.0 eV, 与纯$NbSe_2$相比, 这2个峰的结合能均有所下降, 表明V的插层导致Nb阳离子周围的电子密度增加, 价态相应降低[26]. V_{2p}的高分辨XPS谱图[图1(E)]同样呈现自旋轨道分裂双峰, 结合能分别位于521.4和514.4 eV, 为V—Se键的特征信号. 这表明V不仅占据层间位置, 还参与了局部成键环境的重构, 为催化反应提供了新的活性中心[24]. 在Se_{3d}的高分辨XPS谱[图1(F)]中, 位于55.2和54.3 eV处的峰分别为Nb—Se/V—Se中$Se_{3d5/2}$和$Se_{3d3/2}$轨道的信号峰, 56.1和57.0 eV处的2个主要峰则归属于Se—Se键中的$Se_{3d5/2}$和$Se_{3d3/2}$轨道, 而58.5 eV处的峰对应于Se—O中的Se, 这可能是样品在空气中轻微氧化所致[6]. C_{1s}的高分辨XPS谱图[图S2(A), 见本文支持信息]可拟合为3个特征峰, 分别对应于C—C键(284.5 eV)、C—N键(285.5 eV)

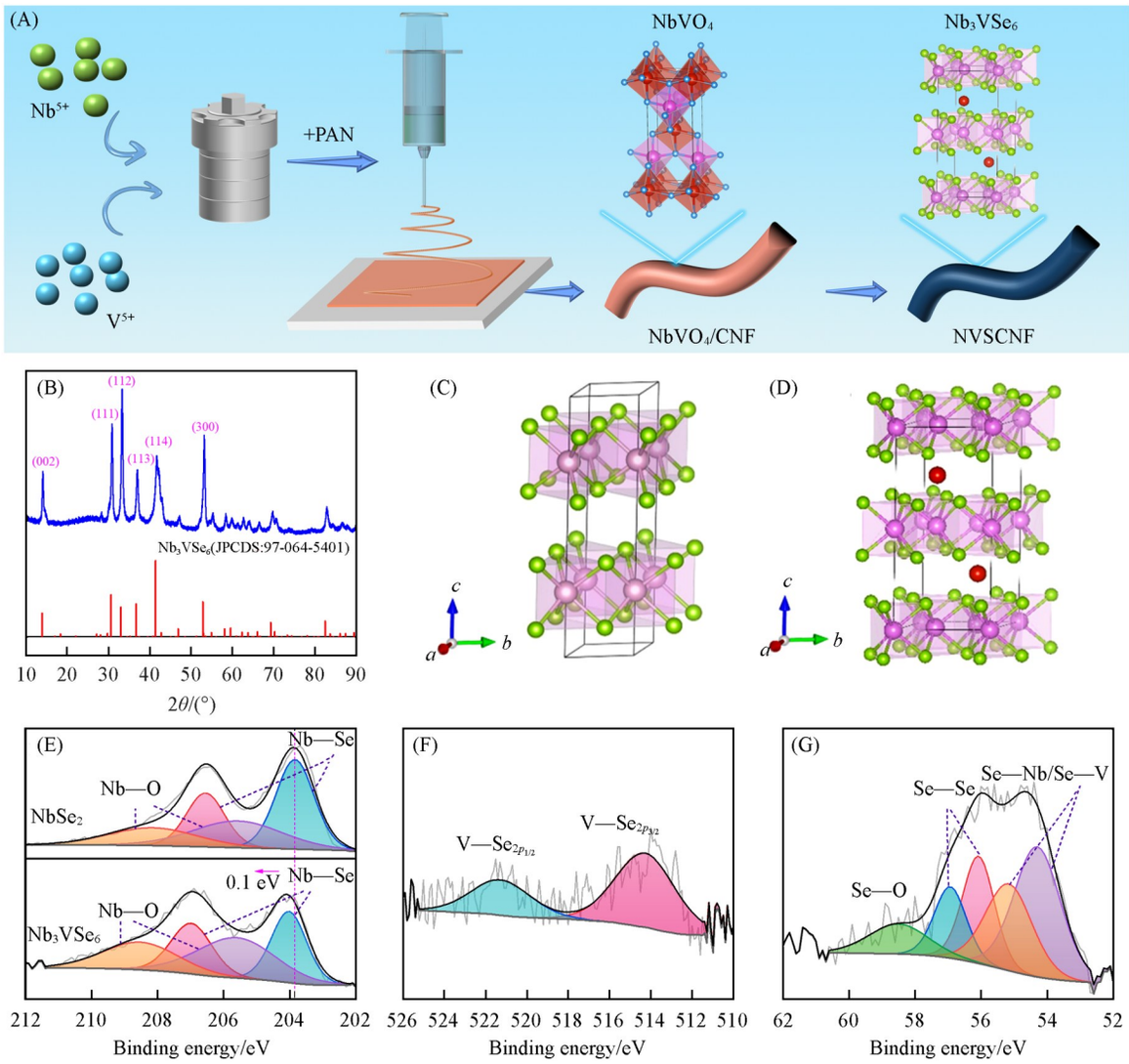


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of NVSCNF(A), XRD patterns of NVSCNF(B), schematic diagrams of the layered crystal structure of $NbSe_2$(C) and Nb_3VSe_6(D), and XPS spectra of Nb_{3d}(E), V_{2p}(F), and Se_{3d}(G) of NVSCNF

和C—O键(287.2 eV). N_{1s}的高分辨XPS谱图[图S2(B)，见本文支持信息]显示氮元素以吡啶氮(398.7 eV)、吡啶/吡咯氮(400.3 eV)和季铵盐氮(403.1 eV)3种形式存在[27].

采用SEM和TEM对NVSCNF膜的形貌、微观结构及元素分布进行表征. 从SEM照片[图2(A)和(B)]可以看出，NVSCNF纤维相互交织堆叠，形成连续的三维网络结构，纤维平均直径约为400 nm. TEM照片[图2(C)]显示Nb_3VSe_6颗粒分布于CNF内部. 从高分辨TEM(HRTEM)照片[图2(D)和2(E)]中可清楚地观察到Nb_3VSe_6的晶格条纹，其晶面间距为0.21 nm和0.33 nm，对应(114)和(103)晶面. HAADF-STEM照片和EDS元素分布图(图3)表明C，N，Nb，V和Se元素在NVSCNF中均匀分布.

2.2 NVSCNF对多硫化物的吸附与催化转化性能

通过可视化实验探究NVSCNF对Li_2S_6的吸附能力. 将NVSCNF加入含Li_2S_6的电解液中，静置4 h后溶液颜色由黄色变为无色透明[图4(A)插图]，而未添加NVSCNF的Li_2S_6溶液仍保持黄色. 静置后，加入NVSCNF的Li_2S_6溶液的紫外-可见吸收光谱的特征吸收峰强度也显著降低[图4(A)]，这证明了NVSCNF对多硫化物具有较强的化学吸附作用. 为进一步直观表征NVSCNF与电解液的界面相容性，对其进行了接触角测试. 从[图4(B)]可见，NVSCNF与电解液的接触角仅为7°，明显小于SP/S极片(接触角为11°)，表明电解液对NVSCNF的浸润性优于对SP/S极片的，更大固液接触面积有助于降低

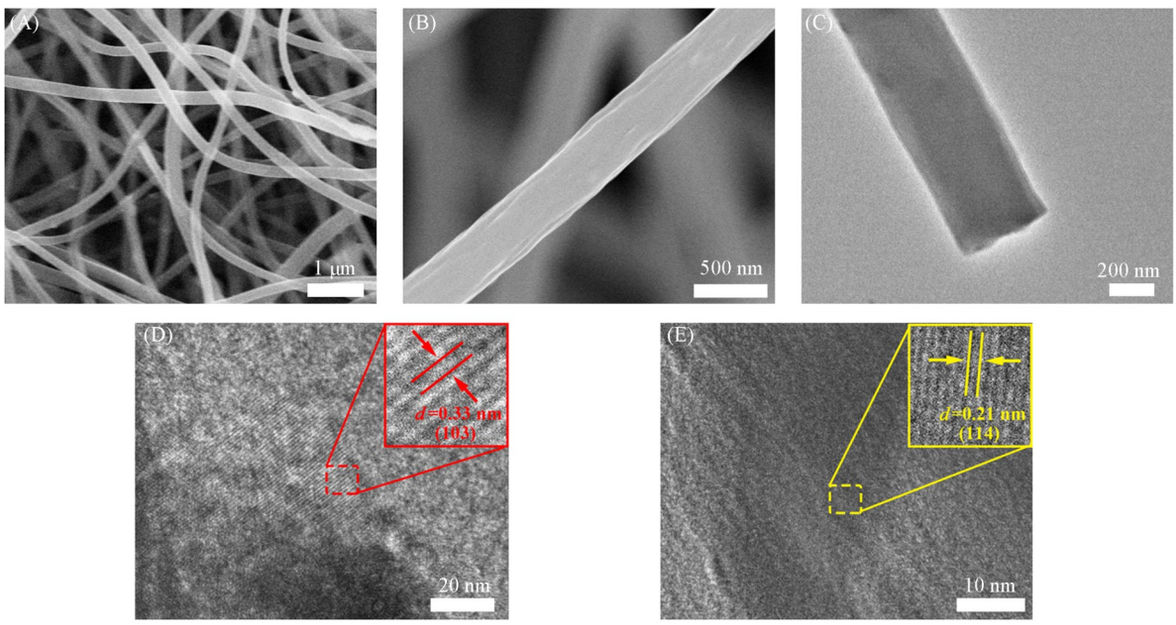


Fig. 2　SEM(A, B), TEM(C) and HRTEM(D, E) images of NVSCNF

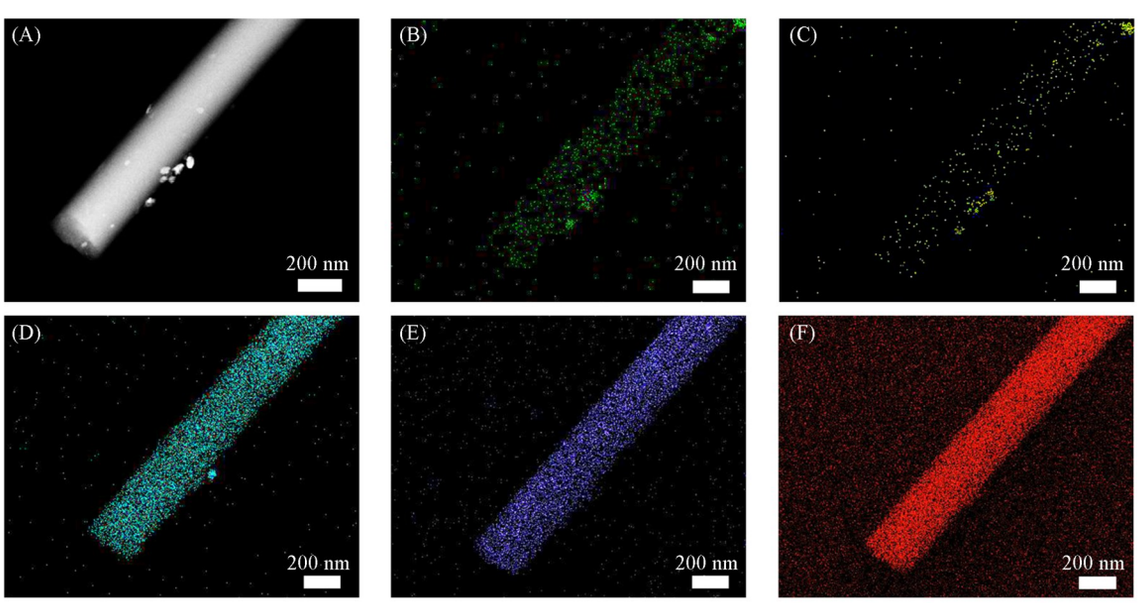


Fig. 3　HAADF-STEM image(A) and elemental distribution maps of Nb(B), V(C), Se(D), N(E) and C(F) of NVSCNF

界面阻抗. 为评估Nb_3VSe_6膜反应器(记为NVS@MR)对多硫化物的催化转化能力，对使用0.25 mol/L Li_2S_6电解液的NVS@MR对称电池进行CV测试. 与使用1 mol/L LiTFSI电解液的NVS@MR对称电池无明显电流响应[图4(C)]的结果不同，使用Li_2S_6电解液的电池在−1~1 V电压范围内呈现两对显著的氧化还原峰，分别位于−0.02 V/0.02 V和−0.45 V/0.45 V. 其中，CV曲线中的峰a和b对应于$4S_6^{2-} \rightleftharpoons 3S_8 + 8e^-$的液-固氧化还原的可逆过程[28]，峰c和d则对应于$S_6^{2-} + 10e^- + 12Li^+ \rightleftharpoons 6Li_2S$的液-固还原氧化可逆过程. 这两对特征氧化还原峰的存在验证了NVS@MR对提高S氧化(SOR)反应和S还原(SRR)反应动力学及促进多硫化物转化具有高选择性和优异的电催化活性[29,30]. 为进一步探究NVS@MR对Li_2S成核行为的调控作用及对SRR动力学的提升效果，采用恒电位沉积法开展电催化性能研究. 在2.05 V电位下的沉积曲线[图4(D)]显示，NVS@MR的Li_2S沉积容量达418.7 mA·h/g，显著高于SP/S电

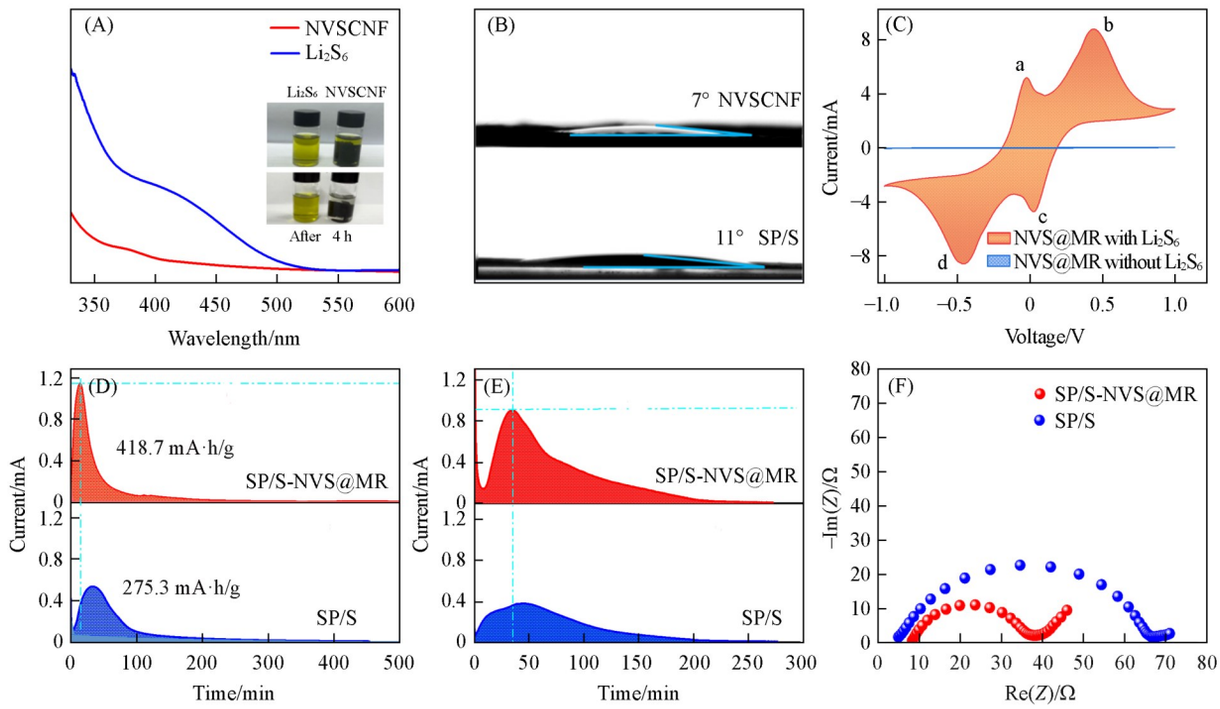


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra and visualization experiments of NVSCNF for physical adsorption of Li_2S_6(A), schematic diagram of the electrolyte contact angle on NVSCNF and SP/S(B), CV curves of the NVS@MR symmetric cell with or without Li_2S_6(C), Li_2S deposition curve(D), Li_2S dissolution curve(E) and EIS plot(F) of SP/S-NVS@MR and SP/S batteries

极的275.3 mA·h/g，同时呈现出更高的响应电流和更短的响应时间，表明其能有效促进Li_2S的快速沉积. 此外，通过Li_2S溶解实验考察NVS@MR对Li_2S分解过程及SOR动力学的影响. 从图4(E)的溶解曲线可以看出，SP/S-NVS@MR电池显示的溶解电流响应为0.9 mA，溶解时间为34.1 min，而SP/S电池的溶解电流仅为0.4 mA，溶解时间长达44.0 min. 对比可知，NVS@MR能显著加速Li_2S的溶解过程，提升SOR速率. 上述结果表明，NVS@MR可有效提升Li_2S的沉积容量与沉积/溶解速率，显著强化硫氧化还原反应动力学，对多硫化物转化展现出优异的电催化活性和界面调控能力[31~33]. EIS测试结果[图4(F)]显示，SP/S-NVS@MR电池在高频区域呈现出较小直径的半圆，其电荷转移电阻为29.9 Ω，低于SP/S电池(61.9 Ω)，且SP/S-NVS@MR电池在低频区域的曲线斜率更陡峭，表明其电荷转移动力学更优、离子扩散阻力更小[34,35].

2.3 基于NVS@MR的锂硫电池电化学性能

为了探究NVS@MR对电化学性能的提升作用，对组装的SP/S-NVS@MR电池进行电化学性能测试. 图5(A)为SP/S-NVS@MR和SP/S电池在0.1 mV/s扫描速率下的CV曲线. SP/S-NVS@MR电池的CV曲线呈现出2个典型的还原峰，分别对应S_8还原为可溶性多硫化物及进一步还原为固态Li_2S_2/Li_2S的过程，氧化峰A对应于Li_2S_2/Li_2S可逆氧化为S_8的过程[36]. SP/S-NVS@MR电池中的氧化峰的峰值电流为4.6 mA，还原峰C1和C2的峰值电流分别为1.9 mA和4.7 mA，比SP/S电池的峰值电流(2.6，0.7和1.6 mA)更高，且峰位更接近平衡电位，表明NVS@MR可显著加快硫的氧化还原动力学，提高硫的利用率[37]. 通过对氧化还原峰的塔菲尔斜率分析也可评估NVS@MR对硫氧化还原反应的催化动力学性能. 计算结果显示[图5(B)和图S3(见本文支持信息)]，SP/S-NVS@MR电池的氧化峰A的塔菲尔斜率为50.9 mV/dec，还原峰C1和C2的斜率分别为57.1和30.9 mV/dec，均显著低于SP/S电池对应的斜率(58.8，100.1和45.2 mV/dec)，这表明SP/S电池的氧化还原反应受动力学限制明显，电荷转移缓慢，多硫化物转化迟缓[38]，而NVS@MR表面具有更高的催化活性，能有效促进多硫化物的快速转化. 图5(C)为0.1C倍率下的恒流充放电曲线，SP/S-NVS@MR电池的容量为1475.1 mA·h/g，远高于SP电

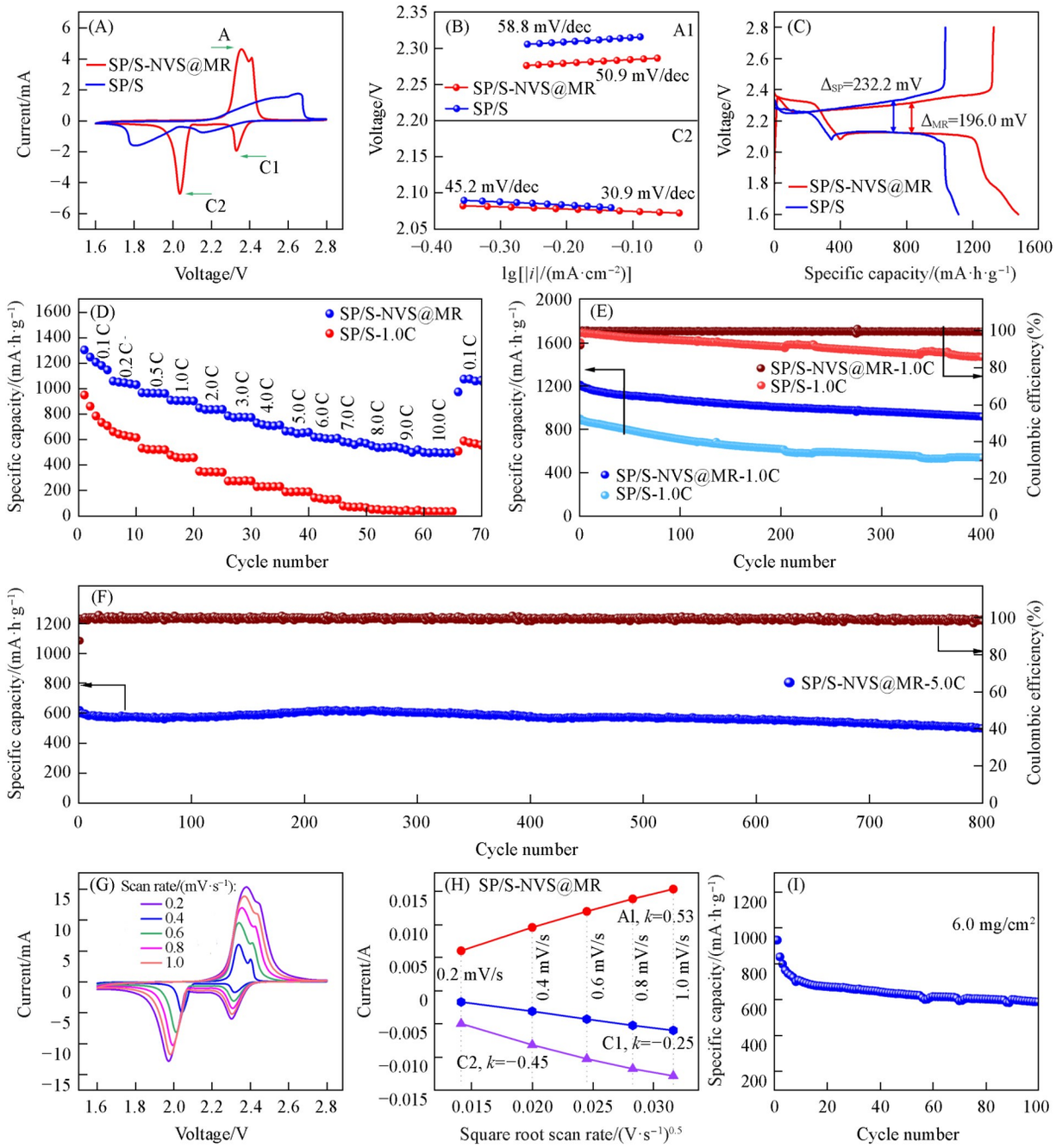


Fig. 5 CV curves at a scan rate of 0. 1 mV/s(A), Tafel slope curves corresponding to the reduction peak C1 and oxidation peak A(B), constant current charge-discharge curve at 0. 1 C rate(C), rate performance(D), cycling curve at 1. 0 C rate(E) and 5. 0 C rate(F), CV curves with the scan rate of 0. 2—1. 0 mV/s(G), linear relationship between peak current of oxidation-reduction and the square root of scan rate(H) and cycling stability at a high sulfur load of 6. 0 mg/cm²(I) of SP/S-NVS@MR battery

池(1114. 9 mA·h/g)，且其充放电平台电位差为196. 0 mV，明显低于SP电池(232. 2 mV)，进一步证实NVS@MR优异的反应动力学性能.

为了研究NVSCNF作为MR对电池性能的影响，对组装后的电池倍率性能进行测试，结果见图5(D). SP/S-NVS@MR电池在0. 1，0. 2，0. 5，1. 0，2. 0，3. 0，4. 0，5. 0，6. 0，7. 0，8. 0，9. 0和10. 0 C倍率下的放电比容量分别为1305. 0，1060. 4，968. 7，910. 4，849. 4，786. 9，731. 0，666. 6，619. 4，583. 1，551. 9，533. 2和495. 3 mA·h/g，远高于SP/S电池的放电比容量(951. 0，662. 8，533. 2，478. 4，

351.4，274.4，229.9，189.6，144.3，78.2，51.9，36.8和34.5 mA·h/g). 当倍率从10.0C恢复至0.1 C时，SP/S-NVS@MR电池容量仍能恢复至1075.6 mA·h/g，明显高于SP/S电池的589.2 mA·h/g. 以上结果证明，NVS@MR可有效提升电池的电化学转换可逆性和快速充放电能力[39]. 在1.0C倍率下测试SP/S-NVS@MR与SP/S电池的长循环性能，结果见图5(E). SP/S-NVS@MR电池的初始容量为1214.6 mA·h/g，循环400次后，容量仍保持在920.6 mA·h/g，单次循环的容量衰减率仅为0.06%，远高于SP/S电池(初始放电比容量为900.8 mA·h/g，循环400次后，容量仅为541.1 mA·h/g，单次循环容量衰减率为0.10%)，表明SP/S-NVS@MR电池具有更优异的循环稳定性. 进一步考察了NVS@MR在更高倍率和更长循环条件下的稳定性. 在2.0 C的倍率下(图S4，见本文支持信息)，SP/S-NVS@MR电池的初始容量为1046.3 mA·h/g，循环600次后放电比容量缓慢降至700.9 mA·h/g (单次循环的衰减率仅0.05%)，表明SP/S-NVS@MR电池兼具高容量与优异的长循环稳定性，对多硫化物穿梭效应抑制效果良好. 在5 C的高倍率下，SP/S-NVS@MR电池初始放电比容量为622.7 mA·h/g[图5(F)]，循环800次后，容量仍保持在502.3 mA·h/g，库伦效率高达约99%. 这些结果证明，NVS@MR可持续高效地加速多硫化物转化，显著抑制穿梭效应，从而赋予电池优异的长循环稳定性[40].

为了评估NVS@MR对氧化还原反应可逆性及锂离子传输性能的影响，对SP/S-NVS@MR电池和SP/S电池在0.1~1.0 mV/s不同扫描速率下进行循环伏安曲线测试. 如图5(G)所示，在高扫描速率下，SP/S-NVS@MR电池氧化还原峰位置稳定，且偏移幅度较小；而SP/S电池氧化还原峰偏移明显(图S5，见本文支持信息)，说明NVS@MR有效提升了氧化还原反应的可逆性，加快了反应动力学进程[41]. 根据Randles-Ševčík方程，拟合不同扫描速率下CV曲线的峰值电流与扫描速率的1/2次方(I_p-$v^{1/2}$)曲线[图5(H)]. 经过拟合，SP/S-NVS@MR电池在峰A，C1和C2处I_p-$v^{1/2}$曲线斜率分别为0.53，0.25和0.45，而SP/S电池在峰A，C1和C2处I_p-$v^{1/2}$曲线对应斜率分别为0.49，0.22和0.32(图S5，见本文支持信息). 上述结果表明，SP/S-NVS@MR电池在各特征峰处的I_p-$v^{1/2}$曲线斜率均高于SP/S电池，说明NVS@MR的引入有效提高了锂离子的扩散系数并加快了离子传输动力学[42]. 这一良好的性能归因于NVSCNF纳米纤维膜独特的连通通道，以及Nb_3VSe_6提供的大量亲锂位点，二者协同促进了锂离子的快速传输；而锂离子扩散速率的加快又进一步加速了纳米纤维界面处SOR和SRR的进行.

高硫负载是实现高能量密度锂硫电池的关键. 如图S6(见本文支持信息)所示，在4.0 mg/cm^{2}的高硫负载下，SP/S-NVS@MR电池在0.1C倍率下的初始放电比容量高达1460.3 mA·h/g，循环100次后，比容量仍能保持在774.6 mA·h/g，这表明在高硫负载下，SP/S-NVS@MR电池依然能保持优异的离子传输动力学，进一步证明NVS@MR能有效缓解多硫化物穿梭和活性物质流失. 当硫负载提升至6.0 mg/cm^{2}时[图5(I)]，电池循环100次后，比容量仍可维持在588.4 mA·h/g. SP/S-NVS@MR电池在高硫负载下展现出的优异循环稳定性归因于其出色的电催化活性：(1) Nb_3VSe_6的催化作用可加速可溶性多硫化物的氧化还原转化，减少活性物质的流失；(2) 膜反应器的结构设计能有效抑制多硫化物的穿梭效应，减轻其对电极的腐蚀，从而在高硫负载下可维持电池的稳定性[43].

2.4 NVS@MR对锂负极沉积/剥离行为的调控作用

通过组装Li-NVS@MR||NVS@MR-Li对称电池，研究了NVS@MR作为锂阳极人工保护层对锂负极剥离/沉积行为的调控作用. 倍率性能测试结果[图6(A)]显示，在0.5~5.0 mA/cm^{2}的电流密度下，Li-NVS@MR||NVS@MR-Li电池相较于Li-Li电池表现出更平稳的电压平台和更低的过电位，表明NVS@MR可诱导锂均匀且致密地沉积[44,45]. 此外，当电流密度从5.0 mA/cm^{2}恢复至0.5 mA/cm^{2}时，Li-NVS@MR||NVS@MR-Li电池的过电位进一步降至9.0 mV，展现了优异的可逆性. 长循环性能测试结果[图6(B)]表明，Li-NVS@MR||NVS@MR-Li电池在0.5 mA/cm^{2}电流密度下的初始过电位仅为18.3 mV，并可稳定循环超过1000 h，电压滞后无明显增大. 相比之下，Li-Li对称电池在循环约300 h后因枝晶生长导致短路失效. 这充分证明NVS@MR能够有效调控锂离子通量，诱导均匀的锂沉积，从而抑制枝晶生长. 对循环1000 h的锂负极的形态特征进行了分析. NVS@MR-Li负极表面表现出密集且均匀的锂沉积特征[图6(C)]，与Li-Li对照组[图6(D)]相比，锂枝晶生长明显被抑制. 这一结果表

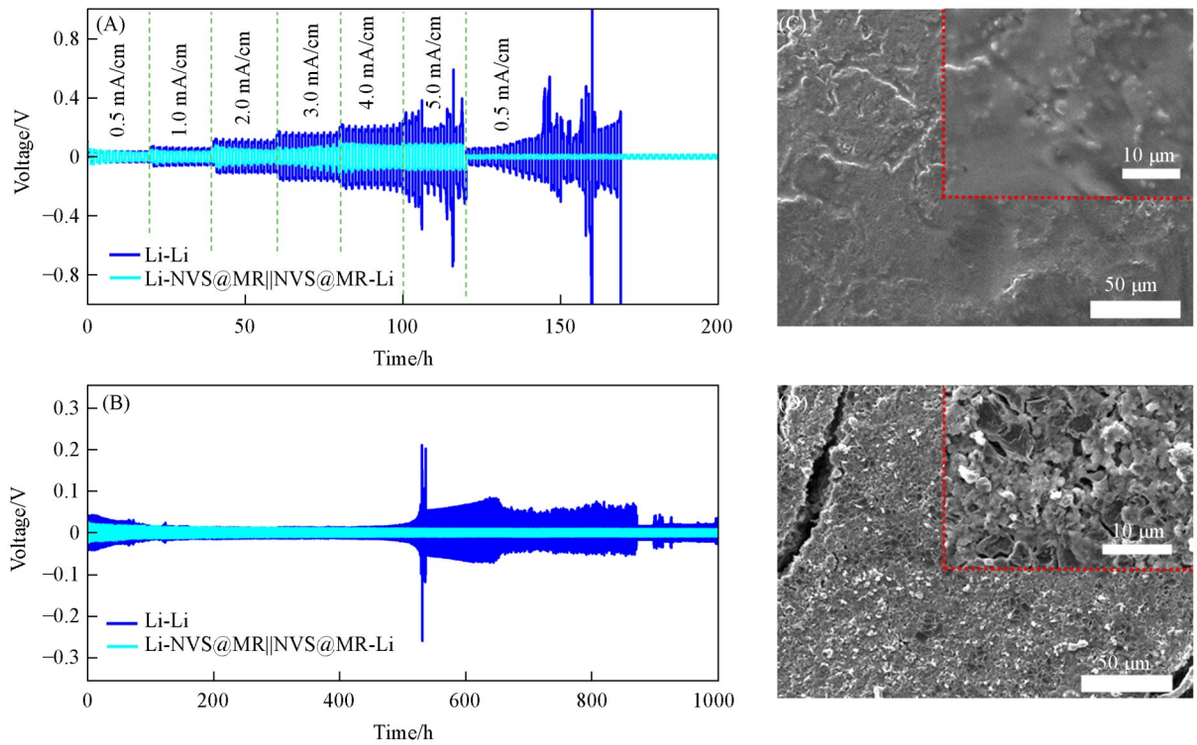


Fig. 6 Rate performance(A) and cycling performance at 0. 5 mA/cm²(B) of Li-NVS@MR||NVS@MR-Li and Li-Li batteries, and SEM images of the anode surface after 50 cycles of Li-NVS@MR||NVS@MR-Li(C) and Li-Li batteries(D)

明，NVSCNF的纳米纤维结构能够促进锂离子和电子的高效传输，优化电极表面的电流分布，从而促进锂的均匀沉积，抑制枝晶的生长．综上所述，NVS@MR人工保护层策略可显著提升锂负极的利用效率，提高电池整体循环稳定性．

3 结　　论

制备了一种新型插层材料硒化铌钒基碳纳米纤维复合材料(NVSCNF)，并将其作为多功能膜反应器(NVS@MR)应用于锂硫电池体系．结果表明，Nb_3VSe_6颗粒均匀嵌入相互交织的碳纳米纤维中，提供了大量的催化活性位点，能够持续有效地加快多硫化物的转化动力学，同时促进Li_2S的沉积与分解．此外，NVSCNF能为锂均匀沉积提供亲锂位点，引导锂离子均匀成核，提高了电池的循环稳定性．得益于NVS@MR的调控，锂硫电池在5. 0C高倍率下循环800次后，容量仍保持在502. 3 mA·h/g，单次循环的平均容量衰减率仅为0. 02%，展现出优异的长循环稳定性．组装的Li-NVS@MR||NVS@MR-Li对称电池以18. 3 mV的初始过电位可稳定循环长达1000 h. 结果表明，NVS@MR不仅能显著加快硫及多硫化物的氧化还原反应速率，有效抑制多硫化物的穿梭效应，还可实现锂离子的高度可逆沉积/剥离，从根源上抑制锂枝晶生长，为高性能锂硫电池的开发提供了新的思路与方案．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260220.

参　考　文　献

[1] Li M. Y., Wang J. J., Cao G. Q., Song X. X., Duan R. X., Yuan Y. T., Li X. F., *Nano Energy*, **2025**, *143*, 111330
[2] Chen S. G., Li G. L., Zhu Z. Y., Zhu R. S., Zhang J. H., Yue Y. P., Li G. F., Zhou L., Yan Z. H., *J. Energy Chem.*, **2025**, *107*, 440—458
[3] Chen Z. X., Zhao M., Hou L. P., Zhang X. Q., Li B. Q., Huang J. Q., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(35), 2201555
[4] Ji L., Yang D. T., Xue J. Y., Jia M. X., Wu T., Zhuang Q., Zhang Y. Y., Liu J. H., Zhang Y. G., *Adv. Mater.*, **2025**, *15*(10), 2404738

[5] Du L. Y., Sun J., Zhang Y. M., Wang Y. Y., Liu Z. Q., Yao M., Wang Q., Tang Y. F., Zhang Y., *Adv. Mater.*, **2025**, *37*(45), e08523
[6] Xue J. Y., Cui J. H., Dang Y. X., Ji L., Zhuang Q., Zhang Y. Y., Wang J., Sarina S., Wu T., Liu J. H., *EcoEnergy*, **2025**, *4*(1), e70028
[7] Zhou C., Wang H. Y., Li Q. Q., Wu F. C., Cao S. Y., Li J. D., Tan Z. Y., *Adv. Fiber Mater.*, **2023**, *6*, 181—194
[8] Xiang Y. Y., Lu L. Q., Yan F., Sengupta D., Rudolf P., Kottapalli A. G. P., Pei Y. T., *Carbon Energy*, **2024**, *6*(6), e450
[9] Na J. H., Jang S. H., Kim H. J., Kim J. K., Jang H., Nam I., Park S. K., *Adv. Fiber Mater.*, **2026**, *8*, 234—251
[10] Gong X. J., Yang T., Song Y., Zhao N., Huang D. M., Ma Z. H., Liu Z. Y., Tian X. D., Liu Z. J., *Chem. Engineer. J.*, **2025**, *521*, 166768
[11] Zhang F., Tang Z., Zhang T., Xiao H., Zhuang H., Han P., Zheng L., Jiang L., Gao Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(6), e202418749
[12] Wang J., Wang J. X., Zhang Y. Z., Ma C., Wang J. T., Qiao W. M., Ling L. C., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2025**, *209*, 230—239
[13] Sun A. Y., Zhou J. Q., *Chem. Engineer. J.*, **2026**, *535*, 175544
[14] Wang Z. Y., Zhang B., Liu S., Li G. R., Yan T., Gao X. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(27), 2200893
[15] Sun L., Xu H., Xie J., Yuan Y., Wang H., Wang M., Chen X., Jin Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(10), 2416826
[16] Zhang F., Ji S., Wang H., Liang H., Wang X., Wang R., *Small Methods*, **2021**, *5*(6), 2100066
[17] Sun T., Liu J., Yu H., Feng X., Yang Y., Zhang F., *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, *36*(45), e32156
[18] Dong C., Zhou C., Li Y., Yu Y., Zhao T., Zhang G., Chen X., Yan K., Mai L., Xu X., *Small*, **2023**, *19*(4), 2205855
[19] Wu S. Y., Wang W., Shan J. W., Wang X. Y., Lu D. Z., Zhu J. L., Liu Z. G., Yue L. G., Li Y. Y., *Energy Stor. Mater.*, **2022**, *49*, 153—163
[20] Wang B., Fang R., Chen K., Huang S. Y., Niu R. M., Yu Z. C., O'Connell G. E. P. O., Jin H. Y., Lin Q. W., Liang J. X., Cairney J. M., Wang D. W., *Small*, **2024**, *20*(27), 2310801
[21] Younan S. M., Li Z., Yan X., He D., Hu W., Demetrashvili N., Trulson G., Washington A., Xiao X., Pan X., Huang J., Gu J., *ACS Nano*, **2023**, *17*(2), 1414—1426
[22] Shi Z. X., Sun Z. T., Cai J. S., Yang X. Z., Wei C. H., Wang M. L., Ding Y. F., Sun J. Y., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(43), 2103050
[23] Shen Z., Jin X., Tian J., Li M., Yuan Y., Zhang S., Fang S., Fan X., Xu W., Lu H., Lu J., Zhang H., *Nat. Catal.*, **2022**, *5*(6), 555—563
[24] Cheng H. T., Shen Z. H., Liu W., Luo M. T., Huo F. W., Hui J. F., Zhu Q. S., Zhang H. G., *ACS Nano*, **2023**, *17*(15), 14695—14705
[25] Xiao M. J., Li W. F., Yu M., Lin B. X., Peng D. L., Li Z., Or S. W., Sun S. H., Xing Z. Y., *Matter.*, **2025**, *8*(3), 101934
[26] He S. R., Zou J. P., Chen L. B., Chen Y. J., *Rare Metals*, **2020**, *40*(2), 374—382
[27] Xue J., Yang D., Lin J., Zhuang Q., Jia M., Wu T., Ji L., Zhang Y., Niu Z., Liu J., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, *12*(4), 1403—1410
[28] You D., Yang W. H., Liang Y. S., Yang C. M., Yu Y. W., Zhu Z. Y., Li X., Zhang Y. Y., Zhang Y. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(20), 2421900
[29] Wu H., Lu Y., Han H. Q., Yan Z. H., Chen J., *Small*, **2024**, *20*(32), 2309801
[30] Sun Y. J., Wang Y. L., Li C. X., Zhang Q., Wang L., Lv Q. L., Feng S. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(27), 2421780
[31] Zheng L. Y., Li Z. W., Liu R. M., Xiong L., Hao M. Z., Lu S. J., Ma D. S., Xu Y., Yue Q., *Nano Lett.*, **2025**, *25*(33), 12685—12693
[32] Men X. L., Deng T., Li X., Huang L., Wang J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *678*, 345—354
[33] Lv Q. L., Li Y. J., Wei X. S., Sun Y. J., Wang L., Li F. J., *ACS Nano*, **2025**, *19*(27), 25253—25261
[34] Lu H. B., Zeng Q. H., Xu L. L., Xiao Y.B., Xie L., Yang J. H., Rong J. H., Weng J. Q., Zheng C., Zhang Q., Huang S. M., *Angew. Chem.*, **2024**, *136*(8), e202318859
[35] Feng H., Fu L. Y., Li J. F., Chen X. X., Wu L. N., Liu T. X., Che G. B., Gao Y. H., Liu C. B., *EcoEnergy*, **2025**, *3*(4), e70024
[36] Wang X., Zhang X., Zhang Y., Wang J., Liu J., Li S., Liu X., Jin M., Zhao L., Li G., Wang X., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(31), 2400926
[37] Tan P. C., Yin Y., Cai D. P., Fei B., Zhang C. Q., Chen Q. D., Zhan H. B., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*(6), 3711—3721
[38] Liu R. L., Wei Z. Y., Peng L. L., Zhang L. Y., Zohar A., Schoeppner R., Wang P. Q., Wan C. Z., Zhu D, Liu H. T., Wang Z., Tolbert S. H., Dunn B., Huang Y., Sautet P., Duan X. F., *Nature*, **2024**, *626*(7997), 98—104
[39] Guo Y., Niu Q., Pei F., Wang Q., Zhang Y., Du L. Y., Zhang Y., Zhang Y. S, Zhang Y. Y., Fan L., Zhang Q. Y., Yuan L. X., Huang Y. H., *Energy Environ. Sci.*, **2024**, *17*(4), 1330—1367
[40] Feng P., Dong K., Xu Y. L., Zhang X., Jia H. J., Prell H., Tovar M., Manke I., Liu F. Y., Xiang H. X., Zhu M. F., Lu Y., *Adv. Fiber Mater.*, **2024**, *6*, 810—824
[41] Liu H., Zhang Y., Li Y., Han N., Liu H., Zhang X., *Adv. Fiber Mater.*, **2024**, *6*, 772—785
[42] Huang C., Yu J., Zhang C. Y., Cui Z., Chen J., Lai W. H., Lei Y. J., Nan B., Lu X., He R., Gong L., Li J., Li C., Qi X., Xue Q., Zhou J. Y., Qi X., Balcells L., Arbiol J., Cabot A., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*(25), 2400810
[43] Fan H. R., Si Y. B., Zhang Y. M., Zhu F. L., Wang X., Fu Y. Z., *Green Energy Environ.*, **2024**, *9*(3), 565—572
[44] Yang K., Zhao F., Li C., Zhou S. K., Li J., Yang H. Y., Wang Y. C., Liu X. Q., He Y. B., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, *35*(26), 2501980
[45] Zhai S. J., Ye Z., Liu R. J., Xu H. Y., Li C. W., Liu W. Y., Wang X. B., Mei T., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *34*(17), 2314379

(Ed.: H, K, M)