

内放射状中空 TiN 颗粒作为锂硫电池正极的性能

宁大泽 孙洪广*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266044)

摘要: 通过硬模板法设计、制备了一种具有径向内排列骨架的内放射状中空 TiN 纳米颗粒(IRHTiNs), 并将其与硫(S)复合制备锂硫电池(LSB)正极。随后采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)和热重分析(TGA)表征了 IRHTiNs 及 IRHTiNs/S 复合正极的结构及成分。在电化学测试中, 与 C 正极相比, 以 IRHTiNs 为正极的 LSB 表现出了 1 250 mAh·g⁻¹ 的高初始比容量, LSB 的容量衰减速度明显降低, 电池性能显著提升。

关键词: 锂硫电池; 氮化钛; 纳米颗粒; 穿梭效应

中图分类号: TB321; TM911.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1375-07

DOI: 10.11862/CJIC.2022.143

Performance of the Inward Radial Hollow TiN Particles as Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries

NING Da-Ze SUN Hong-Guang*

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266044, China)

Abstract: The inward radially hollow structure TiN particles (IRHTiNs) was designed and synthesized by using the hard-template method and combined with sulfur (S) to prepare lithium-sulfur batteries (LSB) cathodes. Subsequently, the structure and composition of IRHTiNs and IRHTiNs/S composite cathodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and thermogravimetric analysis (TGA). In the electrochemical test process, compared with the C cathodes, LSB using the IRHTiNs cathodes exhibited a high original specific capacity of 1 256 mAh·g⁻¹, the capacity fading rate was significantly reduced, and the LSB performance was significantly improved.

Keywords: lithium-sulfur battery; titanium nitride; nanoparticles; shuttle effect

随着人类对电子设备要求的逐渐提高,人们迫切需要开发一种兼具高安全性、高比容量和高充放电效率的新型电池系统^[1]。锂硫电池(LSB)由于具有较高的理论比容量(1 675 mAh·g⁻¹)和能量密度(2 600 Wh·kg⁻¹)而引起研究人员广泛关注^[2]。同时,其活性物质S成本低廉、环境友好的特性也为其带来了高额效益,因此 LSB 成为研究者们重点关注的新型高性能电池系统之一^[3]。然而,在充放电过程中,活性物质S易与负极金属锂(Li)发生反应,生成的不溶性的多硫化物(LiPSs)无法回到正极,导致正

极的S含量逐渐减少,使得 LSB 容量迅速衰减,这被称为“穿梭效应”,而 LiPSs 的这种“穿梭效应”,严重影响了 LSB 的使用寿命^[4]。此外,S、LiPSs 的低导电性及S在反应过程中的体积膨胀也会对 LSB 的性能产生不利的影响^[5],这些缺点严重制约了 LSB 的大规模商业化应用。而设计一种具有多孔及中空结构的S载体材料,用于限制 LiPSs 从正极迁移到负极,已被证明是解决这些难题的有效方法之一^[6]。

将具有优异导电性的碳材料(碳纳米管^[7]、石墨烯^[8]等)应用于 LSB 中,有助于缓解活性材料导电性

收稿日期:2022-03-18。收修改稿日期:2022-05-17。

*通信联系人。E-mail: hgsun816@qust.edu.cn

差的问题。然而,非极性碳材料只能通过物理屏蔽作用限制 LiPSs 的“穿梭效应”,其与极性 LiPSs 之间较弱的相互作用仍然会导致 LSB 容量在运行过程中迅速下降^[9]。为了提高硫载体与 LiPSs 之间的化学结合作用,可以在正极材料中引入过渡金属氧化物,如 TiO_2 ^[10]、 MnO_2 ^[11]等,这些过渡金属氧化物可以通过与 LiPSs 发生强化学吸附作用限制 LiPSs 的“穿梭效应”。然而,大多数过渡金属氧化物的电导率低于碳材料,而较低的电导率会使电子的传输效率下降,进而削弱 LSB 的性能^[12]。

过渡金属氮化物与 LiPSs 之间具有较强的化学吸附,同时其电导率远高于过渡金属氧化物,成为 LSB 的理想正极材料之一。过渡金属氮化物中的氮化钛(TiN)已被证明是一种高效的硫载体材料^[13]。其具有较高的电导率(甚至优于部分碳材料)、优异的机械和化学稳定性^[14],且对 LiPSs 的强化学吸附作用能够明显限制其“穿梭效应”^[15]。这些突出的特性使 TiN 在硫载体材料中具有广泛的应用前景。

基于上述研究,我们首先以海胆状 SiO_2 颗粒(USiO_2s)作为模板,采用硬模板法,合成了内放射状中空 TiO_2 颗粒(IRHTiO_2s)。随后,在 NH_3 氛围中,将 IRHTiO_2s 转化为内放射状中空 TiN 颗粒(IRHTiNs)。特殊的内放射状中空结构可以提高对活性物质 S 的负载,使电池拥有接近 $1\ 250\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始比容量;同时,内腔中的放射状骨架通过增加对 LiPSs 的吸附位点,可以充分发挥 TiN 材料本身所具有的对 LiPSs 的吸附能力,从而减弱“穿梭效应”。 IRHTiNs/S 正极与普通的 C/S 正极相比,LSB 容量衰减速度明显降低。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂包括尿素(麦克林)、钛酸四丁酯(TBOT,国药)、正硅酸乙酯(TEOS,国药)、正丁醇(国药)、十六烷基溴化吡啶(CPB,国药)、环己烷(麦克林)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,麦克林)、导电炭黑(C,上海晶纯试剂有限公司)。电解液为 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸锂(LiNO_3)的 1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚(1:1, V/V)溶液(购自多多化学试剂网,DoDoChem)。上述试剂均不需要进一步纯化。

1.2 USiO_2s 的合成

采用文献方法制备^[16]:于 2 L 三口圆底烧瓶中,将 10 g CPB 和 6 g 尿素溶解在 300 mL 去离子水中,

再加入 TEOS(25 g)、1-戊醇(15 mL)和环己烷(300 mL),在室温下搅拌生成乳液。将乳液在低速下继续搅拌 60 min,然后转移到 250 mL 水热反应釜中,置于烘箱中迅速升温至 $120\ ^\circ\text{C}$ 并反应 6 h。冷却后,离心并用去离子水洗涤数次,得到 USiO_2s 模板粉末。

1.3 IRHTiO_2s 的合成

将 1 g USiO_2s 粉末、250 mL 乙醇、3 mL 去离子水于 500 mL 圆底烧瓶中混合。随后,向体系中缓慢滴加 4 mL TBOT,同时将体系升温至 $85\ ^\circ\text{C}$ 反应 2 h。反应结束后,通过离心洗涤,获得 $\text{USiO}_2\text{s}@TiO_2$ 白色粉末。

将上述 5 g $\text{USiO}_2\text{s}@TiO_2$ 白色粉末分散于 200 mL 去离子水中,并将体系升温至 $60\ ^\circ\text{C}$ 。随后,向其中加入 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH,于 $60\ ^\circ\text{C}$ 下反应 3 h。反应结束后,用 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液进行洗涤,直至 pH 接近于 7,最终获得 IRHTiO_2s 白色粉末。

1.4 IRHTiNs 的合成

将上述 IRHTiO_2s 置于管式炉中,随后向管式炉内通入 NH_3 进行加热,以 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $800\ ^\circ\text{C}$ 并反应 6 h,随后自然冷却至室温,期间保持 NH_3 流量的相对稳定(约 $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。反应结束后,获得黑色 IRHTiNs 。

1.5 IRHTiNs/S 复合材料的制备

将 IRHTiNs 和 S 按照 1:3 的质量比混合,研磨均匀后移入管式炉内,随后通入氩气,以 $1\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $155\ ^\circ\text{C}$ 并反应 12 h,随后自然冷却至室温,期间保持氩气流量的相对稳定。反应结束后,获得 IRHTiNs/S 复合材料。C/S 复合材料的比例及制备过程和上述一致。

1.6 IRHTiNs/S 复合正极的制备及电池的组装

首先,将 IRHTiNs/S 粉末、导电炭黑(Super P)、聚偏二氟乙烯(配制成 5% 的 NMP 溶液)按照质量比 8:1:1 混合均匀以获得正极浆液。然后,将正极浆液刮涂于铝箔上并移入 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥过夜,制备出 IRHTiNs/S 正极,C/S 正极的制备过程与此相同。

电池组装操作全程在氩气手套箱中进行。按照负极壳/锂片/玻璃纤维(GF/A)/正极/正极壳的组装顺序进行组装,电解液为 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiNO_3 的 DOL/DME 溶液。最后挤压成 2032 式纽扣电池,静置后进行相关电化学测试。电池的测试均在 LAND 系统上进行。

1.7 表征及测试

采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, $10\ \text{kV}$, 10

μA , 喷金处理)和透射电镜(TEM, Hitachi S-4800, 80 kV)观察样品形貌。采用X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific)分析 IRHTiNs/S 中的元素价态。采用热重分析(TGA, Rubotherm Dyntherm - HP, Rubotherm, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$)分析 IRHTiNs/S 的含硫量。采用 LANDCT2001A 系统测试 LSB 的倍率性能和循环性能,电压范围为 $1.7\sim 2.8\text{ V}$ 。交流阻抗谱(EIS)的测试频率为 $100\text{ mHz}\sim 7\text{ MHz}$ 。

2 结果与讨论

材料制备过程中的主要产物形貌如图1所示。 USiO_2s 模板的 SEM 图如图1a所示,其具有特殊的形态,表面有丰富的空隙。TEM 图(图1d)进一步证实了其海胆状形貌,尖刺之间的间隙深入到 SiO_2 的核心部分,为 TiO_2 的包覆提供了空间。随后,通过 TBOT 的水解制备了 $\text{USiO}_2\text{s}@\text{TiO}_2$ 核壳颗粒,再通过 NaOH 刻蚀掉 USiO_2s 模板后,得到了 IRHTiO₂s,其球形结构保持良好(图1b)。IRHTiO₂s 的 TEM 图(图1e)显示了一个清晰的中空结构,内部形貌与 USiO_2s 模板相反,表明 USiO_2s 模板被完全蚀刻。最后,IRHTiO₂s 在 NH_3 中转化为 IRHTiNs。如图1c和1f所示,由于 TiO_2 壳的优良强度,IRHTiNs 保持了良好的内放射状中空球形结构,这也为 S 的装载提供了空间。

采用 TEM 和 TEM-mapping 对 IRHTiNs 载 S 前后的形貌及元素分布进行进一步表征。载 S 前 IRHTiNs 的 TEM 图如图2a(明场下)和2b(暗场下)所

示,图中可以观察到清晰的中空结构,向内排列的骨架形貌恰好与 SiO_2 模板相反,证明了内放射状中空结构的成功制备。随后,IRHTiNs 载 S 后的 TEM 图像如图2c(明场下)和2d(暗场下)所示,上述的内放射状中空结构被填满,只能观察到 IRHTiNs 的外壳,这是由于 S 完全负载进了内腔中。TEM-mapping(图2e)表明 IRHTiNs 载 S 后具有边界清晰的 Ti、N 和 S 信号分布,在 Ti+S 的重叠信号中,绿色的 S 信号完全被红色的 Ti 信号所包围,证明了 S 的完全负载。这种用于负载 S 的空间在之后的电池测试中,也能用于 LiPSs 的物理屏蔽。

采用 TGA 进一步表征 IRHTiNs 的载 S 能力(加热到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$),如图3a所示,IRHTiNs/S 的质量损失主要来自 S 的损失,通过计算可知,IRHTiNs 的载 S 量高达 75%。此外,在单个 IRHTiNs/S 的线性扫描元素分析图像中,S 元素的相对含量在 IRHTiNs 壳层处较低,而在其空腔中显示出更强烈的信号峰,进一步证明 S 被成功地负载到 IRHTiNs 的空腔中。随后,采用 XPS 对 IRHTiNs/S 进行了表征。在 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 谱图中(图3c),可以观察到 5 个信号峰,结合能分别为 455.5 和 461.7 eV 的峰来自 Ti—N 键, 458.5 和 463.2 eV 处的峰来自 Ti—O 键,这可能是 TiN 被部分氧化导致的^[17],同时,结合能为 456.6 eV 处的峰来自 Ti—S^[18],证实了 IRHTiNs 对 S 的负载; $\text{S}2p$ 的 XPS 谱图中(图3d)可以观察到典型的结合能分别为 163.5 和 164.8 eV 的 S 元素峰^[19]。综上,通过 XPS 和元素分析研究,进一步证明了 IRHTiNs 对 S 具有较高的亲和力和负载能力,这种亲和力在下文中 LiPSs

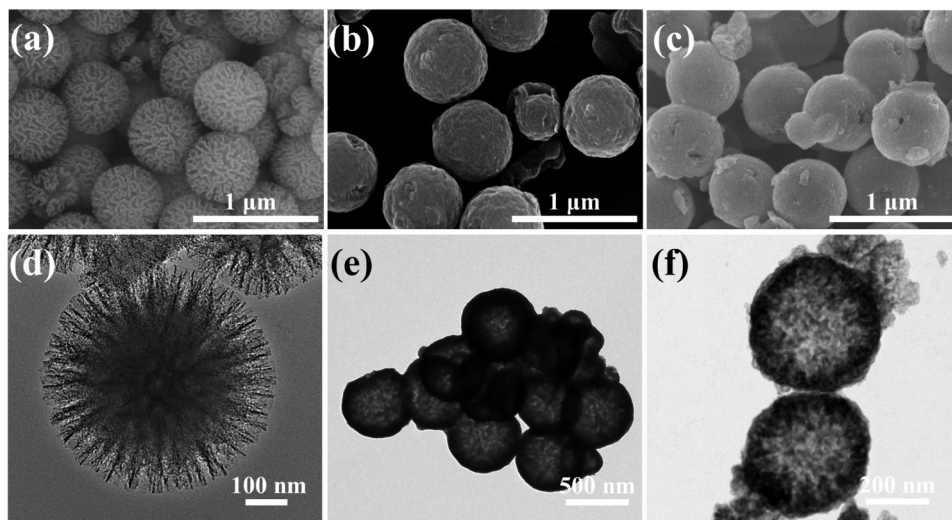


图1 (a) USiO_2s 、(b) IRHTiO₂s 和(c) IRHTiNs 的 SEM 图; (d) USiO_2s 、(e) IRHTiO₂s 和(f) IRHTiNs 的 TEM 图

Fig.1 SEM images of (a) USiO_2s , (b) IRHTiO₂s, and (c) IRHTiNs; TEM images of (d) USiO_2s , (e) IRHTiO₂s, and (f) IRHTiNs

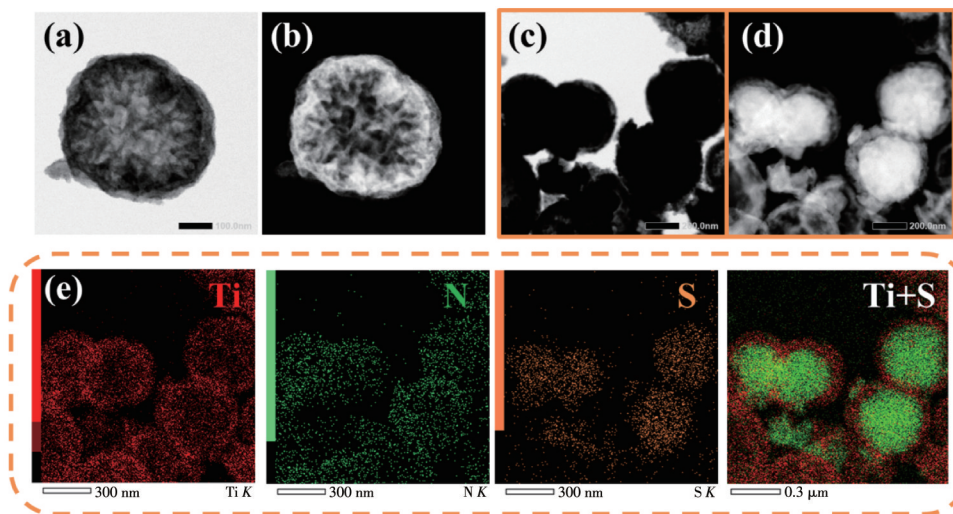


图2 (a,b) IRHTiNs 和(c,d) IRHTiNs/S 在明场和暗场下的 TEM 图; (e) IRHTiNs/S 的 TEM-mapping 图

Fig.2 TEM images of (a, b) IRHTiNs and (c, d) IRHTiNs/S in normal and dark field; (e) TEM-mapping images of IRHTiNs/S

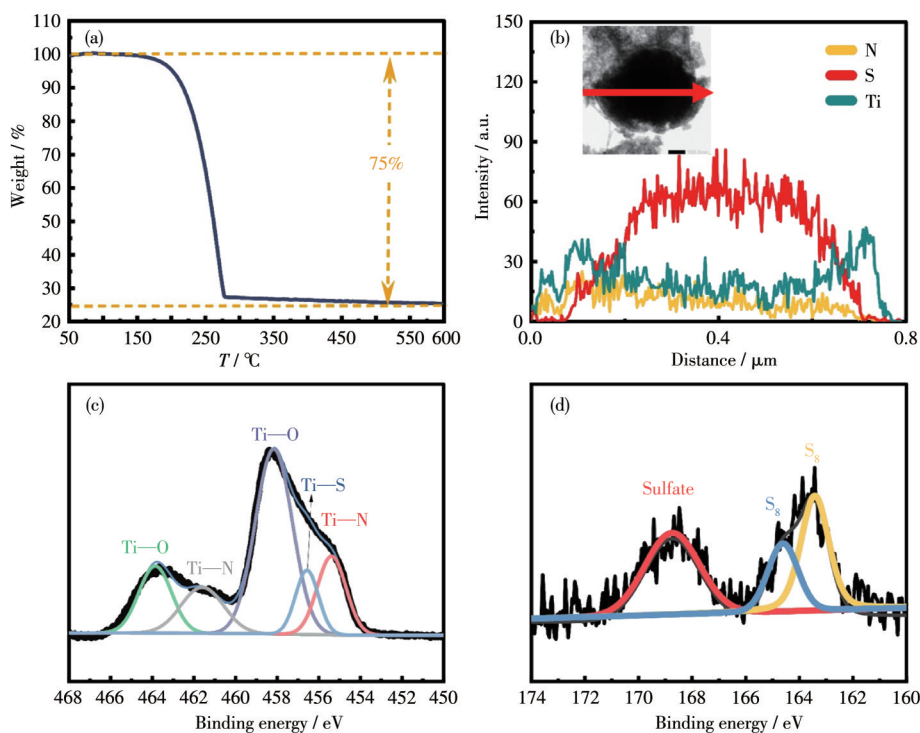


图3 IRHTiNs/S的(a) TGA 曲线、(b)线性元素分析图及(c) Ti2p 和(d) S2p XPS 谱图

Fig.3 (a) TGA curve, (b) liner element analysis images, and (c) Ti2p and (d) S2p XPS spectra of IRHTiNs/S

的“穿梭效应”中也有所表现。

1C(1.2 A·g⁻¹)条件下 IRHTiNs/S 和 C/S 正极的循环曲线如图 4a 所示,虽然 C/S 正极具有更高的初始比容量,但由于 C 材料既不具有能够物理限制 LiPSs 的结构,也不具有化学吸附 LiPSs 的能力,因此其比容量衰减迅速。1C 条件下 C/S 正极对应的第 5 和 30 次的充放电曲线如图 4c 所示,第 30 次充放电平台相

比于第 5 次明显缩短,同时,充放电平台间的电压差变大,这是由于“穿梭效应”使得正极处活性物质 S 减少。对于 IRHTiNs/S 正极,由于活性物质 S 被限制在空腔内部,电解液进入空腔需要活化过程,最初仅 IRHTiNs 表面的 S 能够提供 LSB 比容量,因此前 5 次循环的 LSB 比容量略低于 C/S 正极。随着电解液的逐渐渗入,空腔内部的活性物质 S 逐步参与电化

学反应^[20],因此 LSB 比容量出现了一定程度的上升。同时,由于 IRHTiNs 对 LiPSs 出色的物理限制及化学吸附作用,LSB 比容量并未出现明显衰减。1C 下 IRHTiNs/S 正极对应的第 5 和 30 次的充放电曲线如图 4c 所示,第 30 次的充放电平台相对第 5 次明显扩展,比容量略有提升,同时充放电平台间的电压差几乎一致^[21],展示出良好的充放电循环性能。2C 下 IRHTiNs/S 和 C/S 正极的循环曲线如图 4b 所示,高倍

率下的电化学过程显著加快,因此更能展示正极材料的特性。与图 4a 一致,C/S 正极的比容量迅速衰减,而 IRHTiNs/S 正极随着电解液的逐渐渗入,在 5~10 次循环内比容量出现了一定程度的提升,并在之后的测试中未出现明显衰减,显示出了更加优异的性能。

IRHTiNs/S 和 C/S 正极的倍率性能如图 5a 所示,在初始 0.1C 的测试中,C/S 和 IRHTiNs/S 正极比容量

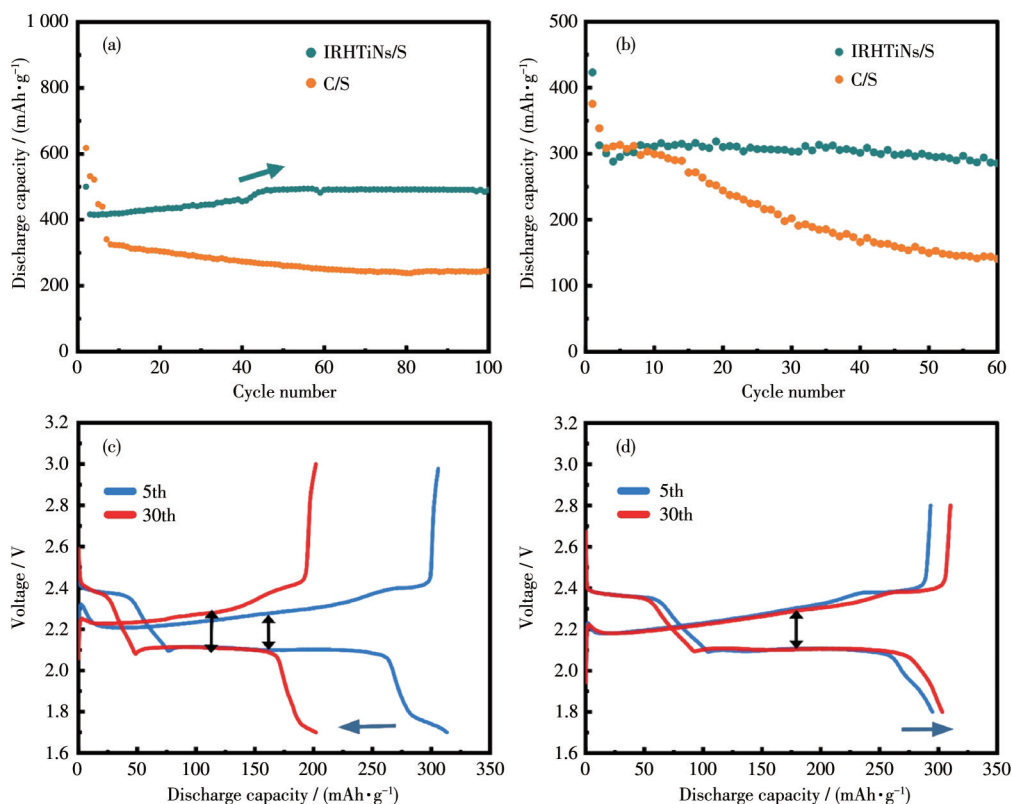


图4 (a) 1C和(b) 2C下 IRHTiNs/S 和 C/S 正极的循环性能; 1C 下(c) C/S 正极和(d) IRHTiNs/S 正极对应的第 5 和 30 次的充放电曲线

Fig.4 Cycle performance of IRHTiNs/S and C/S cathodes at (a) 1C and (b) 2C; Corresponding discharge-capacity curves of (c) C/S cathode and (d) IRHTiNs/S cathode of 5th and 30th cycle at 1C

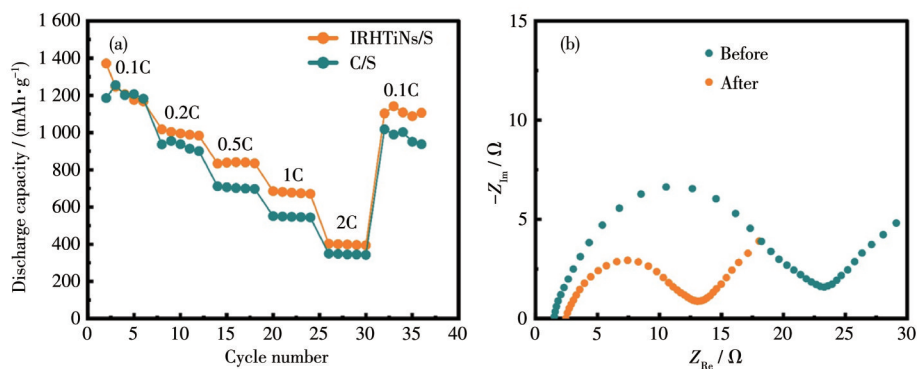


图5 (a) IRHTiNs/S 和 C/S 正极的倍率性能; (b) IRHTiNs/S 正极在倍率测试前后的 EIS 谱图

Fig.5 (a) Rate performance of IRHTiNs/S and C/S cathodes; (b) EIS spectra of IRHTiNs/S cathode before and after rate test

相差不大,但随着倍率的逐渐提升(0.2C~2C),二者充放电平台出现了明显的差距,这是由于C/S正极不具有对LiPSs的物理限制及化学吸附能力,对LiPSs“穿梭效应”的限制能力较弱^[21]。当倍率恢复到0.1C后,C/S正极的比容量出现了明显衰减,并有继续衰减的趋势,这是由于LiPSs“穿梭效应”造成大量的LiPSs沉积在LSB的正负极处,降低了正负极的导电能力,因此LSB的电化学过程减慢,比容量发生大幅衰减。而IRHTiNs/S正极在倍率恢复到0.1C后,充放电平台并未出现明显衰减,这是由于IRHTiNs/S的特殊结构优势以及对LiPSs的化学吸附作用极大地限制了LiPSs的“穿梭效应”,大部分LiPSs在测试过程中,仍被保留在IRHTiNs的空腔结构内,因此LSB仍能保持较高的综合性能。为了进一步对电化学进程进行分析,对IRHTiNs/S正极进行了倍率测试前后的EIS测试。如图5b所示,在倍率测试前及测试的初始阶段,由于正极表面的离子通道尚未被优化,电极/电解液之间的电荷转移较为缓慢,正极处的阻抗较大,因此EIS谱图表现为较大的半圆曲线。在测试过程中,由于IRHTiNs内放射状的特殊结构,电解液只能被迫沿着刺状骨架逐渐向IRHTiNs内部渗透。随着电化学过程的进行,这种渗透作用使得IRHTiNs/S正极表面的离子通道被逐渐优化,因此电子传输距离被大大缩短。同时,由于大部分的电化学反应均在IRHTiNs内部进行,该反应产生的导电性差的LiPSs被IRHTiNs壳的物理作用限制在内部,而正极表面处的LiPSs也在测试中被诱导均匀沉积,因此阻抗和测试前相比显著降低,在EIS谱图中表现为较小的半圆曲线,这进一步证明了IRHTiNs对电化学过程的增益作用^[22]。

3 结 论

我们设计、制备了一种具有内放射状中空结构的TiN纳米颗粒(IRHTiNs),并将其应用于LSB正极材料中。通过SEM、TEM证实了内放射状中空结构的成功制备,同时通过TEM-mapping、TGA、XPS证实了其用于负载S的合理性。在之后的循环测试中,由于特殊的内放射状中空结构对活性物质S的负载作用,电池拥有接近 $1\,256\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始比容量;同时,由于IRHTiNs对LiPSs的化学吸附能力,LiPSs的“穿梭效应”明显减弱,与C正极相比,IRHTiNs/S正极有着出色的比容量保持效果。因此,将IRHTiNs应用于LSB正极是合理的,该研究为

LSB新型正极材料的设计、开发提供了新的参考。

参考文献:

- [1] Shi H D, Ren X M, Lu J M, Dong C, Liu J, Yang Q H, Chen J, Wu Z S. Dual-Functional Atomic Zinc Decorated Hollow Carbon Nanoreactors for Kinetically Accelerated Polysulfides Conversion and Dendrite Free Lithium Sulfur Batteries. *Energy Storage Mater.*, **2020**, *10*(39): 2002271
- [2] Wang W P, Zhang J, Chou J, Yin Y X, You Y, Xin S, Guo Y G. Solidifying Cathode - Electrolyte Interface for Lithium - Sulfur Batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, *11*(2):2000791
- [3] Ding B, Wang J, Fan Z J, Chen S, Lin Q Y, Lu X J, Dou H, Nanjundana A K, Yushin G, Zhang X G, Yamauchi Y. Solid-State Lithium-Sulfur Batteries: Advances, Challenges and Perspectives. *Mater. Today*, **2020**, *40*:114-131
- [4] Lim J, Pyun J, Char K. Recent Approaches for the Direct Use of Elemental Sulfur in the Synthesis and Processing of Advanced Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(11):3249-3258
- [5] Son Y, Lee J S, Son Y, Jang J H, Cho J. Recent Advances in Lithium Sulfide Cathode Materials and Their Use in Lithium Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*(16):1500110
- [6] Zhou L, Danilov D L, Eichel R A, Notten P H L. Host Materials Anchoring Polysulfides in Li-S Batteries Reviewed. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *11*(15):2001304
- [7] Zheng M B, Chi Y, Hu Q, Tang H, Jiang X L, Zhang L, Zhang S T, Pang H, Xu Q. Carbon Nanotube-Based Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*(29):17204-17241
- [8] Zeng W D, Cheng M M C, Ng K Y S. Cathode Framework of Nanostructured Titanium Nitride/Graphene for Advanced Lithium-Sulfur Batteries. *ChemElectroChem*, **2019**, *6*(10):2796-2804
- [9] Li H T, Li Y G, Zhang L. Designing Principles of Advanced Sulfur Cathodes toward Practical Lithium-Sulfur Batteries. *SusMat*, **2022**, *2*(1):34-64
- [10] Cui Z Q, Yao J, Mei T, Zhou S Y, Hou B F, Li J, Li J H, Wang J Y, Qian J W, Wang X B. Strong Lithium Polysulfides Chemical Trapping of TiC-TiO₂/S Composite for Long-Cycle Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochim. Acta*, **2019**, *298*(1):43-51
- [11] Yang J H, Yang X F, Cheong J L, Zaghbi K, Trudeau M L, Ying J Y. Nanoboxes with a Porous MnO Core and Amorphous TiO₂ Shell as a Mediator for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*(8): 4952-4961
- [12] Gao B, Li X X, Ding K, Huang C, Li Q W, Chu P K, Huo K. Recent Progress in Nanostructured Transition Metal Nitrides for Advanced Electrochemical Energy Storage. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*(1):14-37
- [13] Lim W G, Jo C S, Cho A, Hwang J, Kim S, Han J W, Lee J. Approaching Ultrastable High-Rate Li-S Batteries through Hierarchically Porous Titanium Nitride Synthesized by Multiscale Phase Separation. *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(3):1806547
- [14] Wang Y K, Zhang R F, Pang Y C, Chen X, Lang J X, Xu J J, Xiao C

- H, Li H L, Xi K, Ding S J. Carbon@Titanium Nitride Dual Shell Nanospheres as Multi-functional Hosts for Lithium Sulfur Batteries. *Energy Storage Mater.*, **2019**,**16**:228-235
- [15] Li H X, Ma S, Li J W, Liu F Y, Zhou H H, Huang Z Y, Jiao S Q, Kuang Y. Altering the Reaction Mechanism to Eliminate the Shuttle Effect in Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Storage Mater.*, **2020**,**26**: 203-212
- [16] Polshettiwar V, Cha D, Zhang X, Basset J M. High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**122**(50):9846-9850
- [17] Liang X, Garsuch A, Nazar L F. Sulfur Cathodes Based on Conductive MXene Nanosheets for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**127**(13):3979-3983
- [18] Zhou S Y, Hu J Y, Liu S G, Lin J X, Cheng J, Mei T, Wang X B, Liao H G, Huang L, Sun S G. Biomimetic Micro Cell Cathode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Energy*, **2020**,**72**: 104680
- [19] Wu Q P, Yao Z G, Zhou X J, Xu J, Cao F H, Li C L. Built-In Catalysis in Confined Nanoreactors for High-Loading Li-S Batteries. *ACS Nano*, **2020**,**14**(3):3365-3377
- [20] Jin Z S, Lin T N, Jia H F, Liu B Q, Zhang Q, Li L, Zhang L Y, Su Z M, Wang C G. Expediting the Conversion of Li_2S_2 to Li_2S Enables High-Performance Li-S Batteries. *ACS Nano*, **2021**,**15**(4):7318-7327
- [21] Cai D, Liu B K, Zhu D H, Chen D, Lu M J, Cao J M, Wang Y H, Huang W H, Shao Y, Tu H, Han W. Ultrafine Co_3Se_4 Nanoparticles in Nitrogen-Doped 3D Carbon Matrix for High-Stable and Long-Cycle-Life Lithium Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2020**,**10** (19):1904273
- [22] Yang X F, Gao X J, Sun Q, Jand S P, Yu Y, Zhao Y, Li X, Adair K, Kuo L Y, Rohrer J, Liang J N, Lin X T, Banis M N, Hu Y F, Zhang H Z, Li X F, Li R Y, Zhang H M, Kaghazchi P, Sham T K, Sun X L. Promoting the Transformation of Li_2S_2 to Li_2S : Significantly Increasing Utilization of Active Materials for High-Sulfur-Loading Li-S Batteries. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**(25):1901220