

KOH 含量对棉秆碳结构特征及 锂硫电池正极性能的影响

蒲鹏, 王洋, 董振飞, 谭天乐, 邓辉*

(石河子大学化学化工学院, 新疆兵团环境监测与污染物控制重点实验室, 新疆石河子 832061)

摘要:以棉秆为生物质源, KOH 为活化剂, 单质硫为储能物质, 采用炭化-活化-高压 3 步法制备高性能碳硫复合材料, 并探究 KOH 用量对活性炭结构以及复合材料电化学性能的影响。结果表明, KOH 的活化促进了活性炭中 10 nm 以下孔的发育, 碳碱质量比(棉秆碳化后的碳:KOH 质量比)为 1:4 时活性炭的比表面积和孔体积达到最大, 分别为 3 068.15 m²/g 和 1.68 cm³/g。过量的 KOH 活化导致 3~9 nm 部分孔的坍塌, 使得微孔/小介孔向大介孔或大孔转化, 比表面积和孔体积缩小。复合材料的电化学性能和活性炭的孔体积呈正相关, 碳碱质量比为 1:4 时制备的活性炭与硫进行复合的碳硫复合材料展现出最佳的电化学性能。在 0.1 C 的电流密度下经过 100 次循环之后, 仍可保留 787 mAh/g 的放电容量; 在 2 C 的电流密度下也可展现出 582 mAh/g 的高比容量。

关键词:棉秆; 活化; 碳/硫复合材料; 电化学性能

中图分类号: X712

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)04-0134-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.026

Effects of KOH content on carbon structure characteristics of cotton stalks and performance of positive electrode for lithium sulfur batteries

PU Peng, WANG Yang, DONG Zhen-fei, TAN Tian-le, DENG Hui*

(Environmental Monitoring and Pollutants Control Key Laboratory of the Xinjiang Production and Construction Corps, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832061, China)

Abstract: Taking cotton stalk as a biomass source, KOH as an activator, and sulfur as an energy storage material, a high-performance carbon sulfur composite is prepared through a carbonization activation high-pressure three-step method. The effect of changes in KOH dosage on the structure of activated carbon and the electrochemical performance of the composite is investigated. It is indicated from the results that the KOH activation mainly promotes the development of pores with a size below 10 nm in activated carbon. The specific surface area and pore volume of activated carbon reach their maximum, reaching 3 068.15 m²·g⁻¹ and 1.68 cm³·g⁻¹, respectively when the ratio of carbon to KOH is 1:4. Excessive KOH activation leads to the collapse of partial pores with a size of 3-9 nm, causing micropores/small mesopores to transform into large mesopores or macropores, further resulting in a reduction in specific surface area and pore volume. The electrochemical performance of the composite shows a positively correlation with the pore volume of activated carbon. The carbon sulfur composite prepared under a carbon/KOH ratio of 1:4 exhibits the best electrochemical performance. The composite can retain a discharge capacity of 787 mAh·g⁻¹ after it has been reused for 100 cycles at a current density of 0.1 C. At a current density of 2 C, the composite can deliver a high specific capacity of 582 mAh·g⁻¹.

Key words: cotton stalk; activation; carbon/sulfur composite material; electrochemical performance

锂硫电池相比于锂离子电池拥有更高的能量密度和比容量, 同时兼备低成本以及环境友好等优点而成为研究热点之一^[1-2]。然而, 硫的固有缺陷使得锂硫电池的应用受到巨大限制: 首先, 其导电性差降低了反应动力学的同时增大了内阻, 致使最终性能下降; 其次, 硫和锂离子反应形成硫化物时体积膨胀、活性结构破碎, 从而降低了电池的使用寿命; 最后, 锂离子和硫反应生成的长链硫化物可通过

浓度梯度在阴极和阳极之间穿梭, 导致库仑效率低、硫的利用率差、循环稳定性下降^[3-4]。

针对以上问题, 使用额外相和硫组成复合材料是最有前景的改良方式。额外相主要包括碳基材料、金属硫化物以及多相复合材料^[5-6], 其可加快电子和离子的传输速率并缓解硫在充放电过程中的体积膨胀, 硫作为储能物质进行能量的储存和释放。多孔碳是硫基底中较好的选择, 其前驱体来源丰富,

收稿日期: 2023-07-07; 修回日期: 2024-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51768061)

作者简介: 蒲鹏(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为固废处理, ShzPuper@163.com; 邓辉(1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向为固体废弃物资源化利用, 通讯联系人, denghky@126.com。

大量的孔在加快离子储存和运输的同时亦可以对更多的硫进行有效的负载,进而提高电池最终的能量密度,其中,微孔碳能更好地固定硫和避免多硫化物的溶解^[7-8]。用 KOH 作活化剂对生物质进行处理可提高碳材料的比表面积和孔结构,从而获得高性能的微孔碳^[9]。目前关于 KOH 制备微孔碳/硫复合材料的已有大量报道,然而,以往报道均集中于改善硫体积膨胀以及多硫化物的穿梭效应,忽略了多孔碳制备工艺和电池性能之间的系统性规律的变化机制和内在联系。

笔者以棉秆为前驱体,通过控制碳碱比来改变活性碳及碳硫复合材料的结构特征。探究碳硫复合材料制备的工艺与电池电化学性能之间的内在联系和主导机制。

1 实验部分

1.1 材料的制备

棉秆粉碎过 60 目筛并用去离子水洗涤,在 105℃ 下充分干燥备用。取备用棉秆 20 g 于坩埚中,在马弗炉中 500℃ 下绝氧炭化 1.5 h。将炭化产物与氢氧化钾按不同质量比(1:2、1:3、1:4、1:5)均匀混合,再放入马弗炉中 800℃ 下绝氧炭化 2 h 获得所需的活性碳产物。将得到的活性碳用 1 mol/L 盐酸和去离子水洗涤,在 80℃ 下进行充分干燥。将干燥后的碳材料与硫按 1:2 的质量比充分混合后转入水热反应釜中,放入 155℃ 的烘箱中反应 10 h。不同质量比(1:2、1:3、1:4、1:5)的碳与活化剂制备的碳硫复合材料分别命名为 AC800-12-S-67%、AC800-13-S-67%、AC800-14-S-67% 和 AC800-15-S-67% (AC800-12、AC800-13、AC800-14 和 AC800-15 为相应的活性碳的命名)。

1.2 材料特征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Merlin Compact)观察样品的表面形貌。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)采集样品的结构特征数据。通过氮气吸脱附(ASAP 2020 型 Micromeritics 分析仪)测量样品的比表面积、孔径分布和总孔隙体积等相关数据。材料的成分含量和热稳定性用差示扫描量热仪(DSC200F3)进行分析。

1.3 电化学测试

阴极片由活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 溶解在 *N*-甲基-2 吡咯烷酮(NMP)中的浆料涂覆在铝箔上制备而成。涂覆完成后,电极片于 60℃ 真空干燥箱中放置 12 h 进行

干燥处理。金属锂片作为电池的负极, Celgard2400 作为隔膜, 电解液为 1.0 mol/L 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI), 内含体积比为 1:1 的 1,3-二氧戊烷(DOL)和乙二醇二甲醚(DME)以及 1% 硝酸锂。通过 LAND 电池测试系统对电池的循环性能和倍率性能进行测试。循环伏安测试通过电化学工作站(CS310H)进行测试, 设置电压范围为 1.5~2.8 V, 扫描速度为 0.1 mV/s。同时通过电化学工作站测量电化学阻抗, 测试频率范围为 10⁻¹~10⁵ Hz, 电压振幅为 10 mV。

2 结果和讨论

2.1 活性碳及碳硫复合材料结构表征

碳硫复合材料制备的流程如图 1 所示。首先, 棉秆中存在大量的管状结构, 500℃ 的预炭化使得棉秆中部分不稳定的基团和支链脱落, 形成结构较为稳定的炭化产物。KOH 的加入会对棉秆的预炭化产物进行强烈刻蚀, 使得大量的一氧化碳、二氧化碳以及氢气从碳材料的内部析出, 进而生成额外的孔隙结构。随着温度升高至 750℃ 以上, KOH 和 C 反应过程中会产生大量游离的钾离子, 钾离子进入到石墨微晶区域的层间, 有利于层间距的增大, 进而可以加快后期的电荷传递, 降低电池的内部极化作用。经过 KOH 刻蚀完成的活性碳和单质硫进行充分混合, 在 155℃ 的反应温度下, 硫会向熔融态转化, 通过活性碳的毛细吸附作用而被固定在孔结构中, 形成最终的碳硫复合材料。

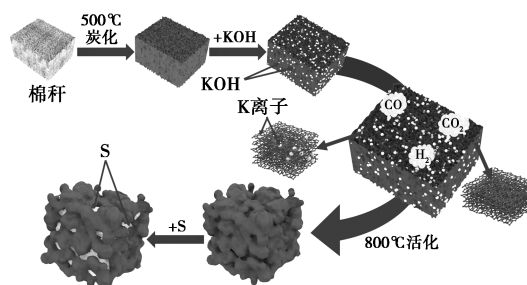
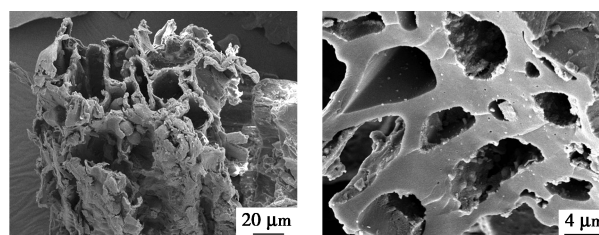


图 1 碳硫复合材料的制备流程

样品的 SEM 图如图 2 所示。



(a) 棉秆

(b) 500℃ 炭化棉秆

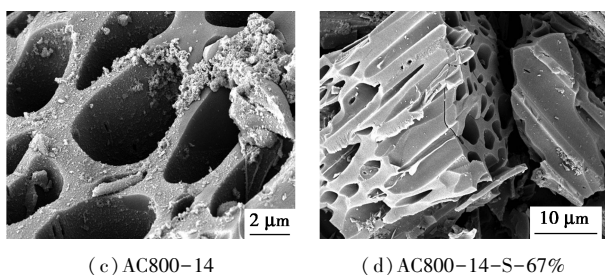
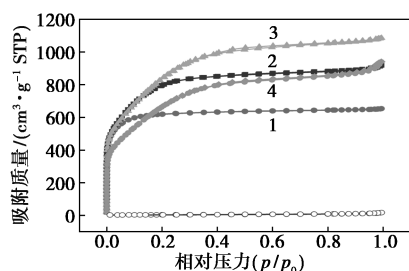


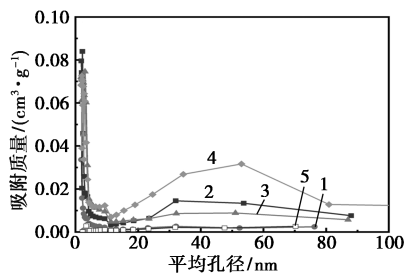
图 2 样品的 SEM 图

从图 2(a)~图 2(c)中可以看出,棉秆自身呈现一定的管状结构,表面粗糙,管壁上纠缠着大量的纤维组织,且无明显的孔隙结构。从图 2(d)~图 2(e)中可以看出,经过 500℃ 的炭化后,棉秆的管状结构被保留在炭化产物中,在截面上观察到少量孔的出现,管壁表面变得相对光滑,但无明显的孔结构生成。从图 2(f)~图 2(g)中可以看出,经过 KOH 活化后,炭化产物在保留管状结构的同时在管壁和截面上产生了大量的孔结构,同时表面变得更加光滑,额外的孔结构以及光滑的表面有利于加快电荷传输的传输速率并生成稳定的 SEI 膜。从图 2(h)~图 2(i)中可以看出,经过 S 掺杂后,活性炭的孔隙明显减少,部分管状结构被堵塞,说明硫已经进入活性炭的孔隙内部。

不同碳碱比制备的活性炭及 AC800-14-S-67% 的氮气吸脱附曲线及孔径分布如图 3 所示。



(a) 氮气吸脱附曲线



(b) 孔径分布

1—AC800-12; 2—AC800-13; 3—AC800-14;
4—AC800-15; 5—AC800-16

图 3 不同碳碱比制备的活性炭及 AC800-14-S-67% 的氮气吸脱附曲线及孔径分布

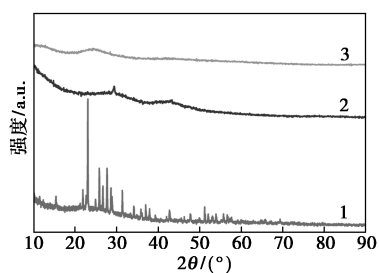
从图 3(a)中可以看出,根据 IUPAC 定义分类,活性炭近似展现了 I 型的 N_2 吸脱附曲线,说明经过 KOH 活化的活性炭主要以微孔为主,这与 XU 等^[10]的研究结论保持一致。而在相对压力为 0.4~1.0 的区间内存在轻微的滞后环,通常与介孔的毛细管吸附作用相关,说明碳材料中也存在一定含量的介孔^[11-12]。在相对压力接近 1 时,曲线尾部存在明显拉升,表明活性炭中存在大孔。微孔可以限制多硫化物的穿梭效应,增大硫载量,进而提高锂硫电池的能量密度;介孔可以提高离子的迁移速率,降低电池内部的极化作用;大孔可以更好地存储电解质^[13]。因此,微孔、介孔和大孔交杂的多孔碳结构有利于提高锂硫电池的最终性能。从图 3(b)中可以看出,所有样品的孔结构均呈现微-介-大孔的三维分布状态。活性炭以及碳/硫复合材料的比表面积和孔体积如表 1 所示。从表 1 中可以看出,随着 KOH 质量的不断升高,生成的碳材料比表面积和孔容呈现均先升高后降低的趋势,AC800-14 显示出最高的比表面积和孔体积。大的比表面积可以提供丰富的吸附和界面反应活性位点,有利于多硫化物的吸附,并限制多硫化物的溶解和活性物质的损失,这有利于电池的循环性能的提高^[14]。因此 AC800-14 相比于其他活性炭是更合适的载硫基底。经过 S 的负载之后,AC800-14-S-67% 相比于 AC800-14 比表面积和孔体积被大幅降低,说明 S 被活性炭固定到孔内部,堵塞了原本的孔结构。

表 1 不同 KOH 质量下热解碳及 AC800-14-S-67% 的孔结构参数

样品	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/ nm
AC800-12	1973.86	1.01	2.05
AC800-13	2779.70	1.42	2.04
AC800-14	3068.15	1.68	2.19
AC800-15	2447.20	1.45	2.38
AC800-14-S-67%	13.27	0.026	7.83

单质硫、AC800-14 和 AC800-14-S-67% 的 XRD 谱图如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,28° 和 43° 处出现 2 个馒头峰,分别代表碳材料的 (002) 和 (100) 晶面,表明活性炭是存在局部石墨化区域的非晶结构^[15-16]。但 AC800-14-S-67% 中却未发现硫的结晶峰,这是由

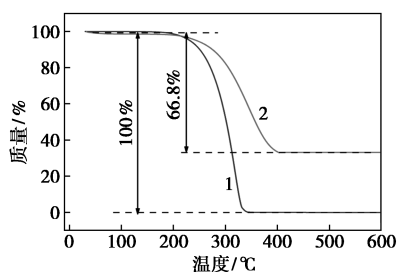


1—S; 2—AC800-14; 3—AC800-14-S-67%

图 4 碳/硫复合材料的 XRD 谱图

于单质硫大都被活性碳吸附在内部,进而无法被 XRD 检测到结晶峰的存在。

单质硫和 AC800-14-S-67% 复合材料的热重曲线如图 5 所示。



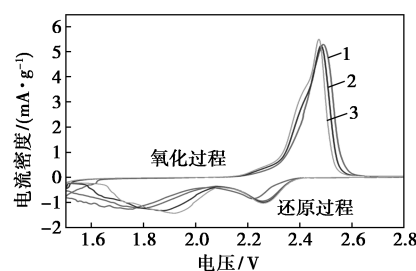
1—S; 2—AC800-14-S-67%

图 5 碳/硫复合材料的热重曲线

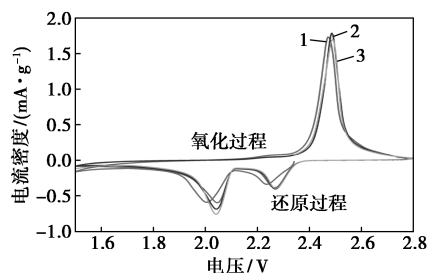
从图 5 中可以看出,低于 200°C 时,单质硫的热重曲线基本没有变化,而 AC800-14-S-67% 则出现了极低的质量损失,这是由于碳硫复合材料中水分的蒸发所致;当温度高于 200°C 时,质量呈现迅速下降的趋势。单质硫在 350°C 下挥发完全,损失率达到 100%。而碳硫复合材料在约 400°C 下才挥发完全,这是由于活性碳对硫存在一定束缚作用而导致硫的挥发较慢。经过计算 AC800-14-S-67% 中的硫质量分数为 66.8%,与最初制备碳硫复合材料时硫的载入量为 66.7% 几乎相同。

2.2 碳硫复合材料电化学性能

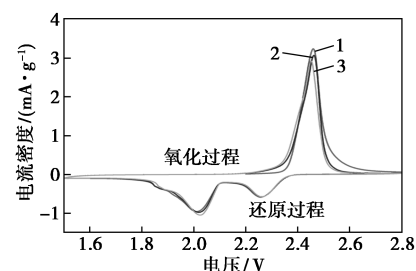
在 1.5 ~ 2.8 V 的电压范围下,以扫描速度 0.1 mV/s 对锂硫电池进行了循环伏安(CV)测试,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,所有样品的 CV 曲线均可以清楚地观察到 2 个还原峰,大约 2.0 V 处的峰对应着单质硫转化为长链多硫化物的过程,同样在 2.3 V 处的峰对应着长链多硫化物转化为短链硫化物的过程。在充电过程中存在 1 个氧化峰,对应着多硫化物转化为单质硫的过程^[17-18]。其中,AC800-14-S-67% 电极 CV 曲线光滑且重合度最高,说明其具有最高的稳定性。



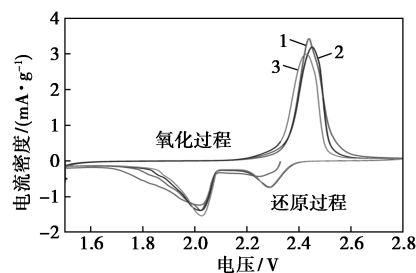
(a) AC800-12-S-67%



(b) AC800-13-S-67%



(c) AC800-14-S-67%

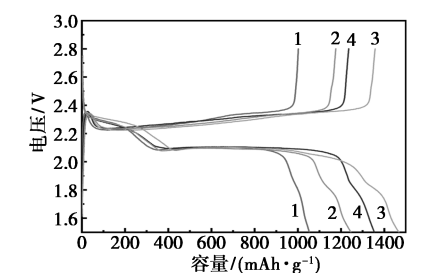


(d) AC800-15-S-67%

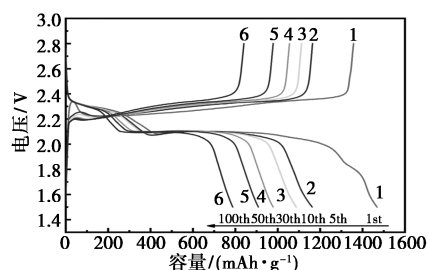
1—1st; 2—2nd; 3—3rd

图 6 不同电极材料电化学性能的循环伏安曲线

在 0.1 C 电流密度下不同材料首次循环的充放电平台和 AC800-14-S-67% 电极循环 100 次的充放电平台如图 7 所示。由图 7(a) 中可以看出,每个电极都有 2 个放电平台和 1 个充电平台,对应于硫向多硫化物以及多硫化物向短链的硫化锂转化,这与循环伏安测试相吻合。其中,AC800-14-S-67% 电极相比其他电极具有更高的首次放电容量 (1 468 mAh/g) 以及更小的电压差,说明其具有更好的硫利用率以及更低的内部极化,有利于促进离子的迁移速率,进而提高电池的性能。



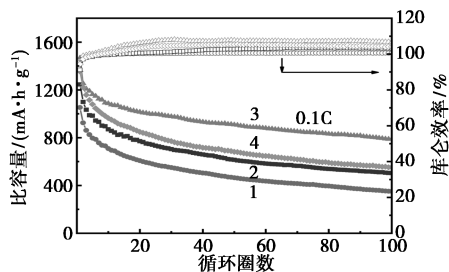
1—AC800-12-S-67%; 2—AC800-13-S-67%;
3—AC800-14-S-67%; 4—AC800-15-S-67%
(a) 首次循环的充放电平台



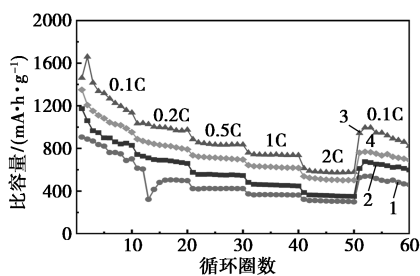
1—1st; 2—5th; 3—10th; 4—30th; 5—50th; 6—100th
(b) AC800-14-S-67% 电极循环 100 次充放电平台

图 7 不同材料电化学性能

不同阴极制备的锂硫电池在 0.1 C 电流密度下的循环性能及倍率性能如图 8 所示。



(a) 0.1 C 循环性能图



(b) 倍率性能图

1—AC800-12-S-67%; 2—AC800-13-S-67%;
3—AC800-14-S-67%; 4—AC800-15-S-67%

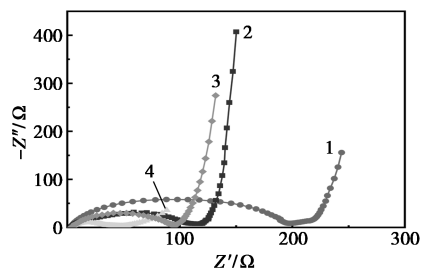
图 8 不同材料电化学性能

由图 8 可知,随着活化剂的不断加入,电池性能呈现先升高后降低的趋势。AC800-14-S-67% 展现出最优异的电化学性能,电极容量衰减相对较慢。首次放电比容量为 1 468 mAh/g,循环 100 次后容量

为 787 mAh/g,衰减率为 0.46%。AC800-12-S-67%、AC800-13-S-67% 和 AC800-15-S-67% 电极首次放电容量分别为 1 052、1 245 mAh/g 和 1 354 mAh/g,循环 100 次后容量分别为 349、503 mAh/g 和 552 mAh/g,衰减率分别为 0.67%、0.60% 和 0.59%。活化剂的不断加入,导致碳材料的比表面积和孔容增大,因此所制备的碳材料有效限制了硫的体积膨胀和多硫化物的溶解,同时提供了较多的离子和电子转移通道,从而降低了锂硫电池的衰减率,提高了电池的性能。但活化剂的过量加入使碳材料内部结构发生了较大改变,材料坍塌和部分孔堵塞降低了离子的转移速率,导致电池性能下降。此外,通过与孔体积数据进行对比,电化学性能的变化顺序与孔体积的变化保持一致,与比表面积的变化存在一定的差异性。因此,相比于比表面积,孔体积对最终的性能存在更为重要的影响。

从图 8(b) 中可以看出,AC800-14-S-67% 电极展现了最佳的倍率性能,在 0.1、0.2、0.5、1 C 和 2 C 电流密度下的平均放电容量分别为 1 317、999、844、741 mAh/g 和 582 mAh/g,当电流密度重新回到 0.1 C 时,容量可以恢复到 920 mAh/g。虽然存在一定的容量衰减,但性能总体较为优异。表明碱碳比为 4:1 时制备的碳材料 AC800-14 可以在很大程度上固定单质硫,有效地限制多硫化物引起的穿梭效应,避免活性物质过度损失,从而提高电池性能。

不同样品电化学阻抗谱图如图 9 所示。阻抗谱线主要由 3 部分组成:电池内部的固定电阻、电荷转移电阻(R_{ct})以及 Warburg 扩散阻抗,分别对应着曲线与横轴最初的接触点(截距)、中频区域曲线的半圆以及低频区域曲线的斜线^[19-20]。



1—AC800-12-S-67%; 2—AC800-13-S-67%;
3—AC800-14-S-67%; 4—AC800-15-S-67%

图 9 不同材料电化学阻抗谱图

由图 9 中可以看出,电池内部的固定电阻基本不随活化剂的增加发生变化,而 AC800-14-S-67% 电极半圆较小,对应着电荷转移阻抗较小,表明其具有较快的离子和电子转移速率,有利于硫的充分利

用以及内部极化的降低,从而提高其最终的电池性能。

3 结论

以 KOH 作为活化剂、棉秆作为生物质源,通过炭化-活化-水热三步法制备了高性能的碳硫复合材料,系统性地探究了 KOH 和棉秆配比的变化对活性炭的结构和碳硫复合材料电化学性能的影响。

(1) KOH 的活化极大地促进微孔和小介孔的生成,同时有利于活性碳表面结构变得更加光滑。随着 KOH 质量的增加,活性碳的比表面积呈现先增加后降低的趋势,在碳碱比为 1:4 时达到最大的比表面积和孔体积。但过量的 KOH 会使 3~9 nm 的孔坍塌,促进小介孔向大介孔/大孔的转变。负载硫之后会极大地降低活性碳的比表面积和孔体积,但同时提高(002)晶面的层间距。

(2) 电化学性能的测试结果表明,碳硫阴极的电化学性能主要与活性碳的孔体积呈正相关。AC800-12-S-67% 展现出最佳的电化学性能,在 0.1 C 的电流密度下经过 100 次循环之后,仍可保留 787 mAh/g 的放电容量。在 2 C 下,也可展现出 582 mAh/g 的高比容量。

参考文献

- [1] Jiang X, Zhang S, Zou B. Electrospun CoSe @ NC nanofiber membrane as an effective polysulfides adsorption-catalysis interlayer for Li-S batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 131911-131920.
- [2] Zhou X, Zeng P, YU H. Engineering a TiNb_2O_7 -based electrocatalyst on a flexible self-supporting sulfur cathode for promoting Li-S battery performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(1): 1157-1168.
- [3] Brieske D M, Warnecke A, Sauer D U. Transferring the internal processes of the lead-acid battery to the lithium-sulfur battery by verification with electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 43: 103148-103157.
- [4] Gu J H, Yang D, Wang X, et al. Ammonium benzenesulfonate as an electrolyte additive to relieve the irreversible accumulation of lithium sulfide for high-energy density lithium-sulfur battery [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 368-376.
- [5] 钱鑫,王鲁丰,张玉媛,等.多孔苔藓生物炭作为微生物燃料电池阴极催化剂强化氧还原研究 [J]. *太阳能学报*, 2021, 42(11): 395-402.
- [6] Zhao X, Kim, Liu Y, et al. Root-like porous carbon nanofibers with high sulfur loading enabling superior areal capacity of lithium sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2018, 128: 138-146.
- [7] Deng N P, Li Y N, Li Q X, et al. Multi-functional yolk-shell structured materials and their applications for high-performance lithium ion battery and lithium sulfur battery [J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 53: 684-743.
- [8] Imtiaz S, Jian Z, Zafar Z A, et al. Biomass-derived nanostructured porous carbons for lithium-sulfur batteries [J]. *Science China Materials*, 2016, 59(5): 389-407.
- [9] 秦千惠,钟菲,赵晓磊,等.活化剂种类对生物质活性炭理化特性的影响 [J]. *太阳能学报*, 2022, 43(2): 1-9.
- [10] Xu K, Li Y, Xiong J, et al. Activated amorphous carbon with high-porosity derived from camellia pollen grains as anode materials for lithium/sodium ion batteries [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 366-375.
- [11] Yu K, Wang J, Wang X, et al. Sustainable application of biomass by-products; Corn straw-derived porous carbon nanospheres using as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 243: 122644-122651.
- [12] Zhao W, Wen J, Zhao Y, et al. Hierarchically porous carbon derived from biomass teed flowers as highly stable Li-ion battery anode [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 346-357.
- [13] Wang X R, Wang X, Xu X P, et al. Large scale synthesis of three-dimensional hierarchical porous framework with high conductivity and its application in lithium sulfur battery [J]. *Chemistry*, 2021, 27(41): 10628-10636.
- [14] Li Q, Liu Y, Yang L, et al. N, O co-doped chlorella-based biomass carbon modified separator for lithium-sulfur battery with high capacity and long cycle performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 585(8): 43-50.
- [15] Chen C, Huang Y, Zhu Y, et al. Nonignorable influence of oxygen in hard carbon for sodium ion storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3): 1497-1506.
- [16] 陈超,杨梦梅,孙康,等.木质素与纤维素热解炭结构特性对其高温石墨化过程的影响机制 [J]. *林业工程学报*, 2022, 7(6): 124-131.
- [17] Lin J S, Mo Y C, Li S W, et al. Nitrogen-doped porous carbon fiber/vertical graphene as an efficient polysulfide conversion catalyst for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2022, 10(2): 690-698.
- [18] Zeng Q K, Li X L, Zhu J L, et al. Ultrahighly nitrogen-doped hollow carbon spheres with hierarchical pores for highly reversible lithium-sulfur batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(2): 320-328.
- [19] Zhang H, Liu J, Lin X, et al. A metal organic foam-derived zinc cobalt sulfide with improved binding energies towards polysulfides for lithium-sulfur batteries [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 14056-14063.
- [20] Liu J, Chen T, Li R, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-S battery via structural transformation of N, O dual-doped carbon host material [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 393: 70-81. ■