

引用格式: 夏勇, 祝婷, 翁毅, 等. 锂硫电池正极材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 724-733.
XIA Y, ZHU T, WENG Y, *et al.* Research Progress of Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries[J]. Materials China, 2024, 43(8): 724-733.

锂硫电池正极材料研究进展

夏勇¹, 祝婷², 翁毅¹, 闫硕¹

(1. 湖南中伟新能源科技有限公司, 湖南长沙 410625)

(2. 湖南中联重科应急装备有限公司, 湖南长沙 410203)

摘要: 锂硫电池体系因其超高理论能量密度, 被认为是极具发展前景的下一代电池体系。但是, 现阶段锂硫电池体系特别是正极部分仍然存在诸多技术难题, 开发高性能正极材料成为锂硫电池体系的重要研究内容。总结了多孔碳、碳纳米管、石墨烯等复合碳基载硫材料以及其他类型非碳载硫材料, 分析了上述材料在锂硫电池体系中的作用机理。重点介绍了正极部分存在的多硫化物“穿梭效应”导致循环性能差、单质硫及其化合物绝缘性引起导电性差和硫利用率低、载硫低引起的体积能量密度小以及单质硫放电过程体积膨胀等技术难题, 并综述了针对各类问题提出的相应策略和研究成果。最后展望了高性能碳基材料以其低廉的价格和优异的性能将继续成为锂硫电池正极材料商业化发展的研究重点。

关键词: 锂硫电池; 正极; 复合材料; 碳材料; 多硫化物

中图分类号: TM912; TB334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)08-0724-10

Research Progress of Cathode Materials for Lithium-Sulfur Batteries

XIA Yong¹, ZHU Ting², WENG Yi¹, YIN Shuo¹

(1. Hunan CNGR New Energy Technology Co., Ltd., Changsha 410625, China)

(2. Hunan Zoomlion Emergency Equipment Co., Ltd., Changsha 410203, China)

Abstract: The lithium-sulfur battery system is considered to be a promising next-generation battery system due to its ultra-high theoretical energy density. However, there are still many technical challenges in the lithium-sulfur battery system, especially in the positive electrode part, and the development of high-performance positive electrode materials has become an important research direction for the lithium-sulfur battery system. This article briefly introduces carbon-based sulfur-carrying composite materials such as porous carbon, carbon nanotubes and graphene, and other types of non-carbon-based sulfur-carrying materials, and analyzes the action mechanisms of these materials in lithium-sulfur battery systems. At the same time, the technical challenges in cathode parts of lithium-sulfur batteries are discussed, such as poor cycle performance caused by the shuttle effect of polysulfides, poor conductivity and low sulfur utilization due to the insulation of elemental sulfur and its compounds, low volume energy density caused by low sulfur loading, and volume expansion in elemental sulfur discharge, and the corresponding strategies and research progress are summarized. Finally, it is expected that high-performance carbon-based materials will continue to be the research focus of the commercial development of lithium-sulfur battery cathode materials due to their low price and excellent performance.

Key words: lithium-sulfur batteries; cathode; composites; carbon material; polysulfide

1 前言

随着 3C 领域设备的更新换代及新能源电动汽车的飞速发展, 现有的锂离子电池逐渐不能满足社会发展需

要。目前, 以三元材料和磷酸铁锂为正极的动力储能电池、以钴酸锂为正极的便携式电池, 能量密度长期在 350 Wh/kg 以内且难以继续提高。要制造能量密度在 400 Wh/kg 以上的二次电池, 则需要开发新的锂电池体系。锂硫电池被认为是极具发展前景的下一代电池体系, 硫的理论比容量达到了 1675 mAh/g, 且现在小规模商用的锂硫电池能量密度已达到 400 Wh/kg 以上, 锂硫电池已成为高比能储能器件领域的前沿研究热点^[1, 2]。而且

收稿日期: 2021-09-17 修回日期: 2022-10-29

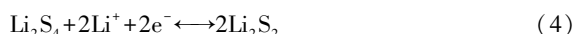
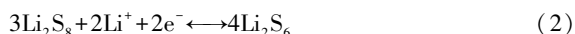
第一作者: 夏勇, 男, 1992 年生, 工程师,

Email: 409827226@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.20210916

单质硫在地球中储量丰富、价格低廉，电池回收再利用相对简单环保。锂硫电池成为最具发展潜力的下一代绿色高比能二次电池。

锂硫电池一般以硫为正极反应物质，以锂为负极。放电时负极反应为锂失去电子变为锂离子，正极反应为硫与锂离子及电子反应生成硫化物，正极和负极反应的电势差即为锂硫电池所提供的放电电压。而充电时锂硫电池的正极和负极反应逆向进行，正极硫化物逐渐失去锂离子和电子，直至被还原成单质硫。锂硫电池在充放电过程中主要发生的反应如式(1)~式(5)所示：



然而，在锂硫电池商业化过程中，仍有多个重要科学与技术难题亟待解决，特别是正极部分。第一，由于硫单质及其放电产物 Li_2S_n ($n=1\sim 2$) 为绝缘体，电导率低，硫利用率低，严重限制了电荷传递速率和电池容量。第二，使用大量载硫材料导致正极部分活性物质的减少、非活性物质的增加，最终使锂硫电池的比能量密度降低。第三，放电过程中沉积在导电骨架的表面的部分硫化锂可能脱离导电骨架，无法通过可逆的充电过程变成硫或者是高阶的多硫化物，造成了容量的极大衰减。第四，硫单质在转变成硫化锂过程中，体积膨胀明显(密度从 2.07 降低至 $1.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)，巨大的体积变化会导致硫与导电骨架的脱离，也会破坏电极结构，从而造成电池容量衰减和安全风险。第五，放电过程产生的多硫化物会溶解于电解液当中，并跨越隔膜扩散到负极，多硫化物与金属锂发生腐蚀反应，加剧了锂的不均匀沉积，使锂负极粉化严重，破坏了负极的固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)，同时大量多硫化物溶解在电解液中以及不溶性硫化物沉积在负极，造成活性物质损失和较大的能量损耗^[3]；并且，多硫化物溶解到有机电解液中，会增加电解液的黏度，降低离子导电性。开发合适的载硫材料及其负载技术，有效提升硫正极载硫量和导电性，抑制多硫化物溶解并缓冲活性物质的体积变化，才能逐步实现锂硫电池的商业化。

2 载硫材料

2.1 碳基载硫材料

针对锂硫电池正极部分所存在的问题，需要从碳基载硫材料的导电网络构建和载硫空间结构设计出发，对材料进行改性优化，以提升硫正极的电化学活性和抑制多硫化物在电解液中的溶解与扩散，并缓冲硫在充放电

过程中的体积变化问题。

多孔碳具有导电性高、孔结构丰富多样等优点，可显著提高载硫量，同时也可作为硫正极构建高效且稳定的导电网络，广泛用作硫正极的载体^[4-13]。Li 等^[4]采用三维多孔石墨碳(porous graphite carbon, PGC)作为载硫材料，开发得到的三维多孔石墨碳/硫正极复合材料(3DS@PGC)，硫负载量高至 90%(质量分数，下同)。通过超高硫负载量、硫颗粒的纳米级分布以及硫与 PGC 之间的共价键，3DS@PGC 正极复合材料表现出优异的比容量和循环寿命。在 0.5C, 1C, 2C 时比容量分别达到 1382, 1242, 1115 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其中在 2C 条件的循环过程中，每次循环容量衰减仅 0.039%。Qin 等^[5]制备出一种具有高硫面负载量、高安全性的锂硫电池正极材料，如图 1 所示，一方面通过结构中石墨烯(graphene, G)、中孔碳(middle pore carbon, MPC)和超磷(super P, SP)的分层多孔碳主体抑制了多硫化物迁移并确保正极部分电子和离子的快速传输；另一方面将玻璃纤维膜作为电解质储存器，限制多硫化物传递速度，最终使金属锂负极枝晶生长速度小于/等于枝晶消融速度，以防止枝晶刺穿隔膜而引起的短路。采用上述策略制备得到具有 $13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的超高硫面负载量的复合正极材料，具有优异的循环性能。

碳纳米管拥有超高的电子传导效率，能够在实现较高硫载量条件下，保证电子和离子的扩散路径，广泛应用于锂硫电池中的载硫材料^[14-19]。Zhao 等^[14]将棉花经过高温碳化处理后获得三维连通空心碳纤维泡沫，并结合碳纳米管和碳黑纳米颗粒制备载硫材料，为硫电极构建了兼具短程和长程特性的多级导电网络，实现了高达 $21.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的载硫量。该材料中的碳纳米管提供良好的导电网络，显著提升了高硫载量时的活性物质利用率，实现了高达 $23.32 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面积比容量。

石墨烯是一种由碳原子构成的单层片状结构的新材料，当对其施加外力时，碳原子面会弯曲变形，使得碳原子不必重新排列来适应外力，从而保持结构稳定。其二维层状结构提供了高导电率的电子传输路径，是强度最大、室温下导电性最好的材料。石墨烯及碳纳米片因其优异的性能也常用于锂硫电池中的载硫材料^[20-30]。Kong 等^[21]通过在石墨烯上热解薄层二维卟啉有机骨架形成了具有多层孔隙结构和富氮掺杂剂的碳纳米片，将其用于锂硫电池正极载硫材料。其中材料表层有完全暴露的亲性和位点，可提供对多硫化物的强化学吸附作用并改善电解质的润湿性；而石墨烯底物则提供快速的电子传输，促进了硫物质的氧化还原动力学。Lin 等^[22]提出了一种类似苏格兰胶带的硫磺剥离技术来制备石墨烯/硫复合正极材料。如图 2 所示，在球磨石墨薄片和硫单质过程

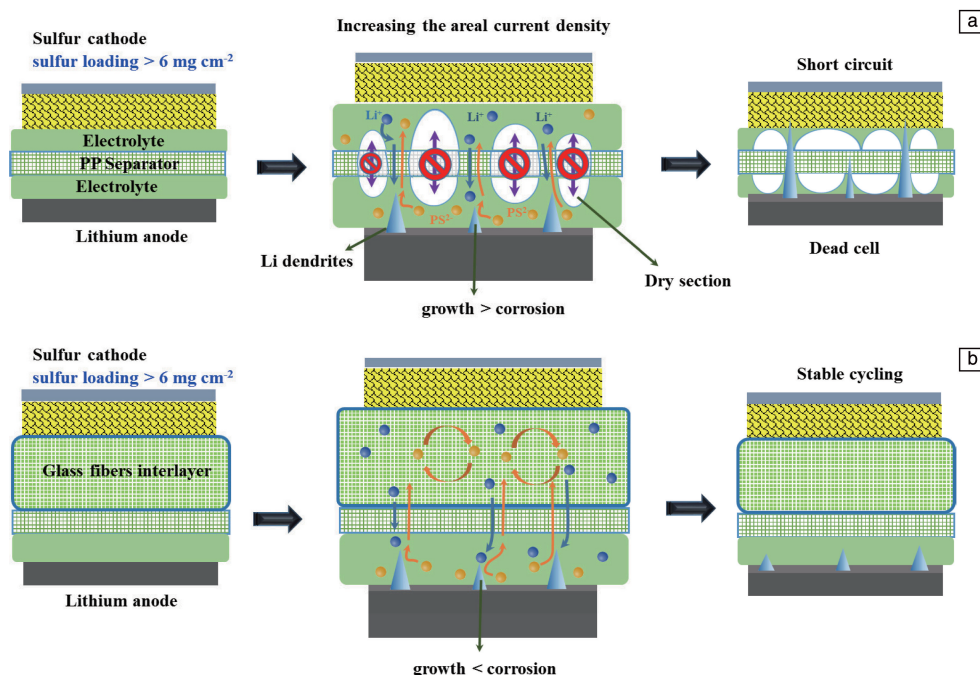


图 1 常规结构锂硫电池循环失效过程示意图(a)与带有玻璃纤维膜夹层的锂硫电池循环过程示意图(b)^[5]

Fig. 1 Schematic of the mechanism of "death" for dead Li-S cells with conventional configuration (a) and cycling process of Li-S cells with glass fiber interlayer (b)^[5]

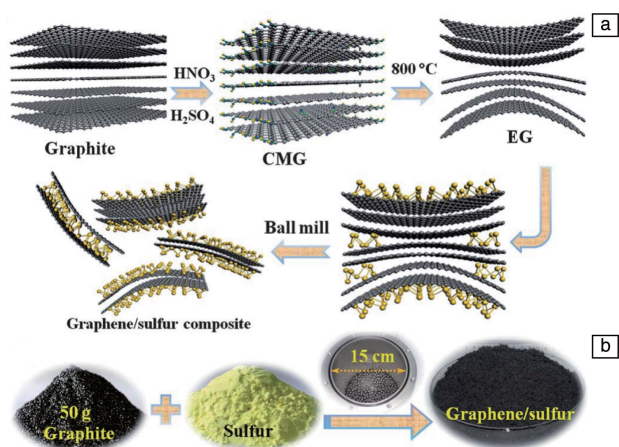


图 2 从石墨到石墨烯的演化过程示意图(a), 通过球磨石墨薄片和硫批量制备石墨烯-硫复合材料的过程示意图(b)^[22]

Fig. 2 Schematic illustration of the evolving process from graphite to graphene (a), schematic illustration of mass production of graphene-sulfur composites prepared by ball milling graphite flakes and sulfur (b)^[22]

中, 由于硫和石墨烯之间的相互作用力比相邻的石墨烯层之间的 π - π 堆叠范德华力强, 当硫分子粘附到石墨的表面和边缘时, 会导致石墨烯层的裂解, 从而得到相应的石墨烯/硫复合材料。这种方法能够获得导电率高达 $1820 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、霍尔迁移率达 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的石墨烯。

柔性电池在曲面或者可穿戴电子设备中有巨大的潜在应用, 通过对各种碳硫复合材料进行改性优化, 可在提供较高载硫量的同时保持正极部分结构强度。Chen 等^[31] 采用一种新颖的方法设计制造出高度柔性和坚固的碳纳米管-石墨烯/硫 (CNTs-RGO/S) 复合膜。如图 3 所示, 首先使用 RGO 包裹 S 颗粒, 然后引入 CNTs, 与 RGO/S 复合材料形成完整的高导电网络。然后将混合溶液真空过滤、干燥后制备得到 CNTs-RGO/S 复合膜, 并以其作为锂硫电池的正极部分。经过 100 次循环后, 正极部分也能保持 62.3 MPa 的高拉伸强度。CNTs-RGO/S 材料的优异性能可归因于其独特的同轴结构, 其中均匀分散的 CNTs 大大改善了正极部分的电导率和力学性能。Shi 等^[32] 提出了两步静电喷涂 (electrospray deposition, ESD)

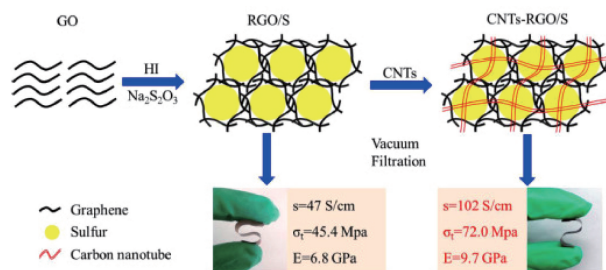


图 3 RGO/S 和 CNTs-RGO/S 复合膜的合成过程^[31]

Fig. 3 Synthesis procedure of RGO/S and CNTs-RGO/S composite films^[31]

技术, 制备得到了高硫负载的柔性多层碳正极材料。ESD 独特的“气溶胶沉积”在电极中产生了缓冲空隙, 确保了电解液快速渗透并释放了电极的内部应力, 从而避免了正极的破裂。通过这种集成设计, 所制得的正极复合材料具有出色的柔韧性。

各类生物质碳源^[33-39] 由于其优异的性能和低廉的价格受到了研究人员越来越广泛的关注。Xu 等^[33] 使用黄曲霉分生孢子作为碳源, 制备了具有 $2459.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 极高比表面积的材料。在 0.2C 倍率下, 硫负载量为 56.7% 的碳硫复合材料的初始比容量为 $1625 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。生物质衍生碳的半封闭多孔结构可以有效地阻止多硫化物在充放电过程中的溶解扩散, 在 120 个充放电循环后保持 $940 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。Li 等^[34] 将香蕉皮转化为与高导电石墨烯配合使用的分层多孔碳基质。Ji 等^[35] 则使用海洋污染物浒苔为原料, 通过水热碳化过程制备珊瑚状氮掺杂的分级多孔碳 (coralline-like N-doped hierarchically porous carbon, CNHPC), 在成本和环境保护方面具有重要意义。

近年来, 静电纺丝技术已广泛应用于锂硫电池的制备, 是实现高能量密度柔性锂硫电池的重要技术手段。采用静电纺丝技术制备的纳米纤维的 3D 网络结构可以改善活性位点与活性硫之间的接触, 提高对多硫化物吸附效率^[40, 41]。此外, 纳米纤维骨架足够坚韧, 在充放电过程可以持续保持结构稳定, 延长电池循环寿命。

碳纳米纤维 (carbon nanofibers, CNFs) 可以通过静电纺丝的聚合物纳米纤维 (聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚丙烯腈 (PAN)、聚环氧乙烷 (PEO) 等) 的碳化获得。与普通

碳载体材料 (碳球、炭黑) 相比, 静电纺丝 CNFs 具有超长的 1D 纤维结构, 这种连续的电子传导路径可以降低正极的接触电阻^[42, 43]。此外, CNFs 随机交织成 3D 网络结构, 可有效抑制多硫化物或硫的团聚, 从而提高活性物质的利用率。Ji 等^[44] 基于静电纺丝技术制备了多孔 CNF/S 纳米正极材料, 其中 CNFs 的高比表面积能够使硫物质在 CNFs 基底上均匀分散并固定, 制备得到的正极材料在 0.05C 倍率下具备 $1400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。

2.2 非碳材料

除碳材料外, 其他类型化合物也常被设计用作锂硫电池载硫材料^[45-54]。Li 和 Deng 等^[45, 46] 首次将 Co-N 的协同催化效应成功应用于 S 的氧化还原过程, 提出了“多功能、双催化”的概念。Deng 等^[46] 制备出非碳类介孔 Co_4N 微球, $\text{Co}_4\text{N}/\text{S}$ 实现了高达 95% 的载硫量, 在 2C 和 5C 的倍率下循环 300 次后, 放电容量分别稳定在 805 和 $585 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Xue 等^[47] 将一种具有快速锂嵌入反应和高振实密度的电化学活性 Chevrel 相 Mo_6S_8 和 S_8 进行组合, 设计了一种致密型复合正极材料 (hybrid $\text{Mo}_6\text{S}_8/\text{S}_8$ cathode, HMSC), 该正极材料具有低碳含量 ($<10\%$, 质量分数)、低电解质/活性物质比率 ($<1.2 \mu\text{L}/\text{mg}$)、低孔隙率 ($<55\%$, 体积分数) 和高硫负载量 ($>10 \text{ mg}/\text{cm}^2$) 的优点。如图 4 所示, 与 C/S_8 正极相比, HMSC 的电极孔隙率和堆积密度要低得多。使用该材料组装出的 Ah 级软包电池具有 $366 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $581 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高质量能量密度和体积能量密度, 在综合能量密度方面优于一般锂硫电池和锂离子电池, 使锂硫电池大规模商业化成为可能。

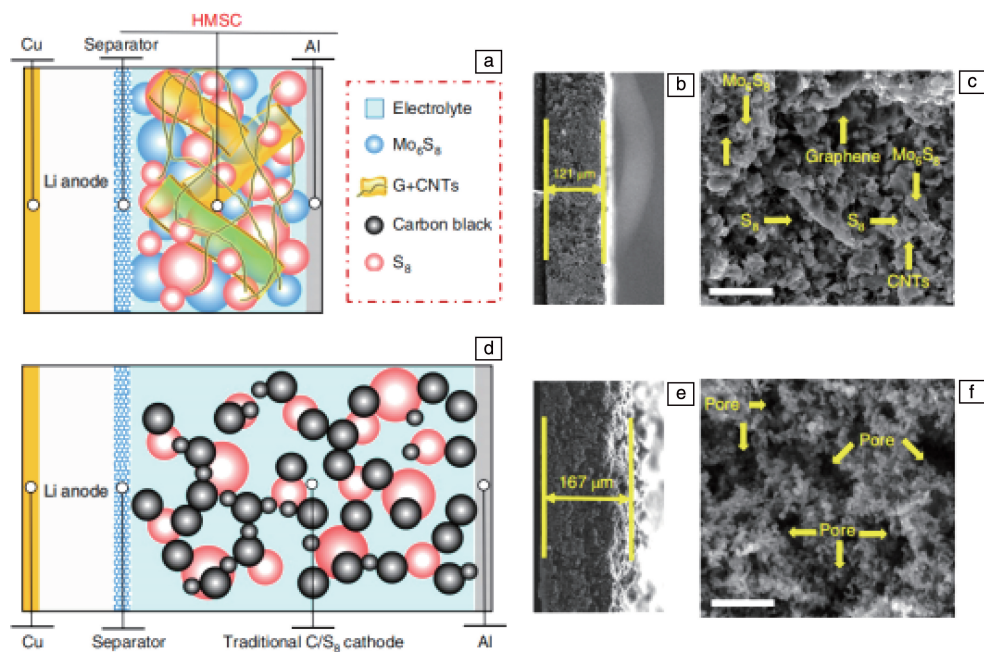


图 4 HMSC (a~c) 和传统 C/S_8 (d~f) 正极的结构示意图和结构表征^[47]

Fig. 4 Structure schematics and characterizations of the HMSC (a~c) and traditional C/S_8 cathode (d~f)^[47]

过渡金属多酸氧化物 (polyoxometalates, POMs) 是一类具有纳米尺寸的分子团簇材料, 具有可逆多电子反应的特性, 被形象地称为“电子海绵”。Ye 等^[48]首次以多金属氧酸盐分子团簇 ($K_3[H_3AgIPW_{11}O_{39}]$) 作为锂硫电池正极载硫材料, 这种材料同时具有路易斯酸位和路易斯碱位, 因而具有双位点吸附多硫化物的功能, 可实现对硫电化学反应过程的高效调控。实验结果和 DFT 理论计算表明, Ag(I) 金属离子在骨架结构中可以调节整个系统对多硫化物的吸附以及端点氧原子对锂离子的吸附, 制备得到的锂硫电池电化学性能优异。Ge 等^[49]提出一种改性的金属有机骨架的多孔结构, 可以有效地限制锂硫电池中的多硫化物。其中单宁酸 (TA) 改性的 ZIF-67 可以为原位吸附多硫化物提供均匀分散的极性位点, 并且 C-S 和 Co-S 丰富的官能团可以化学捕获多硫化物, 有利于实现稳定的循环性能。此外, 可以将 TA 改性的 ZIF-67 多面体转换成核壳分层多孔结构, 其中极性羟基可与长的多硫化物发生氧化还原反应, 形成硫代硫酸盐和不可溶

性多硫化物, 从而有效地消除了穿梭效应。Liu 等^[55]通过静电纺丝技术制备出一种无碳多孔中空 $NiCo_2O_4$ 纳米纤维, 然后, 在中空的 $NiCo_2O_4$ 纳米纤维表面通过原位沉积方式制备得到含硫复合材料。其中高密度的 $NiCo_2O_4$ 显示出多个催化活性位点, 通过 Co^{3+}/Co^{2+} 和 Ni^{3+}/Ni^{2+} 在活性平面上偶联作用, 使 $NiCo_2O_4$ 对多硫化物具有强的化学相互作用, 极大地提高了锂硫电池的循环性能。

3 问题与策略

锂硫电池特别是正极部分存在的导电性差、体积膨胀、载硫量低和多硫化物的脱离骨架和穿梭效应等问题严重制约了锂硫电池的发展。针对锂硫电池的痛点问题, 广大研究者提出了相对应的改善和解决策略, 并制备出各式各样的新型锂硫电池正极复合材料, 推动着锂硫电池体系的稳步发展。表 1 列举了锂硫电池正极部分面临的挑战以及相应的改善策略。

表 1 锂硫电池正极材料存在的主要问题和解决策略

Table 1 Main problems and solving strategies for cathode materials of lithium-sulfur batteries

Problems	Adverse effects	Strategies
Sulfur has poor conductivity	Low sulfur utilization rate, low specific capacity	Carbon-based materials such as highly conductive graphene, carbon nanotubes, and nanosheets
Low sulfur loading	Low battery energy density	Porous material
Lithium sulfide volume expansion	Lithium sulfide is separated from the conductive framework, the electrode structure is damaged, causing capacity decay and safety problems	Porous materials, highly flexible materials, core-shell structures, etc.
Lithium sulfide is released from the conductive framework	Capacity decay	Element doping, limitation of physical and chemical methods such as interlayer, core-shell, and cladding structure
Polysulfide shuttle effect	Loss of active materials causes a drop in specific capacity; increase electrolyte viscosity thereby reducing ionic conductivity	

3.1 导电性差

单质硫材料在室温下的电导率极低 ($5.0 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 反应的最终产物 Li_2S_2 和 Li_2S 也是电子绝缘体, 不利于电池的高倍率性能。针对导电性问题, 研究者广泛采用高导电的石墨烯、碳纳米管、碳纳米片等材料, 为硫正极提供互连的导电框架, 以促进快速电子传输, 提高硫的利用率^[56, 57]。Chen 等^[56]以基于金属有机骨架制备的氮掺杂多孔碳和石墨烯片作为载硫材料, 其中高导电石墨烯和氮掺杂多孔碳提供了互连的导电框架, 促进电子快速传输, 提高了硫的利用率。Yang 等^[57]采用新颖的 3D 互连多孔碳纳米片/碳纳米管 (PC/CNT) 作为硫存储层, 碳纳米管和碳纳米片的互连结构提供了利于硫负载的分层多孔结构和坚固的导电路径, 有利于快速的

电子传输和良好的电解质渗透。S@PC/CNT 复合材料表现出出色的电化学性能, 具有高的活性硫利用率和高倍率性能, 在 4C 倍率下可逆容量达 $749 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2 载硫量低/体积膨胀

锂硫电池复合正极材料中载硫量决定了锂硫电池中活性物质含量, 影响了最终锂硫电池的体积和质量能量密度。要提高锂硫电池的实际能量密度不仅要提高硫面负载量, 也要提高硫质量占比。另外, 硫和硫化锂的密度分别为 2.36 和 $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在充放电过程中体积膨胀和收缩较大, 这种体积变化会导致正极形貌和结构的改变, 引起硫与导电骨架的脱离, 特别在大型电池中会产生显著的容量衰减, 甚至可能会导致电池的损坏和安全问题, 严重制约了锂硫电池大规模商业化应用。目前

已报道的各类具有多孔或层状结构的载硫材料既可以提高正极材料载硫量，也为硫的体积膨胀提供缓冲空间，有效解决了硫体积变化问题。Shaibani 等^[58]通过将高模量粘结剂放置在相邻含硫粒子之间，为材料膨胀和离子扩散留下更大的空间。与传统的粘结剂形成网络结构不同，这一研究在颗粒之间形成了刚性粘结剂桥接结构，非常适合于高硫负载量的厚电极 Li-S 体系。当硫负载量达到 $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，电池的质量比容量和面积比容量分别达到 $1200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $19 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Li 等^[59]提出了一种简便的原位制备含硫纳米粒子的三维 PGC 的方法。通过这种方法可以将复合材料的硫含量提升至 90%。Liu 等^[60]合成了一种三明治结构的纳米硫@聚苯胺/石墨烯 (nano S@ PANI/G) 复合材料，使聚苯胺在石墨烯片上原位聚合，同时硫纳米颗粒沉积在聚苯胺层中。该复合材料具有与硫纳米颗粒结合连续导电聚苯胺@石墨烯网络，以及可适应体积膨胀和用于吸附多硫化物的多孔空间。

3.3 多硫化物穿梭

在锂硫电池所面临的诸多挑战中，最关键的问题来源于电池充放电过程中形成易溶解于电解液中的多硫化物。一方面，多硫化物的溶解增加了电解液的黏度，降低了离子导电性；另一方面，多硫化物的穿梭效应导致活性物质急剧流失，电池的性能大幅衰减。如何减少多硫化物的穿梭效应，实现有效固硫，成为锂硫电池商业化过程中亟待解决的关键难题。

3.3.1 元素掺杂

通过向载硫多孔材料中引入不同的掺杂元素，可提高材料表面活性位点对多硫化物的化学限制作用，改善锂硫电池的电化学性能。氮原子的孤对电子和多硫化物的相互作用 ($\text{S}_x\text{Li-N}$) 可以抑制多硫化物的穿梭效应^[61-71]。Chen 等^[61]通过原位拉曼技术结合理论计算探究了锂硫电池的反应机理，发现锂硫电池的充电过程最终以形成 Li_2S_6 结束，在整个氧化还原路径中缺少 Li_2S_8 。DFT 计算显示， Li_2S_8 比 S_8 和 Li_2S_6 更容易接受电子，因此它在热力学和动力学上都是不稳定的。同时， Li_2S_n 在碳表面的不良吸附进一步影响了 Li_2S_n 在充电时被氧化回 S_8 。而氮掺杂碳表面可以作为 Lewis 碱“催化剂”基质，以增强 Li_2S_n 的吸附能 ($n = 4 \sim 8$)，并促使 Li_2S_n 进一步氧化成 S_8 。通过恢复整个氧化还原路径中 Li_2S_8 的缺失环节，硫利用率和循环稳定性得到了显著改善。Wang 等^[62]通过水热法和原位硫沉积制备出氮掺杂石墨烯片/硫 (NGS/S) 复合材料，SEM 和 TEM 照片显示 NGS 很好地包裹了多孔硫颗粒。NGS/S 复合材料与 GS/S 复合材料相比，具有更优异的循环容量保持率。

钴元素也常作为锂硫电池正极部分的掺杂元素^[72-78]，钴源可作为极性多硫化物的强大吸附和活化位点，可有效地加速锂硫电池中多硫化物的氧化还原反应，显著促进多硫化物的转化。Li 等^[72]采用钴-氮掺杂的中空碳 (Co-N-C) 复合材料作为载硫主体，该材料可以通过钴-氮离子的协同作用有效地吸附多硫化物，很好地抑制了穿梭效应，在 0.2C 时的初始容量高达 $1290.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，300 次循环后容量保持在 $795.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。另外，具有催化作用的 Co-N-C 复合材料还可以显著促进多硫化物的转化，从而改善锂硫电池的性能。Hong 等^[73]采用二硫化钴 (CoS_2) 作为掺杂源、石墨烯作为导电骨架，通过自下而上的组装和水热处理制备了无粘合剂的 CoS_2 /还原氧化石墨烯 (CoS_2/rGO) 的复合载硫材料。其中多孔 rGO 膜由相互连接的石墨烯片堆叠而成，并且 CoS_2 纳米颗粒均匀地分散在石墨烯片上，并结合在一起。该复合材料的初始放电容量为 $993.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，在 0.5C 下经过 110 次循环后的容量为 $806.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 rGO 载硫材料相比， CoS_2 纳米粒子的硫固定作用使该复合正极循环稳定性得到了极大的改善。Zhang 等^[74]通过普鲁士蓝类似物的碳化制备出 Co-NPC-MCs 微团簇的分层孔隙结构，该结构可以有效固定活性物质硫，而其中超细钴纳米颗粒和掺杂氮元素的催化和吸附作用有效改善了材料的电化学性能，0.5C 下表现出优异的高初始容量 ($1192 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及优异的循环容量保持 (200 次后 $941 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。

其他掺杂元素，如 Se, Sn, Sr 等也广泛应用在锂硫电池正极部分。Li 等^[79]使用价格低廉的硫粉、硒粉为原料，将它们与多孔碳复合，得到组成比例不同的富硫 $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x/\text{C}$ ($x \approx 0.1, 0.08, 0.06, 0.05$) 正极材料。研究表明，所制备的 $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x/\text{C}$ 复合材料在碳酸酯电解液中表现出优异循环稳定性及倍率性能：在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 500 圈，比容量仍保持在 $1105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ；即使在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下，比容量可达到 $617 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过液相拉曼以及 X 射线光电子能谱表征发现， $\text{S}_{1-x}\text{Se}_x/\text{C}$ 复合材料在循环前后都存在稳定的 S-Se 键。Kong 等^[80]使用 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿纳米颗粒 (PrNPs) 作为限制性载硫材料以吸附多硫化物并促进 Li_2S 在材料孔隙中的沉积。如图 5 所示，PrNPs 中的氧空位改善了对多硫化物吸附效果，并且 PrNP 中的亲锂 (O) 和亲硫 (Sr) 位点的共存有利于形成锚定多硫化物的双键 (Li-O 和 Sr-S 键)，促进了多硫化物氧化还原反应动力学，充当了 Li_2S 沉积的成核位点。Li 等^[81]使用硫单质、超导电炭黑和超薄 SnS_2 纳米片制备得到了超薄 SnS_2 纳米片改性硫/碳 (S/C-SnS_2) 复合材料。超薄 SnS_2 纳米片可提供出色的结合强度，同时可与锂硫电池中的多硫化物

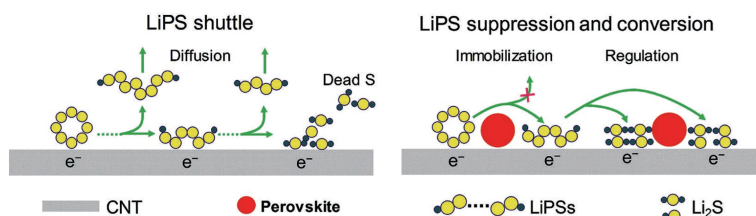


图 5 钙钛矿促进剂在工作的锂硫电池中对多硫化物(LiPS)抑制和调节 Li_2S 的示意图^[80]

Fig. 5 Schematic of lithium polysulfide (LiPS) suppression and Li_2S regulation by perovskite promoter in a working Li-S battery^[80]

产生良好的化学相互作用。在多孔碳的物理限制和 SnS_2 的化学限制的协同作用下, $\text{S}/\text{C}-\text{SnS}_2$ 复合材料电化学性能显著提升。

3.3.2 限制层结构

通过在硫正极周围形成中间层, 或者采用核壳、包覆封装等技术对多硫化物进行限制, 可有效改善锂硫电池的循环稳定性, 设计各类单层或者多层限制中间层^[82-95]被广泛用作锂硫电池中多硫化物的限制策略。Ali 等^[82]开发了一种 $\text{C}-\text{WS}_2$ 复合材料, 其中极性 WS_2 对多硫化物具有出色的吸附能力, $\text{C}-\text{WS}_2$ 中间层减缓了多硫化物的穿梭效应, 延长了电池的循环寿命。带有

$\text{C}-\text{WS}_2$ 限制层的电池在 1C 条件下可达到 $996 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电容量, 并且在经过 1000 次循环后容量保持在 $416 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Li 等^[83]为了限制多硫化物穿梭效应, 设计了一种新型的双层铝酸锂/氮掺杂空心碳球 ($\text{LiAlO}_2/\text{NdHCSs}$) 改性隔膜。如图 6 所示, 隔膜上层 NdHCSs 是物理和化学吸附多硫化物的第一道屏障, 底部 LiAlO_2 层是第二层屏障, 通过物理方式阻止多硫化物, 而且由于 LiAlO_2 离子电导率高, 因而不会限制 Li^+ 的传输。装有 $\text{LiAlO}_2/\text{NdHCSs}$ 改性隔膜的电池循环性能优异, 在 0.2C 时的初始放电容量为 $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 2C 下经过 500 次循环后的放电容量为 $543.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

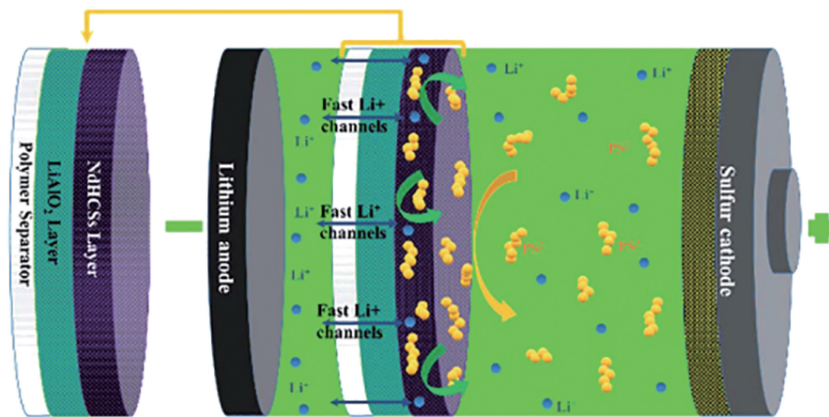


图 6 双层 $\text{LiAlO}_2/\text{NdHCSs}$ 改性隔膜的示意图以及相应的锂硫电池工作示意图^[83]

Fig. 6 Schematic of the $\text{LiAlO}_2/\text{NdHCSs}$ -modified separator and the corresponding Li-S cell working process^[83]

利用核壳结构^[96-102]对多硫化物进行原位限制效果显著。Yang 等^[96]结合原位硫沉积和化学氧化聚合方法, 制备得到乙炔黑/硫@聚吡咯 ($\text{AB}/\text{S}@ \text{PPy}$) 复合材料, 如图 7 所示, 其中 PPy 均匀地覆盖在 AB/S 复合材料的表面, 形成核-壳结构。在该结构中, 基质中的 AB 和表面上的 PPy 充当组合的导电框架, 以提供离子和电子传输路径, 并抑制多硫化物在电解液中的溶解和扩散。

Yu 等^[103]提出了一种独特的策略, 利用分子笼修饰 Li_2S 正极的界面结构。如图 8 所示, 首先将 Li_2SO_4 离子团簇均匀地分布和限制在 ZnN_4 -咪唑分子笼 ($\text{ZIF}-8$) 中, 再将得到的 $\text{Li}_2\text{SO}_4@ \text{ZIF}-8$ 通过热还原得到 $\text{Li}_2\text{S}-\text{ZnS}@ \text{NC}$

正极, 构建出一个高效的化学吸附-电催化界面, 这种反应界面不仅降低了 Li_2S 到非晶相的活化势垒, 而且提供了对多硫化物的化学吸附作用, 制备得到的锂硫电池比能量高达 $673 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且循环性能良好。

在实际锂硫电池的开发过程中, 研究者往往会同时采用多种技术限制多硫化物。Mi 等^[104]将硫均匀渗透进二茂铁 (ferrocene, Fc) 修饰的多孔碳颗粒, 然后使用树枝状聚合物交联的氧化石墨烯 ($\text{Den}-\text{GO}$) 包裹封装, 制备得到高电化学性能的石榴结构 $\text{Fc}-\text{CMK}@ \text{S}@ \text{Den}-\text{GO}$ 复合正极材料。该材料使用了三重多硫化物的限制技术, 其中多孔碳充当了硫物质的导电基质和多孔存储基质,

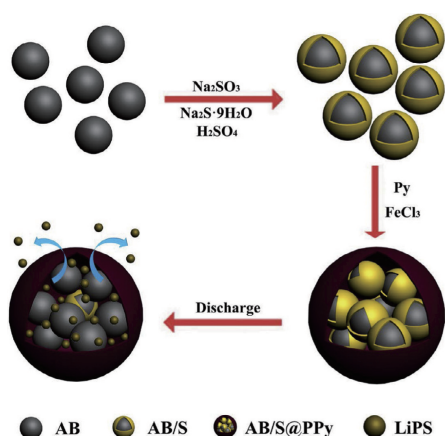


图 7 核壳结构 AB/S@PPy 复合材料的合成和放电过程的示意图^[96]

Fig. 7 Schematic illustration for the synthesis and discharge process of the core-shell structured AB/S@PPy composite^[96]

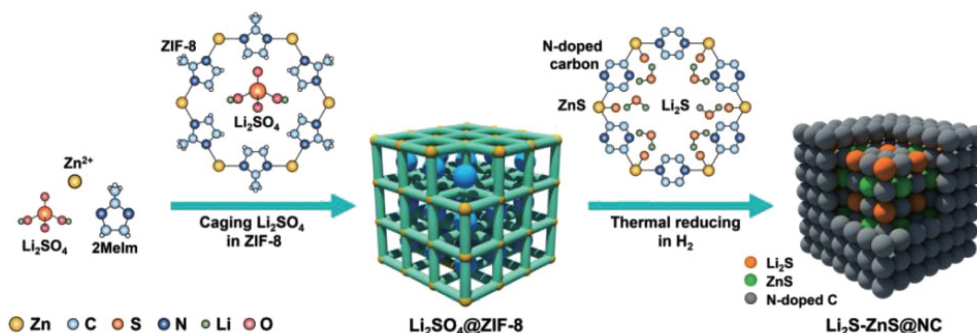


图 8 $\text{Li}_2\text{S-ZnS@NC}$ 的正极结构与合成过程的示意图^[103]

Fig. 8 Schematic illustration of $\text{Li}_2\text{S-ZnS@NC}$ cathode structure and synthesis process^[103]

二茂铁提供极性位点可化学键合多硫化物，而树枝状聚合物连接的氧化石墨烯封装层进一步限制多硫化物。

4 结 语

针对锂硫电池特别是正极部分的研究，大量研究工作集中在解决多硫化物的穿梭、正极体积膨胀、正极导电性等方面问题，并取得令人鼓舞的进展，如采用各种高比表面积和高孔隙率碳基载硫材料，并通过各类元素掺杂进行载硫材料的改性；设计出具有多硫化物阻挡作用的多功能中间层、核壳结构等。通过空间位阻效应、物理化学吸附等方式，可以有效抑制多硫化物跨膜扩散导致的“穿梭效应”。而其中碳基材料以其低廉的价格和优异的性能，将持续在锂硫电池研究过程中扮演重要角色。近年来，伴随对正极材料的更深入研究，以及各个研究机构和企业如 Oxis、SionPower 等公司的加大投入，将有力助推锂硫电池技术进步和商业化发展。

参考文献 References

- [1] CHEN H W, DONG W L, GE J, *et al.* Scientific Reports [J], 2013, 3: 1910.
- [2] CHEN H, WANG C H, DONG W L, *et al.* Nano Letters [J], 2015, 15(1): 798-802.
- [3] MIKHAYLIK Y V, AKRIDGE J R. Journal of the Electrochemical Society [J], 2004, 151: 1969-1976.
- [4] LI G X, SUN J H, HOU W P, *et al.* Nature Communications [J], 2016, 7: 10601.
- [5] QIN F R, WANG X W, ZHANG K, *et al.* Nano Energy [J], 2017, 38: 137-146.
- [6] YANG K, GAO Q M, TAN Y L, *et al.* Chemistry-A European Journal [J], 2016, 22(10): 3239-3244.
- [7] HU L, LU Y, LI X L, *et al.* Small [J], 2017, 13(11): 1603533.
- [8] LIU Y N, CHENG M, GUO X D, *et al.* Ionics [J], 2017, 23(1): 2951-2960.
- [9] YANG X, ZHANG L, ZHANG F, *et al.* ACS Nano [J], 2014, 8(5): 5208-5215.
- [10] XU H B, LIU Y, BAI Q Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(8): 3558-3562.
- [11] LI C X, YIN L W. Particle & Particle Systems Characterization [J], 2015, 32(7): 756-763.
- [12] XU G Y, DING B, NIE P, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2014, 6(1): 194-199.
- [13] LAI Y Q, WANG P, QIN F R, *et al.* Energy Storage Materials [J], 2017, 9: 179-187.
- [14] ZHAO S Y, FANG R P, SUN Z H, *et al.* Small Methods [J], 2018, 2(6): 1800067.
- [15] WALLE M D, ZHANG Z F, YOU X L, *et al.* RSC Advances [J], 2016, 6(82): 78994-78998.
- [16] DENG W N, HU A P, CHEN X H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2016, 322: 138-146.
- [17] WANG C H, CHEN H W, DONG W L, *et al.* Chemical Communications Royal Society of Chemistry [J], 2014, 50: 1202-1204.
- [18] WANG X W, ZHANG Z A, QU Y H, *et al.* Journal of Power

- Sources[J], 2015, 287: 247–252.
- [19] WANG C L, ZHANG F F, WANG X X, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(80): 76568–76574.
- [20] JIANG Y, LIU H Q, TAN X H, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(30): 25239–25249.
- [21] KONG L, LI B Q, PENG H J, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2018, 8(20): 1800849.
- [22] LIN T Q, TANG Y F, WANG Y M, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2013, 6(4): 1283–1290.
- [23] LIU X Y, LI Y, ZHAO Y, *et al.* Materials Science Forum [J], 2016, 847: 8–13.
- [24] HOU J H, CAO C B, IDREES F, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(3): 2556–2564.
- [25] MENG F C, FAN X J, XING A M, *et al.* Sustainable Energy Fuels [J], 2019, 3(4): 942–947.
- [26] ZHOU G M, YIN L C, WANG D W, *et al.* ACS Nano[J], 2013, 7(6): 5367–5375.
- [27] PARK M S, YU J S, KIM K J, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2012, 14(19): 6796–6804.
- [28] XU C M, WU Y H, ZHAO X Y, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2015, 275: 22–25.
- [29] DENG W, ZHOU X F, FANG Q L, *et al.* ChemNanoMat [J], 2016, 2(10): 952–958.
- [30] WU F X, LEE J T, MAGASINSKI A, *et al.* Particle & Particle Systems Characterization[J], 2014, 31(6): 639–644.
- [31] CHEN Y, LU S T, WU X H, *et al.* Journal of Physical Chemistry C [J], 2015, 119(19): 10288–10294.
- [32] SHI H F, NIU S Z, LV W, *et al.* Carbon[J], 2018, 138: 18–25.
- [33] XU M W, JIA M, MAO C P, *et al.* Scientific Reports[J], 2016, 6: 18739.
- [34] LI F Q, QIN F R, ZHANG K, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 362: 160–167.
- [35] JI S N, IMTIAZ S, SUN D, *et al.* Chemistry-A European Journal [J], 2017, 23(72): 18208–18215.
- [36] ZHANG B, XIAO M, WANG S J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(15): 13174–13182.
- [37] WANG Y Q, ZHANG Z Q, ZHU S Y, *et al.* Journal of Applied Electrochemistry[J], 2017, 47(5): 631–639.
- [38] XIANG M W, WANG Y, WU J H, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 117: 7–16.
- [39] ZHAO S R, LI C M, WANG W K, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(10): 3334–3339.
- [40] YU K S, PAN X L, ZHANG G B, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(32): 1802369.
- [41] ZHANG M, CHEN W, XUE L X, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2020, 10(2): 1903008.
- [42] FAN X M, CHANG Y, YANG J, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2015, 5(7): 1401761.
- [43] CHEN L F, HUANG Z H, LIANG H W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(32): 5104–5111.
- [44] JI L W, RAO M M, ALONI S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(12): 5053–5059.
- [45] LI Y J, FAN J M, ZHENG M S, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(6): 1998–2004.
- [46] DENG D R, XUE F, JIA Y J, *et al.* ACS Nano[J], 2017, 11(6): 6031–6039.
- [47] XUE W J, SHI Z, SUO L M, *et al.* Nature Energy[J], 2019, 4(5): 1–9.
- [48] YE J C, CHEN J J, YUAN R M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140: 3134–3138.
- [49] GE X L, LI C X, LI Z Q, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 281: 700–709.
- [50] LI G R, WANG C, CAI W L, *et al.* NPG Asia Materials [J], 2016, 8(10): e317.
- [51] LU Q, GAO H, YAO Y J, *et al.* RSC Advances [J], 2015, 5(113): 92918–92922.
- [52] LI X N, LIANG J W, LU Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(11): 2937–2941.
- [53] PAN J N, WU C, CHENG J J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 293: 527–532.
- [54] ZHANG Z, WU D H, ZHOU Z, *et al.* Science China Materials[J], 2018, 62(1): 74–86.
- [55] LIU T Y, HAN D D, WANG L, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2019, 9(11): 1803477.
- [56] CHEN K, SUN Z H, FANG R P, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(38): 1707592.
- [57] YANG W, YANG W, SONG A L, *et al.* Nanoscale[J], 2017, 10(2): 816–824.
- [58] SHAIBANI M, MIRSHAKARLOO M S, SINGH R, *et al.* Science Advances[J], 2020, 6(1): 2757.
- [59] LI G X, SUN J H, HOU W P, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7: 10601.
- [60] LIU Y, ZHANG J, LIU X H, *et al.* Materials Letters[J], 2014, 133: 193–196.
- [61] CHEN J J, YUAN R M, FENG J M, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2015, 27: 2048–2055.
- [62] WANG X W, ZHANG Z A, QU Y H, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 256: 361–368.
- [63] HAN J M, XI B J, FENG Z Y, *et al.* Inorganic Chemistry Frontiers [J], 2018, 5(4): 785–792.
- [64] WALLE M D, ZHANG Z F, ZHANG M Y, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2018, 53(4): 2685–2696.
- [65] WANG M, LIANG Q H, HAN J W, *et al.* Nano Research [J], 2018, 11(6): 3480–3489.
- [66] MI K, CHEN S W, XI B J, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2017, 27(1): 1604265.
- [67] ZHAO Z, LIU S L, ZHU J X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(23): 19871–19880.

- [68] ZHAO S Y, FANG R P, SUN Z H, *et al.* *Small Methods*[J], 2018, 2(6): 1800032.
- [69] ZHAO Y, WANG L, HUANG L Y, *et al.* *Nanomaterials*[J], 2017, 7(12): 7110402.
- [70] GENG X W, YI R W, YU Z M, *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(12): 10071–10081.
- [71] XIANG M W, WANG Y, WU J H, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 227: 7–16.
- [72] LI J, CHEN C, QU F R, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(18): 13143–13155.
- [73] HONG X D, LI S L, TANG X N, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 749: 586–593.
- [74] ZHANG K L, WANG L B, CAI W L, *et al.* *Inorganic Chemistry Frontiers*[J], 2018, 5(8): 2013–2017.
- [75] LIU S H, LI J, YAN X, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(12): 1706895.
- [76] HOU Z S, YANG C Q, ZHANG W B, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(85): 82341–82347.
- [77] LIU T, ZHANG L Y, YOU W, *et al.* *Small*[J], 2018, 14(12): 1702407.
- [78] WANG P, ZHANG Z A, YAN X L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(10): 14178–14187.
- [79] LI X N, LIANG J W, ZHANG K L, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(11): 3181–3186.
- [80] KONG L, CHEN X, LI B Q, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(2): 1705219.
- [81] LI M, ZHOU J B, ZHOU J, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2017, 96(4): 509–515.
- [82] ALI S, WAQAS M, JING X P, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(46): 39417–39421.
- [83] LI F Q, QIN F R, WANG G C, *et al.* *RSC Advances*[J], 2018, 8(3): 1632–1637.
- [84] DING B, XIA G Y, SHEN L F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(45): 14280–14285.
- [85] JIN L M, LI G R, LIU B H, *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 355: 147–153.
- [86] GUO J L, DU X Y, ZHANG X L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(26): 1700273.
- [87] CHEN R J, ZHAO T, LU J, *et al.* *Nano Letters*[J], 2013, 13(10): 4642–4649.
- [88] WU J Y, ZENG H X, LI X W, *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(3): 1702–1711.
- [89] LIANG X, ZHANG M G, KAISER M, *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 11: 587–599.
- [90] SONG J C, NOH H, LEE H, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(1): 323–330.
- [91] ZHAI P Y, PENG H J, CHENG X B, *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2017, 7: 56–63.
- [92] XU R, SUN Y Z, WANG Y F, *et al.* *Chinese Chemical Letters*[J], 2017, 28(12): 2235–2238.
- [93] LI F Q, WANG G C, WANG P, *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2017, 788: 150–155.
- [94] LEE J T, EOM K S, WU F X, *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2016, 1(2): 373–379.
- [95] TANG C, LI B Q, ZHANG Q, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(4): 577–585.
- [96] YANG W, YANG W, FENG J N, *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2018, 27(3): 217–223.
- [97] CHOI S, SEO D H, KAISER M R, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(9): 4596–4603.
- [98] LI H, SUN M Q, ZHANG T, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(43): 18345–18352.
- [99] LI Y, ZHU J D, ZHU P, *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2018, 552: 31–42.
- [100] YU Q H, LU Y, PENG T, *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2017, 50(11): 115002.
- [101] XIE Q X, ZHAO P, WU S H, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2017, 52(23): 13478–13489.
- [102] ZHANG K L, XU Y H, LU Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(17): 6404–6410.
- [103] YU M L, ZHOU S, WANG Z Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(46): 1905986.
- [104] MI Y Y, LIU W, WANG Q, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(23): 11788–11793.

(编辑 惠 琼)