



金属硫化物在锂硫电池正极中的应用进展

李英楠, 闫晓燕, 刘宝胜, 赵新新, 张晓华, 张敏刚

(太原科技大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 锂硫电池(LSB)具有很高的理论比容量和能量密度, 并且成本低廉、对环境友好, 在未来很可能是代替锂离子电池的选择之一, 有着良好的前景和发展空间。然而其正极的硫单质几乎不导电, 需要引入导电性好的基体材料来改善正极的导电性。金属硫化物因其亲硫性、较低的锂化电位以及比金属氧化物更好的导电性被大量的用作硫的基体材料。本文分别从单金属硫化物、二元及三元金属硫化物以及金属硫化物与其他金属化合物形成的异质结构的角度进行分类, 综述了近两年金属硫化物在锂硫电池正极材料中的应用进展。

关键词: 锂硫电池; 正极; 金属硫化物; 多硫化物

文章编号: 1004-0609(2021)-11-3272-17

中图分类号: TM912

文献标志码: A

引文格式: 李英楠, 闫晓燕, 刘宝胜, 等. 金属硫化物在锂硫电池正极中的应用进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3272–3288. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42319

LI Ying-nan, YAN Xiao-yan, LIU Bao-sheng, et al. Application progress of metal sulfides materials for lithium-sulfur batteries cathode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3272–3288. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42319

在人口、经济不断增长, 生活方式也不断进步的今天, 人们对于能源的需求也日益增加。传统的化石燃料作为不可再生能源之一, 它的不断消耗造成潜在的能源短缺危机, 温室效应造成的环境污染同样令人们担忧。为了减少人们对化石燃料的依赖, 早日达到碳中和、碳达峰的目标, 科学家们开发了基于可再生能源的替代技术, 如太阳能、风能和能储存电能的储能体系。其中, 锂离子二次电池在储能体系中应用最为广泛, 手机、笔记本电脑和数码相机等都离不开它。锂离子电池经过几十年的发展, 实际能量密度已经越来越接近于理论可以达到的极限值^[1], 但仍不能满足日益增长的市场需求, 目前需要开发比锂离子电池能量密度更高的下一代新型二次电池。

锂硫二次电池是一种以硫为正极, 金属锂为负

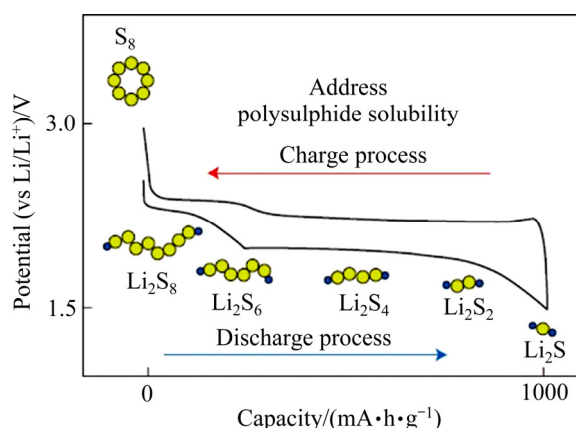
极的新型储能体系。硫的储量丰富、价格低廉、对环境友好, 而且石油化工燃料提炼的过程中产生大量的硫也可以二次利用, 是一种理想的正极材料^[2]。它的理论比容量能够达到 1675 mA·h/g, 与锂负极构成锂硫电池的理论密度高达 2600 W·h/g, 远高于锂离子电池对应的相应理论值^[3]。锂硫电池的充放电电压曲线如图 1 所示^[4]。在充放电过程中, S₈ 与 Li 发生了复杂的氧化还原反应, 其中间过程中产生一系列多硫化物(Li₂S₈、Li₂S₆、Li₂S₄、Li₂S₂ 和 Li₂S···)。这里长链 Li₂S₈、Li₂S₆ 和短链 Li₂S₄ 是可溶的, 而短链 Li₂S₂ 和 Li₂S 是难溶物质。锂硫电池的放电反应如下所示, 充电反应则与之相反。



基金项目: 国家重点研发计划项目(SQ2020YFF0405156); 山西省高等学校科技成果转化培育项目资助; 山西省重点研发计划项目(201903D111008, 202003D111001); 山西省科技重大专项(20191102004)

收稿日期: 2021-08-09; **修订日期:** 2021-10-08

通信作者: 闫晓燕, 教授, 博士; 电话: 13623519571; E-mail: yanxiaoyan@tyust.edu.cn

图 1 锂硫电池的充放电电压曲线^[4]Fig. 1 Voltage profiles of Li-S cell^[4]

尽管锂硫电池有着上述优点,但是也面临着一些问题,导致目前还无法商业化:溶于电解质的多硫化物穿过隔膜与负极反应,造成“穿梭效应”,导致容量衰减;单质硫的导电性(室温下电子电导率仅为 $5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$)和利用率都很低;正极无法适应充放电过程中带来的体积变化;电池寿命短等。因此,对于锂硫电池而言,理想的正极材料要有导电性强、机械强度好、拥有大量的活性位点吸附和催化多硫化物这些特性。为了实现这一目标,研究人员在正极引入了基体材料,如碳材料、聚合物材料、金属化合物和它们之间的复合材料。与碳材料和聚合物材料相比,以金属氧化物和硫化物为代表的金属化合物对多硫化物具有更高的结合能。高结合能的目的是为了在工作过程中促进可溶性的多硫化物转化来防止穿梭效应以达到更高容量的效果^[5]。金属氧化物虽然与多硫化物有出色的结合能力,但过强的结合能也能够破坏多硫化物^[6-7]。金属硫化物相对金属氧化物而言具有更适中的结合能,而且金属硫化物的电子电导率在室温下也要高于其氧化物(如 Co_9S_8 的室温电导率为 290 S/cm ,而 CoO 在室温下电导率几乎为 0)。基于上述优势,研究人员对金属硫化物及其复合材料的设计进行了广泛的研究。本文介绍了金属硫化物近年来在锂硫电池正极材料的应用,具体的分类与作用如图 2 所示。

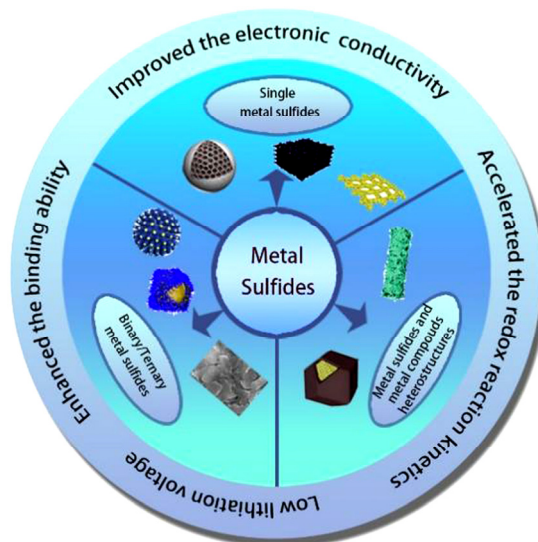


图 2 金属硫化物的分类与作用

Fig. 2 Categories and functions of metal sulfides

1 金属硫化物在锂硫电池正极材料应用的意义

金属硫化物是一种半导体化合物,在自然界中广泛存在,如趋向金属键性质的黄铁矿、黄铜矿,以及趋向共价键性质的闪锌矿等。金属硫化物纳米材料因其合适的带隙、能带位置、暴露的活性位点等特点,广泛应用在电催化和光催化等领域中^[8],同时,研究人员也利用金属硫化物来设计锂硫电池。与非极性的碳材料相比,金属硫化物不但更能增加硫正极的振实密度,而且比 Li^+/Li 电对更低的锂化电压可以避免与锂硫电池工作电压窗口重叠,从而减缓电池的容量衰减^[9]。以镍离子或钴离子以及由二者组成的金属硫化物在正极材料的应用中最为常见,如 Co_3S_4 、 Co_9S_8 、 Ni_3S_2 和 NiCo_2S_4 等。通过物理或化学方法调控金属硫化物的暴露表面和形貌,也是其应用在硫正极的一个优点,如空心结构、层状结构和多孔结构等。这既可以有效地束缚多硫化物,又可以减少单质硫被还原为 Li_2S 过程中引起的体积膨胀。

锂硫电池正极中的单质硫含量会直接影响到电极的比容量。一方面,随着硫的比容量增加,电池的能量密度也会随之增加。但实际情况是,随着单质硫含量的增加,硫的利用率变低,正极实际的

比容量也会降低。另一方面,当硫的面载量低于 2 mg/cm^2 时,即使单质硫含量达到 85% 时,电池的能量密度依旧很低^[10]。这也意味着想要获得优异性能的电池,不但要保证具有高单质硫含量和硫利用率,必须还要考虑如何提高硫的面载量。金属硫化物对含硫物质有很好的亲和性,对 LiPSs(多硫化物)有较高的结合能力,并且其高导电性使得将金属硫化物作为辅助材料加入到硫正极中,有利于提高硫的利用率和面载量,同时还可以保持良好的倍率性能和循环稳定性。

2 单金属硫化物在锂硫电池正极的应用

金属硫化物的电导率虽然很高,不过加入到硫正极中对单质硫导电性差的改善效果还是有限。为了使正极的硫更容易得电子被还原,进一步降低内阻并提高活性材料的利用率,金属硫化物一般会与碳材料复合作为电极材料。通常金属硫化物的负载方式有以下几种:独立合成金属硫化物后负载到碳基材料上;用模板法在碳基材料上原位形核生长金属硫化物或它的前驱体;先制备碳/金属复合材料后再进行硫化处理。碳材料的种类繁多,有些一维或二维的碳材料还可以进一步转化为三维碳材料,这也造就了各种各样的金属硫化物/碳复合电极材料。为了方便我们以原始的碳材料进行分类,介绍单金属硫化物与其复合在锂硫电池正极的应用。

2.1 零维碳材料/金属硫化物复合材料

零维碳材料最具代表性的就是多孔碳球结构材料。一方面,因为多孔碳球可以提供较大的比表

面积,从而提高电解质与电极的反应界面;另一方面,合适的孔径大小可实现对硫的物理限域^[11-12]。如宗云课题组^[13]设计了一种核壳结构的碳球,将硫限制在导电碳壳内,制备了一种蛋黄结构的硫碳复合材料。由于硫只占了部分内部空间,所以碳球可以有效地适应在充放电过程中的体积变化。类似地,将金属硫化物负载到碳球上作为硫基体材料也有很多的报道。JIN 等^[14]先用聚丙烯酸(PAA),氧化锌,异丙醇(IPA)制成具有网格结构的 PAA-Zn 纳米微球。在碱性条件下加入 Co^{2+} 水解进一步得到 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{PAA-Zn}$ 纳米微球,之后 700°C 碳化 4 h,此时, PAA 会被碳化成为碳框架, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 会转化为更小尺寸的 Co, Zn 的蒸发使得碳材料上布满了气孔。最后硫化得到分散性良好的 $\text{uCoS}_2@\text{MMC}$ (MMC: 微介孔碳材料, uCoS_2 : 极小 CoS_2 纳米晶体)纳米微球材料,如图 3 所示。得到的 $\text{S/uCoS}_2@\text{MMC}$ 阴极对 LiPSs 实现物理约束和化学催化的协同作用。由于嵌入 uCoS_2 的微介孔碳拥有高导电的表面,均匀的孔径与微介孔结构,能够实现对硫的均匀负载并物理锚固多硫化物。 $\text{S/uCoS}_2@\text{MMC}$ 阴极在 0.1C 下拥有 $1227 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高初始比容量。在 1C 、1000 次循环后保持 $606 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量,每个周期仅衰减 0.032%。此外,SHAO 等^[15]利用前人制备中空介孔碳球(MHCS)的方法^[16],进一步在碳球上包覆二硫化钼纳米片来作为正极材料,也具有非常高的初始比容量和良好的循环稳定性。

2.2 一维碳材料/金属硫化物复合材料

一维碳材料主要有碳纳米管(CNT)和碳纳米纤维(CNF)等。碳纳米管不但拥有高比表面积来锚定硫和多硫化物,而且可以提供连续的长程导电网络,

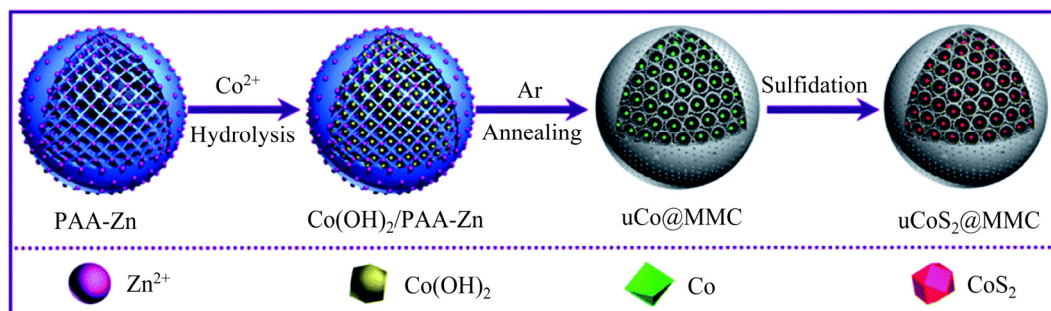


图 3 $\text{uCoS}_2@\text{MMC}$ 制备过程示意图^[14]

Fig. 3 Schematic illustration of fabrication process of $\text{uCoS}_2@\text{MMC}$ ^[14]

加快反应速率。除此之外, 中间的中空通道也提供了容纳硫的空间。2019 年 CAI 等^[17]报道了一种 CdS 量子点与碳纳米管复合的基体材料。通过可控的硫化镉量子点含量最后选出了与碳纳米管的最优配比, 最终得到了性能优异的复合结构, 有效改善了锂硫电池中硫的利用率低、循环性能差的问题。二硫化铼(ReS_2)因为具有独特的结构、各向异性和优异的电催化活性, 在析氢反应中通常用作高效的催化剂^[18-20], 最近 ReS_2 在锂硫电池正极中也得到了应用。MANTHIRAM 课题组^[21]首先利用水热法在经过酸处理的一维碳纳米管上原位生长了少层 1T' 相的二维 1T'- ReS_2 , 再用熔融扩散法^[22]将硫固定在 ReS_2 纳米片上制成了 $\text{ReS}_2@\text{CNT}$ 分层纳米结构。具体的制备过程和充放电过程的结构变化如图 4 所示。二维 1T'- ReS_2 不仅提供了足够的表面积来容纳活性硫, 而且由于其独特的特点确保了对 LiPSs 的转化。碳纳米管骨架还保证了电荷的快速转移。为了解决锂硫电池的实际应用的问题, 进一步把 $\text{ReS}_2@\text{CNT}$ 材料组装成软包电池, 结合电化学表征、理论计算和拉曼光谱的分析, 揭示了硫氧化还原过程中的电催化机理。

MoS_2 是一种典型的二维层状二硫化物。它与多硫化物的极性反应稳定, 锂离子在其表面扩散速度也很快, 所以被广泛用来制作硫基体材料^[23-24]。CNF 相比 CNT 而言, 由于缺少了可以使电解液和

离子传输的一维通道, 一般研究者们会将 CNF 做进一步处理来进行应用。CHAI 等^[25]利用氧化铁可以催化石墨碳形成的特点, 制备了石墨化的多孔碳纳米纤维(G-PCNFs)。考虑到 MoS_2 层状结构上暴露在表面的 S 原子能够对金属阳离子产生较强的吸附作用^[26-27], 以 G-PCNFs 为模板通过水热法生长了 MoS_2 最后成功制备了 $\text{S}/\text{MoS}_2@\text{G-PCNFs}$ 电极。在 0.1C 时的具有 1385 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量。在 1C、500 次长循环过程后, 容量保持在 594 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。除了 MoS_2 之外, Co_3S_4 也可以促进多硫化物转化并且具有很强的吸附作用^[28], 而且它的室温导电率高达 $3.3 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。ZHANG 等^[29]提出一种二维 Co_3S_4 纳米片包覆三维氮掺杂碳纳米纤维($\text{CNF}@\text{Co}_3\text{S}_4$)作为硫的基体材料。图 6 所示为 $\text{S}/\text{CNF}@\text{Co}_3\text{S}_4$ 的合成过程和 Li_2S_6 与 Co_3S_4 纳米片之间的相互作用的示意图。首先, 利用电纺丝法制备的 CNF 交织在一起形成了一种三维结构, 提供了物理屏障阻止 LiPSs 扩散; 其次, 用水热法在 CNF 表面生长的 Co_3S_4 进一步增强与 LiPSs 的相互作用, 暴露足够多的负活性位点使得 Li^+ 的分布均匀。得益于这种独特的结构, 硫面载量在 1.7 mg/cm^2 时, 在 1C、200 次循环后, 容量仍保持在 710 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 与初始容量几乎相等, 库伦效率高达 97.8%。提高硫的面载量至 6.8 mg/cm^2 , 在 0.1C、100 次循环后, 仍表现出 4.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的出色面容量。

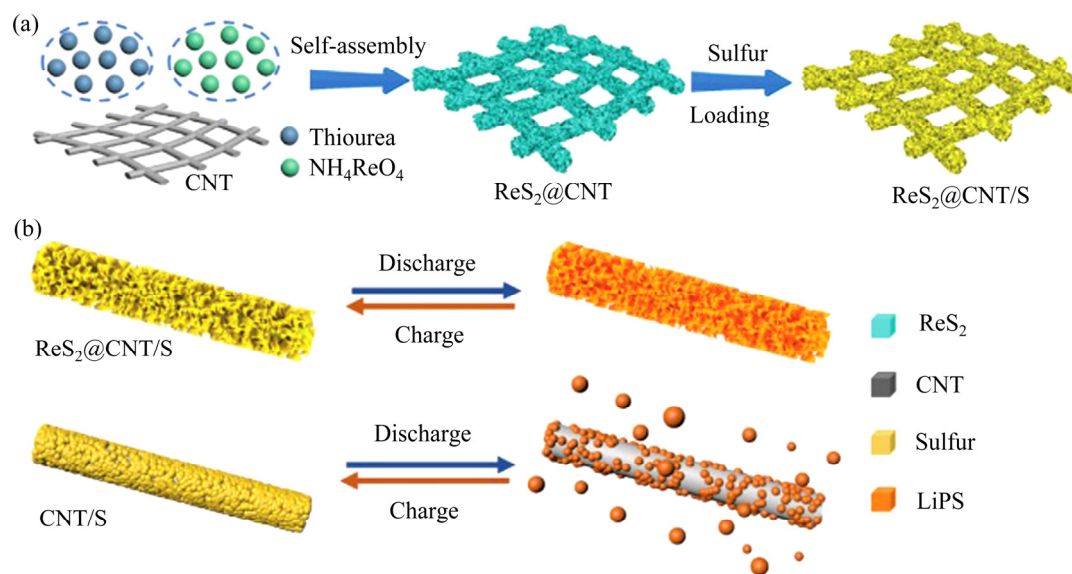


图 4 $\text{ReS}_2@\text{CNT}/\text{S}$ 纳米结构的合成和 $\text{ReS}_2@\text{CNT}/\text{S}$ 利用 CNT/S 的优势^[21]

Fig. 4 Synthesis of $\text{ReS}_2@\text{CNT}/\text{S}$ nanoarchitecture(a), $\text{ReS}_2@\text{CNT}/\text{S}$ takes advantage (to stabilize LiPS) of CNT/S (b)^[21]

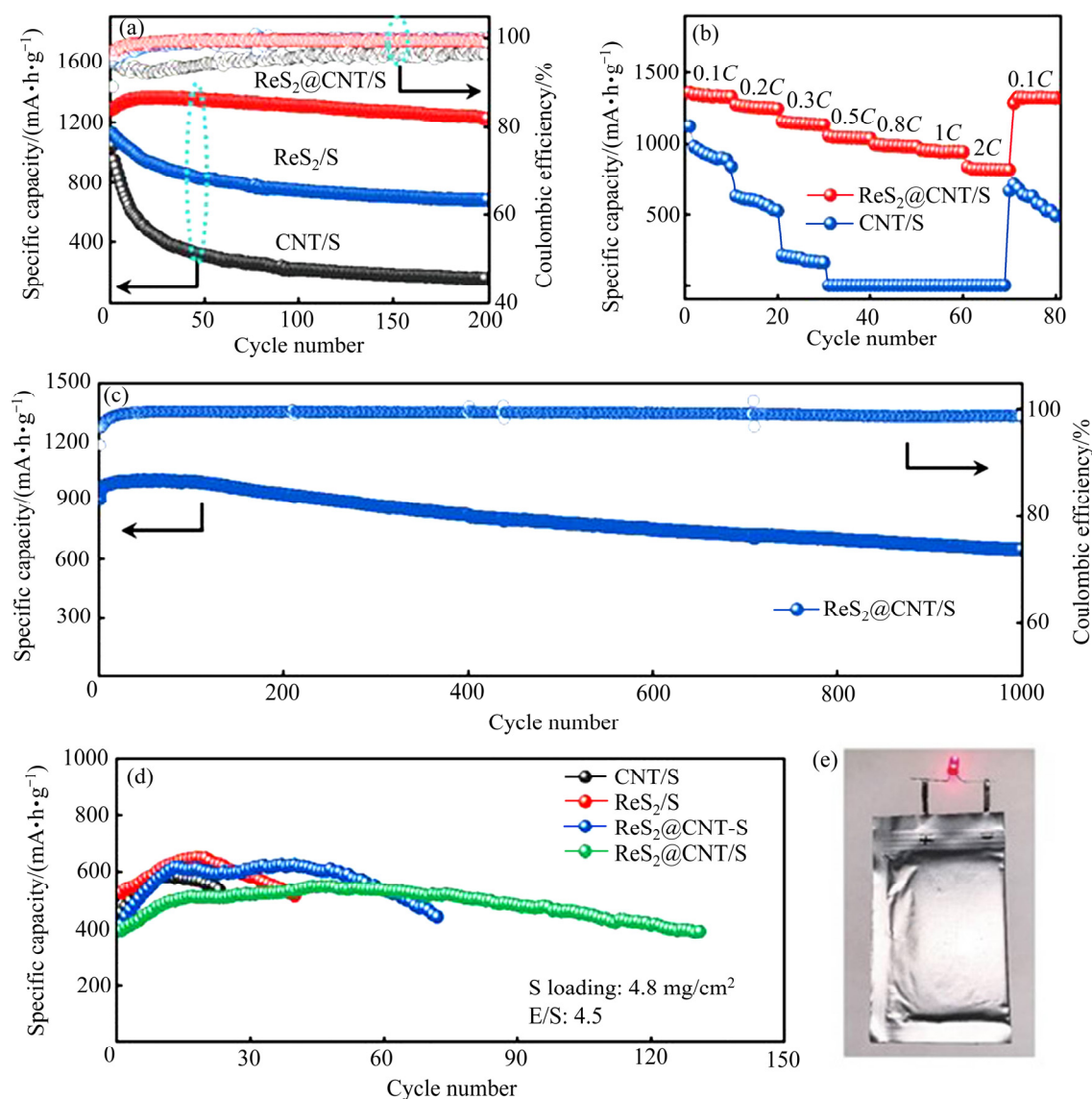


图5 在 0.1C、200 次循环后 CNT/S、ReS₂/S 和 ReS₂@CNT/S 电极的循环性能,不同循环倍率下 CNT/S 和 ReS₂@CNT/S 电极的倍率性能,以 ReS₂@CNT/S 为阴极的 Li-S 电池在 1C、循环 1000 次的长周期循环性能, CNT/S、ReS₂/S 和 ReS₂@CNT/S 电极组装的袋式电池在 0.2C 的循环性能以及 ReS₂@CNT/S 袋式电池点亮 LED 灯的照片^[21]

Fig. 5 Cycling stability of CNT/S, ReS₂/S and ReS₂@CNT/S electrodes at 0.1C rate for 200 cycles(a); Rate performance at various cycling rates with CNT/S and ReS₂@CNT/S electrodes(b); Long-term cycling performance of Li-S cells with ReS₂@CNT/S cathode at 1C rate for 1000 cycles(c); Cycling stability of CNT/S, ReS₂/S, and ReS₂@CNT/S electrodes in pouch cells at 0.2C rate(d); Photo of ReS₂@CNT/S pouch cell with lighting LED device(e)^[21]

2.3 二维碳材料/金属硫化物复合材料

石墨烯作为典型的二维结构碳材料在锂硫电池的开发中得到了大量的应用。它具有出色的导电性,高比表面积和良好的柔韧度的特性,可适用于锂硫电池正极材料。GUO 等^[30]用氧化石墨烯、硫代乙酰胺(NH_2CSNH_2)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备出 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{N}$, S 共掺杂的氧化石墨烯复合材料($\text{Ni}_3\text{S}_2/(\text{N}, \text{S})\text{-RGO}$),并最终灌硫处理得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/(\text{N}, \text{S})\text{-RGO/S}$

薄片作为电极材料,具体的合成工艺路线如图 7 所示。通过结构和成分表征证实了 Ni_3S_2 在 N/S 共掺杂的 RGO 模板上均匀生长以及对其具有强化学偶联作用。随着 Ni_3S_2 质量分数的增加,复合材料逐渐打褶并在 Ni_3S_2 质量分数为 41.6%时凝聚成一个类球结构。最终选择了质量分数约为 28.2%的 Ni_3S_2 制成复合材料,此时的高褶皱结构具有最大的比表面积($618 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($1.73 \text{ cm}^3/\text{g}$)。由于 N/S 的掺

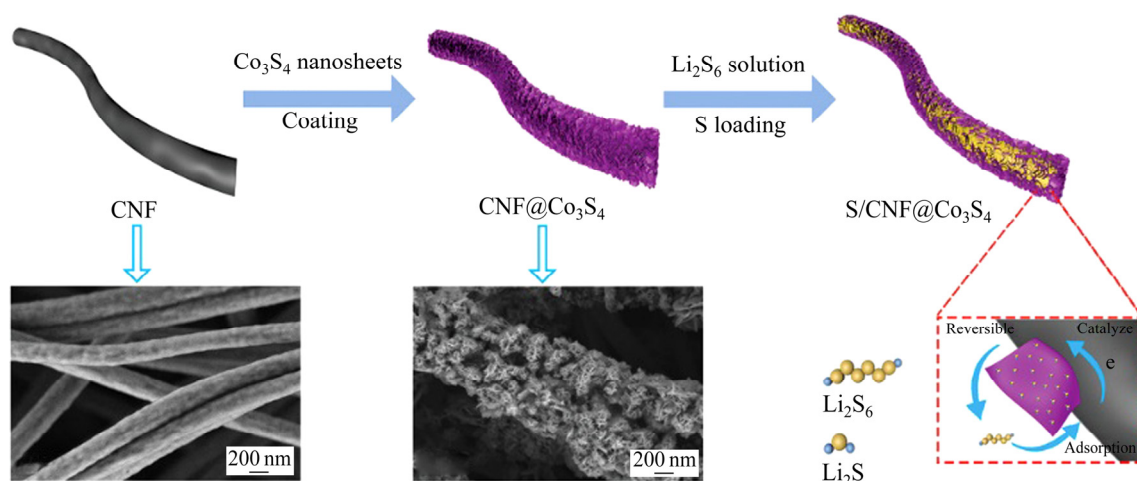


图 6 S/CNF@Co₃S₄ 的合成过程及 Li₂S₆ 与 Co₃S₄ 纳米片之间相互作用示意图^[29]

Fig. 6 Schematic illustration of process about synthesizing S/CNF@Co₃S₄ and interaction between Li₂S₆ and Co₃S₄ nanosheets^[29]

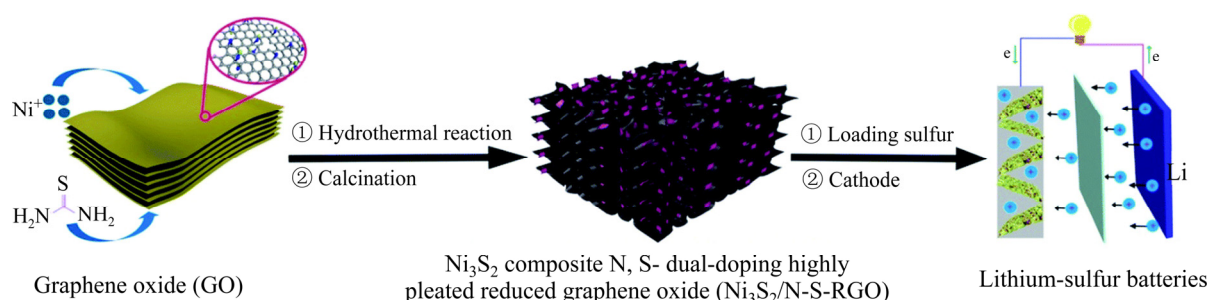


图 7 Ni₃S₂/(N, S)-RGO 以及 Ni₃S₂/(N, S)-RGO/S 工艺合成示意图^[30]

Fig. 7 Schematic illustration of synthetic route of Ni₃S₂/(N, S)-RGO and Ni₃S₂/(N,S)-RGO/S composites^[30]

杂和 Ni₃S₂ 使得硫的负载量达到 72%，面载量高达 5.8 mg/cm²，这使得锂硫电池的能量密度进一步增加。类似地，最近也有如 WS₂^[31]和 ZnS^[32]与石墨烯制成复合材料的报道。

除石墨烯之外，也有二维石墨相氮化碳(g-C₃N₄)这种类石墨结构在燃料电池和光催化等领域中得到了应用^[33-34]。MAJUMDER 等^[35]利用 g-C₃N₄ 上丰富的吡啶碳会提供大量多硫化物的吸附位点这一特性与 MoS₂ 的高极性和高导电性相结合，制备出了 MoS₂/g-C₃N₄ 异质结构；由其组装成的电池在 8C、400 次循环后还剩余 430 mA·h/g 的比容量；即使在 4.3 mg/cm² 的高硫负载下，在 0.5C、500 次循环中每次仅衰减 0.070%，具有很好的容量保持率，如图 8 所示。

最近，表面缺陷工程在锂硫电池中的应用也得到了发展，表面缺陷可以改变基体材料的电子结

构，有利于多硫化物的吸附和转化^[36-37]。LI 等^[38]设计了一种分布在氮掺杂石墨烯表面的 Co₉S_{8-x} 复合材料。其中，硫代乙酰胺(TAA)和硝酸钴分别作为硫源和钴源。利用水热法使 TAA 水解释放的 S²⁻与钴离子产生 Co₉S₈，与此同时还引入了聚乙二醇(PEG)来延迟 TAA 的水解过程以获得细小分散的 Co₉S₈ 颗粒。之后，通入 5% H₂/Ar 进行退火产生，在此过程中由于氢还原 Co₉S₈ 产生表面缺陷衍生出了 Co₉S_{8-x}。最终的 S/Co₉S_{8-x}/N-G 阴极材料在高硫面载量(14.6 mg/cm²)的情况下提供了高面容量(12.9 mA·h/cm²)，并且在 1C、1 000 次循环中每次仅衰减 0.035%，具有长期循环稳定性。

2.4 三维碳材料/金属硫化物复合材料和无碳金属硫化物(MOFs)基体材料

三维碳材料的代表——多孔碳，由于其独特的

孔径分布和导电性强的特点,在锂硫电池的正极材料中应用的最为广泛。许多三维的多孔碳是由零维、一维或二维碳材料衍生出来的,前面已经有相关的例子,在此不再赘述。目前,金属有机框架(MOFs)材料因其多孔性,高比表面积、结构多样性以及出色的吸附-分离能力在环境保护领域如金属回收^[39]和废水处理^[40]等有着良好的发展前景。因为上述优点也可以克服锂硫电池目前存在的问题而成为了研究热点之一。一般金属硫化物和 MOFs 材料应用之间在锂硫电池上有两种方式:一种是先通过 MOFs 衍生的碳材料,再让金属硫化物负载到衍生的碳材料上。如 ZHANG 等^[41]在 ZIF-67 金属有机骨架材料上衍生出碳纳米棒,再将 MoS_2 负载到上面;还有一种方法是 MOFs 直接衍生出金属硫化物。LONG 等^[42]提出了由 CuBDC 金属有机骨架材

料衍生出的多层多孔 CuS 骨架,如图 9 所示。这种结构不仅可以适应充放电过程的体积变化,通过密度泛函理论(DFT)计算得出对多硫化物的吸附能力也很强。

3 二元及三元金属硫化物在锂硫电池正极中的应用

研究表明在锂硫电池工作时,通过单金属的活性位点使液相的多硫化物明显加速还原为固相硫,加速电化学反应一定程度上也减少了多硫化物从正极迁移的可能性^[43-45]。然而,由于硫和多种多硫化物的分子结构不同,单个活性位点的催化功能可能不会对这些多硫化物有同等的贡献^[46-48]。由于多元金属硫化物含有多种活性位点,可能会同时增强

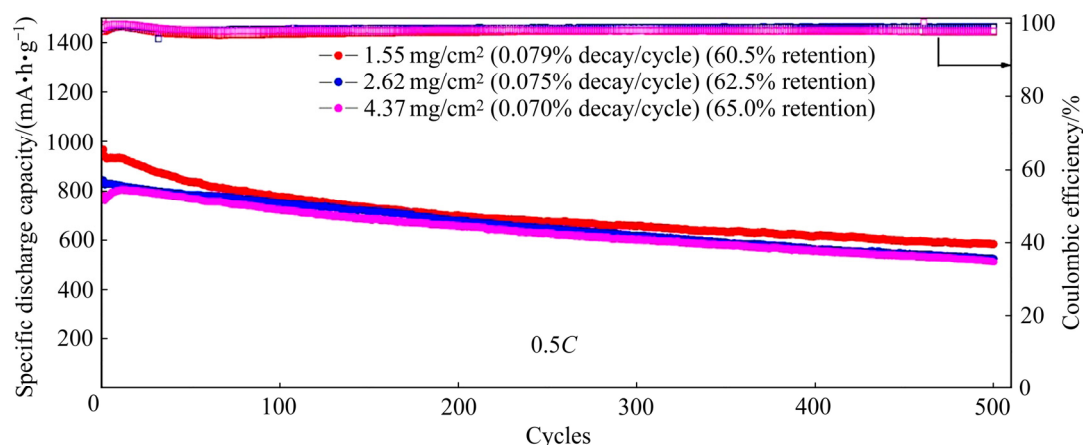


图 8 0.5C 不同硫负载下 $\text{S}/\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的循环性能^[35]

Fig. 8 Cycling performance of $\text{MoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{S}$ at 0.5C with different sulfur loadings^[35]

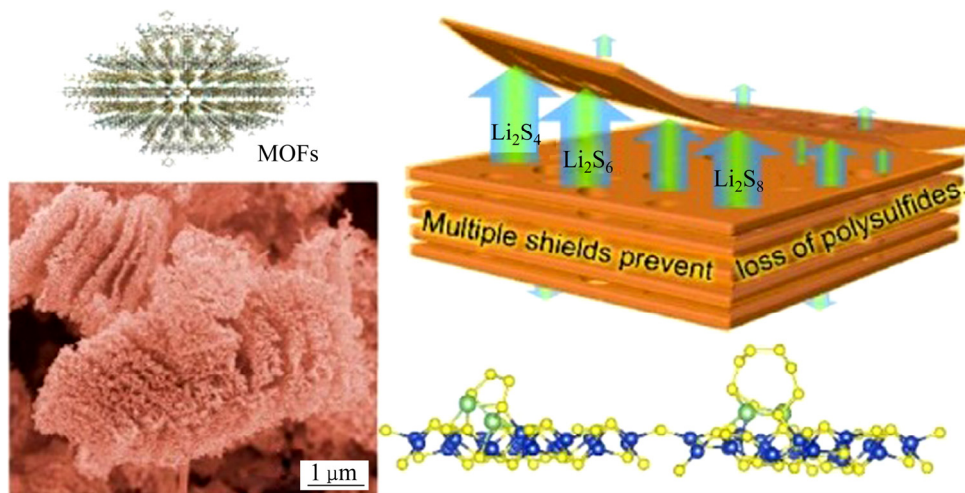


图 9 CuS/S 复合材料^[42]

Fig. 9 CuS/S composites^[42]

Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 等不同分子结构的多硫化物氧化还原反应。

3.1 NiCo_2S_4 及 ZnIn_2S_4 二元金属硫化物

与单金属化合物相比, 二元过渡金属化合物可通过调控金属 d 带来降低势垒以增强电催化活性从而加速电化学转化^[49-50]。此外, 一般二元金属硫化物比二元金属氧化物的电导率高得多。例如之前有报道 NiCo_2S_4 的电导率是 NiCo_2O_4 的 100 倍^[51-52]。LI 等^[53]首先用水热法制备了 Ni@Co 针状微球作为前驱体, 再用一次水热法成功制备出了空心开孔的 NiCo_2S_4 颗粒。 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{S}$ 复合材料的合成示意图如图 10 所示。这种空心结构可以为活性硫与电解质之间的相互作用提供通道, 其内部区域还可以物理约束硫和多硫化物, 增加了活性位点和结构稳定性。 NiCo_2S_4 由于其导电率高加速了电子迁移率, 并催化了多硫化物转化的过程; 对多硫化物的化学吸附作用也有有效的缓解了穿梭效应。基于上述优点, 该电极在 0.2C 下具有 1387 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的初始容量, 在 2C、500 次循环后保持在 543 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

近来 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4(\text{ZIS})$ 作为一种优秀的光催化材料引起了人们的广泛关注。之前在锌-空气电池的报道中, In 元素的引入能促进电池中可逆氧电极的反应^[54]。约 2.4 eV 的带隙和良好的化学耐久性使 ZIS 成为电催化剂良好的选择。ZHANG 等^[55]设计了一种由 ZIF-8 衍生的 ZnIn_2S_4 纳米片@C 纳米笼@S($\text{ZnIn}_2\text{S}_4@\text{C}@\text{S}$, 简称为 ZISCS)材料作为电极。

ZISCS 的合成工艺示意图如图 11 所示。这种材料具有多种优势: 首先, $\text{ZIS}@\text{C}$ (简称为 ZISC)能够负载高含量的硫, 并将其限制在空腔内确保了高初始容量。第二, 根据 DFT 计算分布在碳笼内外表面的 ZIS 通过化学吸附将 LiPSs 固定在内外表面, 确保了硫的利用率。同时, ZIS 良好的催化转化性能促进硫电极的循环稳定性。第三, 由于碳笼上电子的有效转移, 加速了多硫化物的氧化还原反应, 提高了电池速率性能。其丰富的孔隙给电解质和锂离子提供了快速的传输通道, 使硫在内部发生充分的反应。之后的性能测试中, 在 1.5 mg/cm^2 的硫面载量循环 500 次后, 2C 和 5C 分别有 734 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (占初始容量的 75.7%, 每次循环衰减 0.015%)和 504 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (占初始容量的 68.5%, 每次循环衰减 0.029%)的比容量。在硫负载量为 5 mg/cm^2 时, 在 5C、500 次循环后保持初始容量的 65.6%, 每次循环仅衰减 0.43%, 库伦效率高达 99.8%。

3.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 三元金属硫化物

开发三元金属硫化物作为应用在锂硫电池的电极要比单元金属硫化物困难的多, 这需要在设计时能够精确的控制元素组成以及物质状态, 避免同时生成不同的单金属硫化物。ZHA 等^[56]用一步热解合成方法制备了暴露(002)面的 Cu、Zn、Sn 基多金属硫化物纳米片($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: CZSS)。首先将乙酰丙酮铜、乙酰丙酮锌和五水氯化锡放入装有 1-十二烷基硫醇的三颈烧瓶中, 在磁性搅拌和氩气保护下,

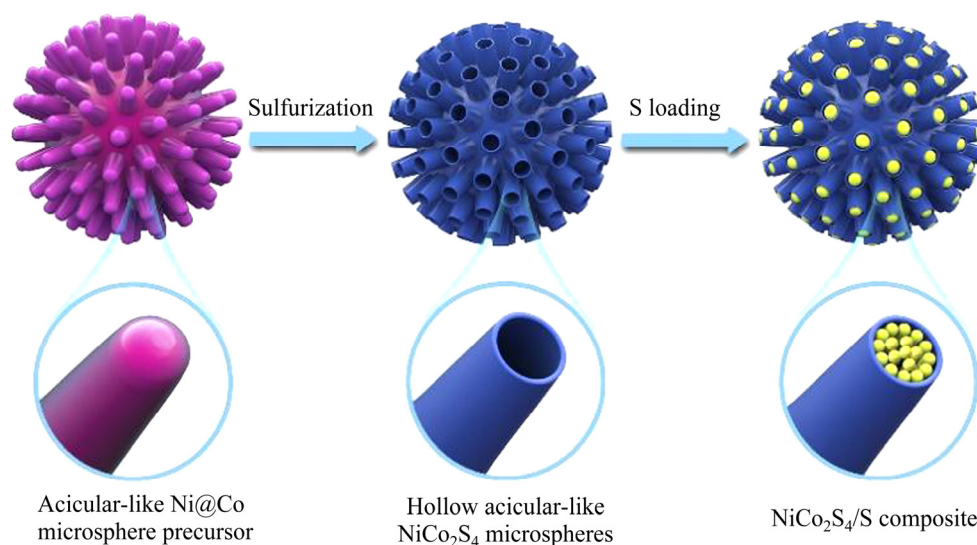


图 10 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{S}$ 复合材料的合成示意图^[53]

Fig. 10 Schematic illustration of synthetic processes of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{S}$ composite^[53]

升温至 110~120 °C 保持 30~35 min 以排出水和氧气。然后升至 200~220 °C 保持 10~15 min。最后升至 250~260 °C 保持 25~30 min, 冷却后洗涤干燥即可得到 CZSS 纳米片。具体材料的分析与表征如图 12 所示。在后续的电化学分析和 XPS 分析可知, 高表面密度下暴露的(002)面产生了具有纤锌矿相的二维结构。CZSS 可以降低电荷转移电阻, Cu、Zn、Sn 多种活性位点协同催化多硫化物的转换过

程。该电池在 1.0 mg/cm² 的硫负载下有 1 200 mA·h/g 的初始容量。在 0.5 mA/cm² 的电流密度、1000 次循环后保持 580 mA·h/g。在高硫负载(2.0 mg/cm²)、高电流密度(0.8 mA/cm²)的条件下, 循环 500 次后保持 480 mA·h/g 的比容量。虽然现在已经有很多多元金属硫化物应用在正极材料中的报道, 但是通过对比可以发现, 其倍率性能和循环稳定性还是要比一些单金属硫化物的低。

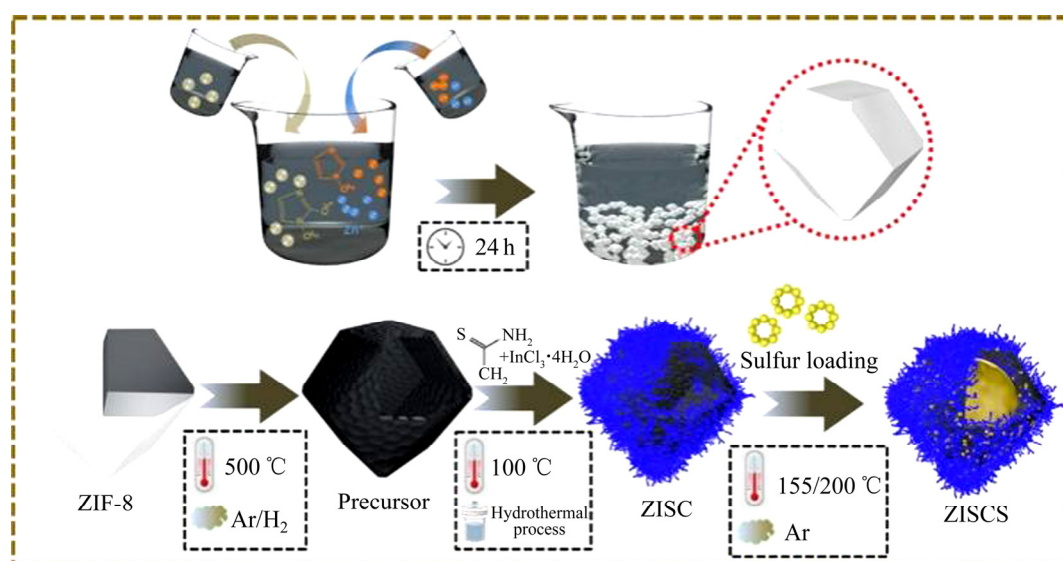


图 11 ZISCS 复合材料的合成工艺示意图^[55]

Fig. 11 Schematic of synthetic process of ZISCS composite^[55]

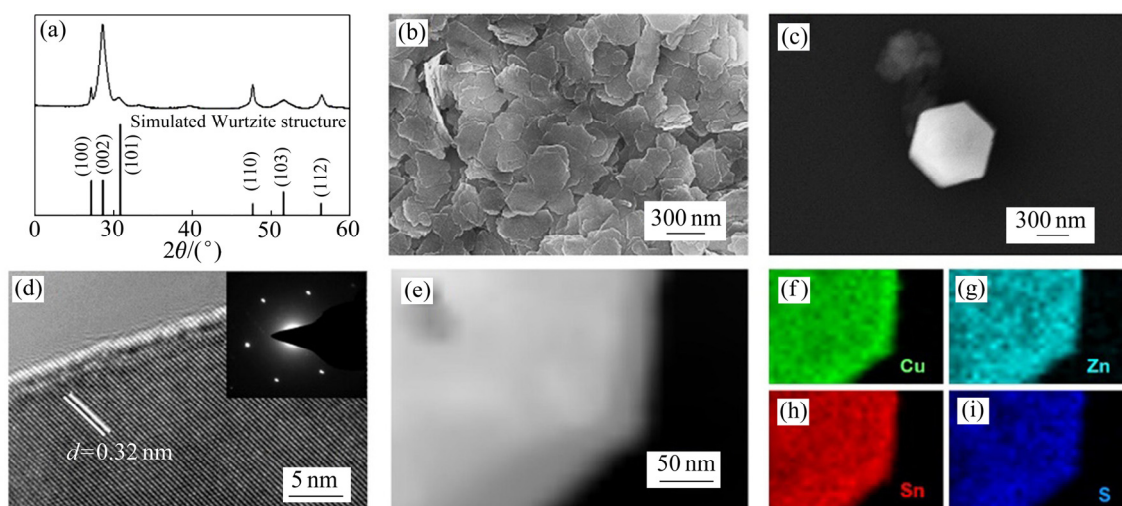


图 12 CZSS 纳米片和模拟的纤锌矿结构 XRD 图谱、CZSS 纳米片的 SEM 图像、HRTEM 图像、HAADF 图像和 Cu、Zn、Sn、S 的元素映射图^[56]

Fig. 12 XRD patterns of CZSS nanosheets and simulated wurtzite crystals(a), SEM images((b), (c)), HRTEM image(d), HAADF image(e) and corresponding Cu, Zn, Sn and S elemental mapping((f), (g), (h), (i)) of CZSS nanosheets(The inset in (d) shows the SAED image of CZSS nanosheets)^[56]

4 金属硫化物与其他化合物形成异质结构在锂硫电池中的应用

4.1 金属硫化物-金属氮化物异质结构

金属氮化物具有很高的导电性, 因此在正极中应用金属氮化物可以改善锂硫电池的导电能力。WANG 等^[57]先通过水热法在掺氮的碳纳米管(NCNT)阵列上垂直生长 MoS_2 纳米片, 然后用原位氮化法制备出了 MoS_2 - MoN 异质结构纳米片用作三维独立的正极(见图 13)。MoN 相对于 MoS_2 而言具有更高的电导率 (MoN 的电导率高达 $4.55 \times 10^6 \text{ S/m}$), 成键轨道杂化和界面缺陷/应变的演化也会导致 Mo 原子对多硫化物的吸附有更强的作用^[58]。MoN 提供耦合电子来加速多硫化物的氧化还原反应, MoS_2 的二维层状结构可以为 Li^+ 提供快速的传输路径。二者通过各自的优势协同促进了多硫化物“吸附-扩散-催化转化”的过程, 有效地防止了多硫化物的穿梭效应。设计的阴极在 1C、1000 次循环后衰减率仅为 0.039%, 并拥有 6C 的高倍率能力。

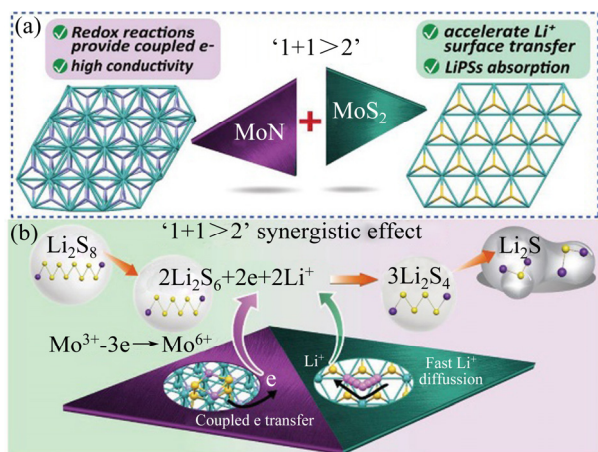


图 13 MoS_2 - MoN 异质结构每部分的结构特征以及 MoS_2 - MoN 基体在充放电过程中对 LiPSs 协同催化转换的示意图^[57]

Fig. 13 Structural features of each part of heterostructure MoS_2 - MoN host(a) and schematic illustration of synergistic catalytic conversion of LiPSs by MoS_2 - MoN host during charge/discharge processes(b)^[57]

4.2 金属硫化物-金属硫化物异质结构

LI 等^[59]设计了一种被包覆在 N 掺杂的碳纳米笼中的 ZnS - FeS 异质结构材料来作为锂硫电池的阴

极(ZnS - FeS/NC)。n 型半导体(ZnS)和 p 型半导体(FeS)之间的异质界面既促进了电子和离子的转移, 又有效促进多硫化物与 Li_2S 的可逆转化过程, 从而提高电池的倍率能力。首先通过共沉淀法制备出 $\text{Fe}/\text{ZIF-8}$ 多面体作为前驱体, 然后用丹宁酸(TA)进行刻蚀。由于 TA 分子可以附着在 $\text{Fe}/\text{ZIF-8}$ 多面体的表面, 自由的 H^+ 可以穿透多面体^[60-61], 所以形成了与之前晶体结构相同的 $\text{TA-Fe}/\text{Zn-ZIF}$ 纳米笼。最后的硫化过程中, 在 $\text{Fe}/\text{ZIF-8}$ 菱形表面上的单宁酸分子和有机配体转换为高导电的碳。同时乙酰乙酸铁和 Zn 分别原位转换成了 FeS 和 ZnS 纳米片。 $\text{S@ZnS-FeS}/\text{NC}$ 的制备过程见图 14。动力学分析和理论计算验证了其中丰富的异质结可以促进电子和离子的转移, 加强与多硫化物的结合, 促进多硫化物氧化还原反应动力学。 $\text{ZnS-FeS}/\text{NC}$ 在 4C 下表现出了 $718 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高倍率性能。在 0.2C 的电流密度和 3.34 mg/cm^2 的高硫负载下, $\text{S@ZnS-FeS}/\text{NC}$ 复合电极在循环 200 次后显示出 $3.57 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 的面容量, 且每个周期仅衰减 0.16%。

4.3 金属硫化物-金属氧化物异质结构

过渡金属氧化物纳米颗粒(NPs)可以被硫化为片状过渡金属硫化物, 通过控制硫化程度以控制其结构, 在金属氧化物-硫化物异质结构的制备方面展现出巨大的潜力^[62-65]。此外, 二维过渡金属二硫化物纳米片(NSs)具有较大的表面积、良好的导电性和催化活性, 可促进 LiPSs 转化和 Li_2S 沉积^[66]。ZHANG 等^[67]设计了一种由 WO_3 原位硫化制成的 WS_2 - WO_3 异质结构。相比 WO_3 而言增加了比表面积, 从而带来了更多的活性位点, 并保证了 WS_2 和 WO_3 之间电子的平稳转移。当调控硫化程度使 WS_2 与 WO_3 的质量比为 1:3 时, 对多硫化物的锚固和催化效果更好, 有效地加速了 LiPSs 的转换, 从而提高硫的利用率。以质量分数为 5% 的 WS_2 - WO_3 异质结构作为阴极的添加剂具有优异的速率性能和良好的循环稳定性。在 0.5C、500 次循环中每次仅衰减 0.06%, 在 3C 下拥有 $864 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的高倍率性能。

4.4 金属硫化物-层状双氢氧化物异质结构

层状双氢氧化物(LDHs)拥有丰富的亲水性羟

基,与多硫化物有很强的结合能力,足够多的活性位点也促进了多硫化物转换的氧化还原动力学,是一种有望能够应用在锂硫电池上的催化剂^[68-69]。但是由于其导电性差会导致硫的利用率降低和循环稳定性降低,不能直接应用在锂硫电池上^[70-71]。CHEN 等^[72]利用 ZIF-67 金属有机骨架材料作为前驱体,制备出了中空纳米笼 NiCo-LDH/Co₉S₈ 异质结构作为锂硫电池的阴极。加入 Co²⁺可以优化对 ZIF 模板的刻蚀,控制 NiCo-LDH 的形核长大。硫化后并没有改变中空纳米笼形态,得到的 Co₉S₈ 紧密地嵌入在 NiCo-LDH 壳中。高导电 Co₉S₈ 的均匀分布实现了电子和离子的高速输运。在超长的循环周期中, NiCo-LDH 外壳可以有效防止 Co₉S₈ 的团聚和浸出^[73]。高硫负载的 S@H-LDH/Co₉S₈ 在 0.1C 下的初始放电容量为 1 339.1 mA·h/g。在 1C、1 500 次循环中平均每此循环仅衰减 0.047%, 库伦

效率在 98%以上,如图 15 所示,具有良好的循环稳定性和倍率性能。

表 1 分别以上述的三个分类,列举了金属硫化物应用在锂硫电池工作中的性能。

5 总结

目前,金属硫化物的引入在锂硫电池正极材料构建方面受到了研究人员的青睐。本综述中系统分析了近年来金属硫化物在锂硫电池正极的应用。首先,以碳材料分类的形式详细的介绍了单金属硫化物与其复合成为基体材料。碳材料虽然可以通过一定的物理作用来限制多硫化物的穿梭,但是因为非极性的特点导致与多硫化物的相互作用很弱,往往达不到理想的性能。而金属硫化物可以提供丰富的活性位点来化学吸附多硫化物,有些例子还证实了

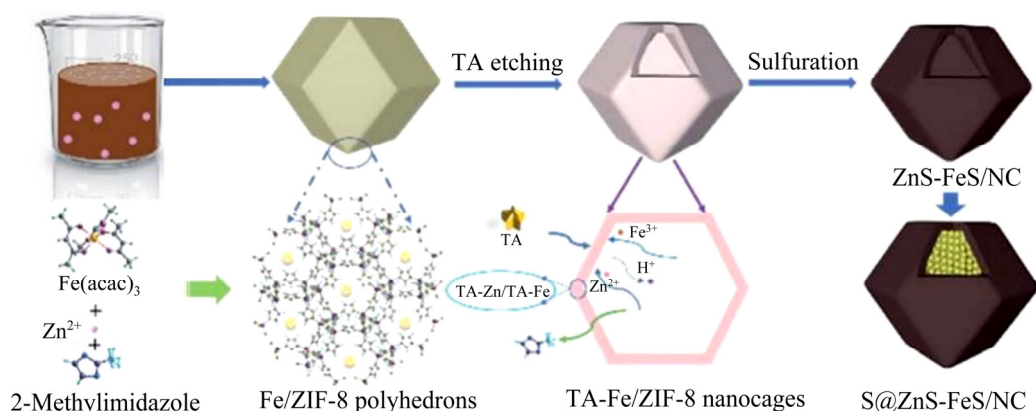


图 14 S@ZnS-FeS/NC 电极的制备过程流程图^[59]

Fig. 14 Representative illustration of preparation processes of S@ZnS-FeS/NC electrodes^[59]

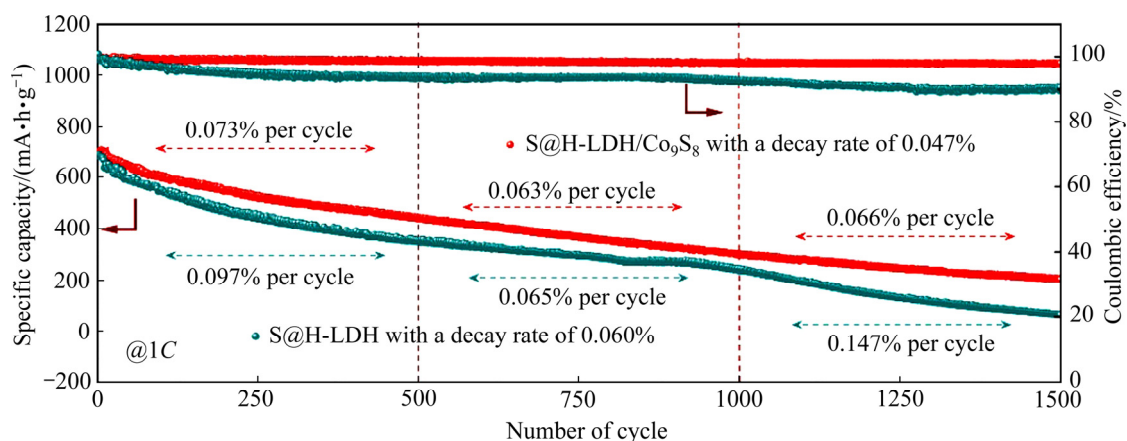


图 15 S@H-LDH 和 S@H-LDH/Co₉S₈ 在 1C 下的长期循环性能^[72]

Fig. 15 Long cyclic performance of S@H-LDH and S@H-LDH/Co₉S₈ at 1C^[72]

表 1 金属硫化物应用正极中的性能总结

Table 1 Summary of performance of metal sulfides for cathode

Category	Material structure	Rate performance	Cycle number	Reversible capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Decay rate per cycle/%	Sulfur loading mass/ (mg·cm ⁻²)	Ref.
Single metal sulfides	uCoS ₂ @MMC	1C	1000	606	0.032	1	[14]
	MHCS@MoS ₂	1C	500	735.7	0.05	1.5	[15]
	CNT/CdS-QDs	0.5C	150	820.6	0.179	2-2.2	[17]
	ReS ₂ @CNT	0.1C	200	1213	0.07	6.5	[21]
	MoS ₂ @G-PCNFs	1C	500	594	0.05	1	[25]
	CNF@Co ₃ S ₄	1C	200	710	0	1.7	[29]
	Ni ₃ S ₂ /(N, S)-RGO	3C	1000	732.1	0.023	1-1.5	[30]
	WSG	1C	250	646	0.067	0.8	[31]
	ZnS/rGO	1C	200	698	—	1	[32]
	MoS ₂ /g-C ₃ N ₄	8C	400	430	0.028	—	[35]
	Co ₉ S _{8-x} /N-G	1C	1000	661.9	0.035	1.3-1.5	[38]
	MoS ₂ @CZIF67	1C	400	569.6	0.17	1.5	[41]
Binary/ternary metal sulfides	3D CuS	0.1C	200	750	0.16	2.46	[42]
	NiCo ₂ S ₄	2C	500	543	0.06	1.5	[53]
	ZnIn ₂ S ₄ @C	2C	500	734	0.015	1.5	[55]
		5C	500	504	0.029	1.5	
Metal sulfides and other compounds heterostructures	CZSS	0.3C	1000	580	—	1	[56]
	MoS ₂ -MoN	1C	1000	520	0.039	1.2	[57]
		2C	1000	459	0.041	1.2	
	ZnS-FeS/NC	0.2C	200	822	0.16	3.34	[59]
	WS ₂ -WO ₃	0.5C	500	573.7	0.06	—	[67]
	LDH/Co ₉ S ₈	0.5C	300	—	0.067	3	[72]

金属硫化物对多硫化物转化具有催化作用，加速其转化的氧化还原动力学。因此，将金属硫化物与碳材料复合被视为提高电池性能的策略之一。此外，由于锂硫电池在工作过程中产生的一系列多硫化物以及硫单质的分子结构各不相同，单金属硫化物提供的活性位点及其催化能力对它们的作用可能也会不尽相同，由此介绍了二元及三元金属硫化物，多种金属提供的活性位点改善了电子迁移率从而加速了多硫化物的氧化还原反应。最后还介绍了金属硫化物与其他化合物形成异质结构作为正极材料的应用。一般异质结构的两种金属化合物在工作过程中对克服锂硫电池缺点的贡献不同，二者的协同作用可以带来 1+1>2 的效果。虽然各种不同金属硫化物已经广泛的应用到锂硫电池中，但仅用

金属硫化物作为辅助材料与单质硫混合还不能有效解决硫固有的低导电率的问题，必须还要引入金属或碳材料制成金属硫化物复合材料来提高硫的利用率。

REFERENCES

[1] PONNADA S, KIAI M S, GORLE D B, et al. Insight into lithium-sulfur batteries with novel modified separators: recent progress and perspectives[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(14): 11089–11117.

[2] 陈人杰. 多电子高比能锂硫二次电池[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 20–23.

CHEN Ren-jie. High specific energy lithium sulfur

- secondary battery based on multi-electron reaction theory[M]. Beijing: Science Press, 2020: 20–23.
- [3] 陈跃辉, 杨绍斌, 李思南, 等. 第一性原理在锂硫电池正极材料中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11): 2313–2326.
- CHEN Yue-hui, YANG Shao-bin, LI Si-nan, et al. Applications of first-principles in cathode material of lithium-sulfide batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(11): 2313–2326.
- [4] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19–29.
- [5] LIU Dong-hai, ZHANG Chen, ZHOU Guang-min, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect[J]. Advanced Science, 2018, 5(1): 1700270.
- [6] ZHANG Qian-fan, WANG Ya-peng, SEH Z W, et al. Understanding the anchoring effect of two-dimensional layered materials for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3780–3786.
- [7] LI Xiao-na, LU Yue, HOU Zhi-guo, et al. SnS₂-compared to SnO₂-stabilized S/C composites toward high-performance lithium sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(30): 19550–19557.
- [8] CHANDRASEKARAN S, YAO Lei, DENG Li-bo, et al. Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photo-electrochemical water splitting and beyond[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(15): 4178–4280.
- [9] ZHANG S S, TRAN D T. Pyrite FeS₂ as an efficient adsorbent of lithium polysulphide for improved lithium-sulphur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(12): 4371–4374.
- [10] XUE Wei-jiang, MIAO Li-xiao, QIE Long, et al. Gravimetric and volumetric energy densities of lithium-sulfur batteries[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2017, 6(1): 92–99.
- [11] 宋 娅, 龙家英, 庞驰, 等. 多级孔碳在锂硫电池正极中的研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 41–48.
- SONG Ya, LONG Jia-ying, PANG Chi, et al. Research progress of hierarchically porous carbon in the cathode of lithium-sulfur batteries[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 41–48.
- [12] 张晓华, 甘欣雨, 刘宝胜, 等. 界面自组装构筑空心多孔石墨化炭球及其电化学性能(英文)[J]. 新型炭材料, 2021, 36(3): 594–605.
- ZHANG Xiao-hua, GAN Xin-yu, LIU Bao-sheng, et al. An interfacial self-assembly strategy to fabricate graphitic hollow porous carbon spheres for supercapacitor electrodes[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(3): 594–605.
- [13] DING N, LUM Y W, CHEN S F, et al. Sulfur-carbon yolk-shell particle based 3D interconnected nanostructures as cathodes for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(5): 1853–1857.
- [14] JIN Zhan-shuang, ZHAO Ming, LIN Tian-ning, et al. Rational Design of well-dispersed ultrafine CoS₂ nanocrystals in micro-mesoporous carbon spheres with synergistic effect for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(21): 10885–10890.
- [15] SHAO Qin-jun, LU Peng-fei, XU Lei, et al. Rational design of MoS₂ nanosheets decorated on mesoporous hollow carbon spheres as a dual-functional accelerator in sulfur cathode for advanced pouch-type Li-S batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 51: 262–271.
- [16] ZHANG Hong-wei, NOONAN O, HUANG Xiao-dan, et al. Surfactant-free assembly of mesoporous carbon hollow spheres with large tunable pore sizes[J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 4579–4586.
- [17] CAI Dong, WANG Li-li, LI La, et al. Self-assembled CdS quantum dots in carbon nanotubes: induced polysulfide trapping and redox kinetics enhancement for improved lithium-sulfur battery performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(2): 806–815.
- [18] RAHMAN M, DAVEY K, QIAO Shi-zhang. Advent of 2D rhenium disulfide (ReS₂): Fundamentals to applications[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(10): 1606129.
- [19] LIU Sheng, LIU Yan, Lei Wan-wan, et al. Few-layered ReS₂ nanosheets vertically aligned on reduced graphene oxide for superior lithium and sodium storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(41): 20267–20276.
- [20] LIU Hua-xiong, CHEN Biao, QIN Hong-ye, et al. ReS₂ nanosheets anchored on rGO as an efficient polysulfides immobilizer and electrocatalyst for Li-S batteries[J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144586.
- [21] HE J R, BHARGAVA A, ASL H Y, et al. 1T'-ReS₂ Nanosheets in situ grown on carbon nanotubes as a highly

- efficient polysulfide electrocatalyst for stable Li-S batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(23): 2001017.
- [22] YU Bo, CHEN Yuan-fu, WANG Ze-gao, et al. 1T-MoS₂ nanotubes wrapped with N-doped graphene as highly-efficient absorbent and electrocatalyst for Li-S batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 447: 227364.
- [23] HE J R, HARTMANN G, LEE M, et al. Freestanding 1T MoS₂/graphene heterostructures as a highly efficient electrocatalyst for lithium polysulfides in Li-S batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12(1): 344–350.
- [24] PAN Yue-lei, GONG Lun-lun, CHENG Xu-dong, et al. Layer-spacing-enlarged MoS₂ superstructural nanotubes with further enhanced catalysis and immobilization for Li-S batteries[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(5): 5917–5925.
- [25] CHAI Chao-shuai, TAN Hua, FAN Xiao-yan, et al. MoS₂ nanosheets/graphitized porous carbon nanofiber composite: A dual-functional host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 820: 153144.
- [26] WANG Hao-tian, ZHANG Qian-fan, YAO Hong-bin, et al. High electrochemical selectivity of edge versus terrace sites in two-dimensional layered MoS₂ materials[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 7138–7144.
- [27] 孙墨杰, 艾玉鑫, 王世杰, 等. MoS₂-PAN 吸附膜对铜离子的吸附性能影响规律[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(8): 2497–2505.
- SUN Mo-jie, AI Yu-xin, WANG Shi-jie, et al. Influence of MoS₂-PAN adsorption membrane on adsorption properties of Cu²⁺[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(8): 2497–2505.
- [28] ZHANG Hui, ZOU Ming-chu, ZHAO Wen-qi, et al. Highly dispersed catalytic Co₃S₄ among a hierarchical carbon nanostructure for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4): 3982–3991.
- [29] ZHANG X Z, SHANG C Q, AKINOGLU E M, et al. Constructing Co₃S₄ nanosheets coating N-doped carbon nanofibers as freestanding sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(22): 2002037.
- [30] GUO Da-ying, ZHANG Zi-he, XI Bin, et al. Ni₃S₂ anchored to N/S co-doped reduced graphene oxide with highly pleated structure as a sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(7): 3834–3844.
- [31] XIAO Shu-Jie, ZHANG Jun, DENG Ya-qian, et al. Graphene-templated growth of WS₂ nanoclusters for catalytic conversion of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(5): 4923–4930.
- [32] PENG Hu, ZHANG Ying-gan, CHEN Yan-li, et al. Reducing polarization of lithium-sulfur batteries via ZnS/reduced graphene oxide accelerated lithium polysulfide conversion[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100519.
- [33] 栾邹杰, 周利, 高学强, 等. 质子交换膜燃料电池用 g-C₃N₄/Nafion 复合膜的制备与性能[J]. *电源技术*, 2020, 44(6): 844–848.
- LUAN Zou-jie, ZHOU Li, GAO Xue-qiang, et al. Preparation and performance of g-C₃N₄/Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cell[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(6): 844–848.
- [34] LIAO Guang-fu, GONG Yan, ZHANG Li, et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: The “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2080–2147.
- [35] MAJUMDER S, SHAO Min-hua, DENG Yuan-fu, et al. Ultrathin sheets of MoS₂/g-C₃N₄ composite as a good hosting material of sulfur for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 431: 93–104.
- [36] SUN Xian-shun, LUO Xiao, ZHANG Xiao-dong, et al. Enhanced superoxide generation on defective surfaces for selective photooxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(9): 3797–3801.
- [37] ZHANG Sheng-liang, CAO Sheng, ZHANG Tian-ran, et al. Plasmonic oxygen-deficient TiO_{2-x} nanocrystals for dual-band electrochromic smart windows with efficient energy recycling[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(43): 2004686.
- [38] LI Hao-jie, SONG Yi-hua, XI Kai, et al. Sulfur vacancies in Co₉S_{8-x}/N-doped graphene enhancing the electrochemical kinetics for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(17): 10704–10713.
- [39] LIU Bao-sheng, PEI Lei, ZHAO Xu-dong, et al. Synergistic dual-pyrazol sites of metal-organic framework for efficient separation and recovery of transition metals from wastewater[J].

- Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128431.
- [40] ZHAO Xu-dong, ZHENG Mei-qi, GAO Xin-li, et al. The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 440: 213970.
- [41] ZHANG Yong, LI Ming, ZHONG Sheng-kui, et al. MoS₂ wrapped MOFs-derived N-doped carbon nanorods as an effective sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 9614–9621.
- [42] LONG Jia-wei, ZHANG Hai-kuo, REN Jia-hao, et al. A metal organic foam-derived multi-layered and porous copper sulfide scaffold as sulfur host with multiple shields for preventing shuttle effect in lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 356: 136853.
- [43] XU Jing, ZHANG Wen-xue, FAN Hong-bo, et al. Promoting lithium polysulfide/sulfide redox kinetics by the catalyzing of zinc sulfide for high performance lithium-sulfur battery[J]. Nano Energy, 2018, 51: 73–82.
- [44] LUO Liu, CHUNG S H, MANTHIRAM A. A three-dimensional self-assembled SnS₂-nano-dots@ graphene hybrid aerogel as an efficient polysulfide reservoir for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(17): 7659–7667.
- [45] LI Pei-rong, MA Lu, WU Tian-pin, et al. Chemical immobilization and conversion of active polysulfides directly by copper current collector: A new approach to enabling stable room-temperature Li-S and Na-S batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(22): 1800624.
- [46] YUAN Zhe, PENG Hong-jie, HOU Ting-Zheng, et al. Powering lithium-sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts[J]. Nano Letters, 2016, 16(1): 519–527.
- [47] ZHAO Chen-yang, YANG Feng-li, ZANG Jun-jie, et al. Promoting polysulfide redox reactions and improving electronic conductivity in lithium-sulfur batteries via hierarchical cathode materials of graphene-wrapped porous TiO₂ microspheres with exposed (001) facets[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(34): 16574–16582.
- [48] HUANG Zhen-feng, WANG Jiong, PENG Yue-cheng, et al. Design of efficient bifunctional oxygen reduction/evolution electrocatalyst: Recent advances and perspectives[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23): 1700544.
- [49] CHEN Yi, ZHANG Wen-yue, ZHOU Dong, et al. Co-Fe mixed metal phosphide nanocubes with highly interconnected-pore architecture as an efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. ACS Nano, 2019, 13(4): 4731–4741.
- [50] SHEN Zi-han, CAO Meng-qiu, ZHANG Zi-li, et al. Efficient Ni₂Co₄P₃ nanowires catalysts enhance ultrahigh-loading lithium-sulfur conversion in a microreactor-like battery[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(3): 1906661.
- [51] XIAO Jun-wu, WAN Lian, YANG Shi-he, et al. Design hierarchical electrodes with highly conductive NiCo₂S₄ nanotube arrays grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 831–838.
- [52] ZHANG Huai-yue, LIU Guan-xi, LI Jing, et al. Trapping and catalytic conversion of polysulfides by kirkendall effect built hollow NiCo₂S₄ nano-prisms for advanced sulfur cathodes in Li-S battery[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(6): 4328–4340.
- [53] LI Sha, XU Pan, ASLAM M K, et al. Propelling polysulfide conversion for high-loading lithium-sulfur batteries through highly sulfiphilic NiCo₂S₄ nanotubes[J]. Energy Storage Materials, 2020, 27: 51–60.
- [54] WANG Jin, YANG Hao, CHEN Zhen, et al. Double-shelled phosphorus and nitrogen codoped carbon nanospheres as efficient polysulfide mediator for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Science, 2018, 5(11): 1800621.
- [55] ZHANG Ze-xian, LUO Guan-yu, ZHOU Shi-yuan, et al. Reasonably introduced ZnIn₂S₄@C to mediate polysulfide redox for long-life lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(12): 14169–14180.
- [56] ZHAO Chen-yang, WU Dong-hai, ZHAO Yu-Wei, et al. Two-dimensional multimetallic sulfide nanosheets with multi-active sites to enhance polysulfide redox reactions in liquid Li₂S₆-based lithium-polysulfide batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 52: 163–169.
- [57] WANG Si-zhe, FENG Shao-pei, LIANG Jian-wen, et al. Insight into MoS₂-MoN heterostructure to accelerate polysulfide conversion toward high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(11): 2003314.
- [58] LI Rong-rong, ZHOU Xue-Jun, SHEN Hang-jia, et al. Conductive holey MoO₂-Mo₃N₂ heterojunctions as

- job-synergistic cathode host with low surface area for high-loading Li-S batteries[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10049–10061.
- [59] LI Wen-da, GONG Zhi-jiang, YAN Xiu-juan, et al. In situ engineered ZnS-FeS heterostructures in N-doped carbon nanocages accelerating polysulfide redox kinetics for lithium sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(1): 433–442.
- [60] HU Ming, JU Yi, LIANG Kang, et al. Void engineering in metal-organic frameworks via synergistic etching and surface functionalization[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(32): 5827–5834.
- [61] LI Qin, WU Meng-chen, ZHAO Jing, et al. Tannic acid-assisted fabrication of N/B-codoped hierarchical carbon nanofibers from electrospun zeolitic imidazolate frameworks as free-standing electrodes for high-performance supercapacitors[J]. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(5): 3050–3058.
- [62] ALJARB A, CAO Z, TANG H L, et al. Substrate lattice-guided seed formation controls the orientation of 2D transition-metal dichalcogenides[J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 9215–9222.
- [63] DAHL-PETERSEN C, SARIĆ M, BRORSON M, et al. Topotactic growth of edge-terminated MoS₂ from MoO₂ nanocrystals[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5351–5358.
- [64] LI Fan, HU Guo-qin, LI Song-jie, et al. Dual-confined sulfur cathodes based on SnO₂-decorated MoS₂ microboxes for long-life lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 340: 135991.
- [65] SHIFA T A, WANG Feng-mei, LIU Kai-li, et al. Efficient catalysis of hydrogen evolution reaction from WS₂(1-x)P₂x nanoribbons[J]. Small, 2017, 13(16): 1603706.
- [66] BABU G, MASURKAR N, AL SALEM H, et al. Transition metal dichalcogenide atomic layers for lithium polysulfides electrocatalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(1): 171–178.
- [67] ZHANG Bin, LUO Chong, DENG Ya-qian, et al. Optimized catalytic WS₂-WO₃ heterostructure design for accelerated polysulfide conversion in lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(15): 2000091.
- [68] ZHANG Jin-tao, LI Zhen, CHEN Ye, et al. Nickel-iron layered double hydroxide hollow polyhedrons as a superior sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2018, 57(34): 10944–10948.
- [69] ZHANG Jin-tao, HU Han, LI Zhen, et al. Double-shelled nanocages with cobalt hydroxide inner shell and layered double hydroxides outer shell as high-efficiency polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 128(12): 4050–4054.
- [70] CHEN Tao, MA Lian-bo, CHENG Bao-rui, et al. Metallic and polar Co₉S₈ inlaid carbon hollow nanopolyhedra as efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2017, 38: 239–248.
- [71] GUAN Xiao-hui, HUANG Mo-han, YANG Liu, et al. Facial design and synthesis of CoS_x/Ni-Co LDH nanocages with rhombic dodecahedral structure for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 151–162.
- [72] CHEN Shi-xia, LUO Jun-hui, LI Nuo-yan, et al. Multifunctional LDH/Co₉S₈ heterostructure nanocages as high-performance lithium-sulfur battery cathodes with ultralong lifespan[J]. Energy Storage Materials, 2020, 30: 187–195.
- [73] HE Jia-rui, CHEN Yuan-fu, MANTHIRAM A, et al. Vertical Co₉S₈ hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(9): 2560–2568.

Application progress of metal sulfides materials for lithium-sulfur batteries cathode

LI Ying-nan, YAN Xiao-yan, LIU Bao-sheng, ZHAO Xin-xin, ZHANG Xiao-hua, ZHANG Min-gang

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,
Taiyuan 030024, China)

Abstract: With high theoretical capacity and energy density, low cost and environmental friendliness, lithium-sulfur batteries (LSBs) are likely to be one of the options to replace lithium-ion batteries in the future. It has a favorable foreground and development opportunities. However, the sulfur of the cathode is almost non-conductive, and a base material with high electrical conductivity needs to be introduced to improve the electrical conductivity of the cathode. Metal sulfides are used in large quantities as sulfur matrix materials due to their sulphophile affinity, lower lithiation potential, and better electrical conductivity than metal oxides. In this review, we have classified single-metal sulfides, binary and ternary metal sulfides, and heterostructures formed by metal sulfides and other metal compounds, respectively. The application progress of metal sulfides for Li-S batteries cathode in the recent two years was reviewed.

Key words: lithium-sulfur batteries; cathode; metal sulfides; polysulfides

Foundation item: Project(SQ2020YFF0405156) supported by the Major State Research and Development Program of China; Project supported by the Transformation of Scientific and Technological Achievements Programs(TSTAP) of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China; Projects(201903D111008, 202003D111001) supported by the Key Research Project of Shanxi Province, China; Project(20191102004) supported by the Science and Technology Major Projects of Shanxi Province, China

Received date: 2021-08-09; **Accepted date:** 2021-10-08

Corresponding author: YAN Xiao-yan; Tel: +86-13623519571; E-mail: yanxiaoyan@tyust.edu.cn

(编辑 何学锋)