

复合材料学报  
*Acta Materialiae Compositae Sinica*  
ISSN 1000-3851, CN 11-1801/TB

## 《复合材料学报》网络首发论文

题目:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -石墨烯-碳纳米管复合材料制备条件对载硫性能的影响  
作者: 董伟, 孟令强, 赵美娜, 沈丁, 孙闻, 杨绍斌, 王文博, 纪凌泉, 杨宗松, 刘耀汉  
DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220424.001  
收稿日期: 2022-03-03  
网络首发日期: 2022-04-24  
引用格式: 董伟, 孟令强, 赵美娜, 沈丁, 孙闻, 杨绍斌, 王文博, 纪凌泉, 杨宗松, 刘耀汉.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -石墨烯-碳纳米管复合材料制备条件对载硫性能的影响 [J/OL]. 复合材料学报. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220424.001>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式 (包括网络呈现版式) 排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊 (光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊 (网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊 (网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物 (ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-石墨烯-碳纳米管复合材料制备条件对载硫性能的影响

董伟, 孟令强, 赵美娜\*, 沈丁, 孙闻, 杨绍斌, 王文博, 纪凌泉, 杨宗松, 刘耀汉

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:** 锂硫电池是传统锂离子电池最有前途的替代品之一, 多硫化物的溶解和导电性差是制约锂硫电池应用的两个重要因素。通过水热法合成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-还原石墨烯 (RGO)-碳纳米管 (CNT) 复合载硫材料, 并通过调节氨水浓度, 实现了复合材料中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的颗粒尺寸的有效调控, 发现小尺寸的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒具有更好的吸附和催化作用。合成的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S 正极材料在 1 C 电流密度下首次放电容量为 1286 mAh/g, 循环 500 圈后剩余 718 mAh/g, 每圈的容量衰减率为 0.08%。在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 和 4 C 电流密度下的平均比容量为 983、825、769、673 和 604 mAh/g, 具有良好的倍率性能。在 5 C 电流密度下循环 500 次仍剩余 527 mAh/g, 具有良好的大电流循环性能。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S 正极材料特别适用于高性能锂硫电池, 具有优异的电化学性能主要是因为 rGO 和 CNT 三维导电网络提供了强电子传输路径、丰富的孔隙结构、硫与 rGO 和 CNT 构成的三维导电网络充分接触。

**关键词:** 锂硫电池; 石墨烯; 碳纳米管; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 复合材料

中图分类号: O646 文献标志码: A

## Effect of preparation conditions of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene-carbon nanotube composites on sulfur loading properties

DONG Wei, MENG Lingqiang, ZHAO Meina\*, SHEN Ding, SUN Wen, YANG Shaobin, WANG Wenbo, JI Lingxiao, YANG Zongsong, LIU Yaohan

(College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000)

**Abstract:** Lithium sulfur battery is one of the most promising alternatives to traditional lithium-ion battery. The dissolution and poor conductivity of polysulfides are two important factors restricting the application of lithium sulfur battery. In this paper, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reduced graphene oxide (rGO)-carbon nanotube (CNT) composite sulfur carrying materials are synthesized by hydrothermal method. By adjusting the ammonia concentration, the particle size of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the composites is successfully adjusted. It is found that Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with small particles had better adsorption and catalysis. Cathode material synthesized from it at 1 C current density, the first discharge capacity is 1286 mAh/g, 718 mAh/g remains after 500 cycles, and the capacity attenuation rate of each cycle is 0.08%. The average specific capacities at 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C and 4 C current densities are 983, 825, 769, 673 and 604 mAh/g, which has good rate performance and good cycle performance at high current. 527 mAh/g remains after 500 cycles at 5 C current density. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rGO-CNT-S cathode material is especially suitable for high-performance lithium sulfur batteries. It has excellent electrochemical performance, mainly because the three-dimensional conductive network of rGO and CNT provides strong electron transmission path, rich pore structure, and sulfur is in full contact with the three-dimensional conductive network composed of rGO and CNT.

**Keywords:** Lithium sulfur battery; Graphene; Carbon nanotubes; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; compound material;

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-04-13; 录用日期: 2022-04-16; 网络首发时间: 2022-04-24 15:14:47

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20220424.1029.002.html>

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21808095); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-16)辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0339); 辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-09).

通信作者: 赵美娜, 硕士, 研究方向为新能源材料 E-mail: zhaomeina19880724@163.com

引用格式: 董伟, 孟令强, 赵美娜, 等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-石墨烯-碳纳米管复合材料制备条件对载硫性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40

DONG Wei, MENG Lingqiang, ZHAO Meina, et al. Effect of preparation conditions of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphene-carbon nanotube composites on sulfur loading properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica 2023, 40 (in Chinese).

电池是能量储存与转换的重要装置,随着科技的发展,人们对电池的能量密度提出了更高的要求。在开发高能量密度电池过程中科研人员进行了很多探索,锂硫电池由于具有理论能量密度高(2600 Wh/kg)、硫元素资源丰富、无污染等特点,吸引了研究人员的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。然而,锂硫电池在商业化道路上还有一些问题需要解决,其中在硫正极材料方面导电性差、体积膨胀(>80%)以及穿梭效应等问题是限制锂硫电池发展的重要因素<sup>[3]</sup>。

鉴于上述问题,单质硫不能单独作为正极材料应用,多以功能材料作为载体,该材料通常被称为载硫材料。碳材料是最初作为载硫材料研究的一类重要材料,如多孔碳<sup>[4,5]</sup>、石墨烯<sup>[6,7]</sup>、碳纳米管<sup>[8,9]</sup>、碳纤维<sup>[10,11]</sup>等。这些碳材料通常导电性、机械性能良好,且具有丰富的孔隙,不仅可以提高硫正极的导电性,而且可以缓解硫正极的体积膨胀,利用物理吸附抑制可溶性多硫化锂的溶解<sup>[12]</sup>。然而碳材料属于非极性材料,对极性可溶性多硫化锂的吸附作用有限,对穿梭效应抑制效果不理想,需要从化学吸附角度进一步增强。常用的方法有两种,一种是杂原子掺杂<sup>[5,13]</sup>,使其本身具有极性,常用的掺杂原子有 N、P、B 等,但是掺杂含量通常较低,对多硫化锂的吸附效果不明显;另一种是与极性材料复合<sup>[14,15]</sup>,常用的极性材料有金属氧化物<sup>[16-20]</sup>、金属硫化物<sup>[21-23]</sup>、金属氮化物<sup>[24-26]</sup>、非金属氧化物<sup>[27,28]</sup>等,这些材料具有合成简单,可以大量附着在碳材料表面,对多硫化物吸附作用强的优点。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种价格低廉、合成方便且环境友好的金属氧化物材料,其在锂硫电池中的应用也逐渐受到关注。Li 等人<sup>[29]</sup>运用直流电弧法合成了纳米结构的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,硫负载量为 75%,在 0.2 C 电流密度下首次放电容量为 750.59 mAh/g,循环 200 圈后,容量保持率为 62.23%,证明 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对多硫化物具有良好的吸附作用。但是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导电性较差,限制了其电化学性能的发挥。Avinash Raulo 等人<sup>[30]</sup>运用静电纺丝技术将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与碳纳米纤维复合作为载硫材料,制成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNF-S 正极材料。结果表明,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNF-S 在 1 C 电流密度下首次放电容量为 729 mAh/g,循环 650 圈后容量剩余 314 mAh/g。本文通过对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的进一步研究发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径大小也会对正极材料的电化学性能产生影响,迄今为止,有关 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径对锂硫电池正极材料性能影响的研究还未见报道。本文通过一步水热法合成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、还原氧化石墨烯(rGO)和碳纳米管(CNT)的复合材料,并通过改变氨水浓度,成功调控了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗

粒尺寸,研究了该复合材料的结构、形貌以及其载硫后的电化学性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验样品制备

采用 Hummer 法制备氧化石墨和氧化碳纳米管,将制备好的氧化石墨和氧化碳纳米管均匀分散在水中,配置成 3 mg/L 的氧化石墨和氧化碳纳米管溶液。将配置好的溶液超声处理 5 h,然后量取配置好的两种溶液各 100 mL,混合均匀。称取 1.5 mmol 的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解在 10 mL 水中,然后将将其缓慢滴加到混合溶液中均匀搅拌 5 h。将 25wt% 的氨水缓慢滴加到混合溶液中,调节溶液的 pH 值到 10,然后将 4 mL 的 85wt% 的水合肼溶液缓慢加入到混合溶液中。随后将溶液快速倒入 100 mL 水热反应釜中,于 180℃条件下保温 6 h,冷却后离心,冷冻干燥 24 h,获得 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、rGO 和 CNT 复合样品,标记为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25。

先将 25wt% 的氨水用去离子水稀释至浓度为 2.5wt%,重复上述步骤得到的样品标记为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5。

在不加入 FeCl<sub>3</sub> 溶液的情况下重复 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 样品的制作步骤得到样品标记为 RGO-CNT-25。

将制得的 RGO-CNT-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 三个样品分别与升华硫粉末按照 40:60 的比例混合均匀,置于密闭的反应釜中 155℃保温 12 h,获得的正极材料活性物质,分别标记为 RGO-CNT-S-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-25。

### 1.2 表征与测试

结构表征设备为日本岛津 X 射线电子衍射仪(XRD, XRD-6000),表面形貌设备采用日本电子场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)和日本透射电子显微镜(TEM, JEOL2100F),比表面积检测设备采用氮吸附比表面积测试仪(BET, Autosorb-IQ)。恒流充放电设备采用新威 BTS 恒流充放电测试仪,电压范围为 1.7-2.8 V。循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试采用上海辰华电化学工作站(CHI660E),其中 CV 电压扫描范围 1.7-2.8 V, EIS 频率范围 0.01 Hz-100 kHz,振幅为 5 mV。

### 1.3 极片制备与电池组装

将活性物质、导电炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的比例进行混合制浆,然后采用 N-甲基吡咯烷酮调节浆料的粘度。将制好的浆料均匀涂布在铝箔表面,放在 60℃的真空

干燥箱中干燥 12 h，取出后切片，获得极片。每个极片的活性物质负载量约为  $3 \pm 0.1 \text{ mg cm}^{-2}$ ，每个极片的直径为 1.6 cm。以 Cellgard-2400 为隔膜，纯锂片为负极，1 M 双三氟甲磺酰基酰亚胺锂 (LiTFSI) 的 DOL 和 DME 溶液 (体积比 1:1) 为电解液，在充满高纯氩气的手套箱中进行电池组装，电池壳为 2025 纽扣电池壳。

## 2 结果与讨论

RGO-CNT-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 以及载硫后 RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-25 的 XRD 图谱见图 1。从图 1 (a) 中可以看出三个样品在  $25^\circ$  和  $43^\circ$  附近都出现宽泛的衍射峰，对应无定形碳的 (002) 和 (101) 晶面<sup>[31,32]</sup>，表明该复合材料中的碳以无定形结构存在。由布拉格方程  $2d \sin \theta = n\lambda$  计算可得三个样品层间距分别为 0.351 nm、0.348 nm 和 0.341 nm，层间距相差不大。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 两个样品在  $24.08^\circ$ 、 $33.00^\circ$ 、 $35.52^\circ$ 、 $40.80^\circ$ 、 $49.32^\circ$ 、 $53.88^\circ$ 、 $62.36^\circ$  和  $63.96^\circ$  出现特征衍射峰，分别对应  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (JSCD No.87-1165) 的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (310) 晶面，说明复合材料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  结构为  $\alpha$  相。由谢乐公式  $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$  计算<sup>[33]</sup> $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 中的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的平均粒径大小分别为 28.2 nm 和 41.7 nm。表明通过调节氨水的浓度，可以控制  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在碳材料表面的粒径的大小。这是由于氨水浓度不同，影响了  $\text{Fe}^{3+}$  在水中沉降到石墨烯表面的形核与长大过程，低浓度氨水有利于形成更小粒径的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。图 1 (b) 中 RC-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-25 三个样品都清晰的显示出  $\text{S}_8$  的特征峰 (JSCD No.08-0247)，说明硫成功负载在三个样品中。

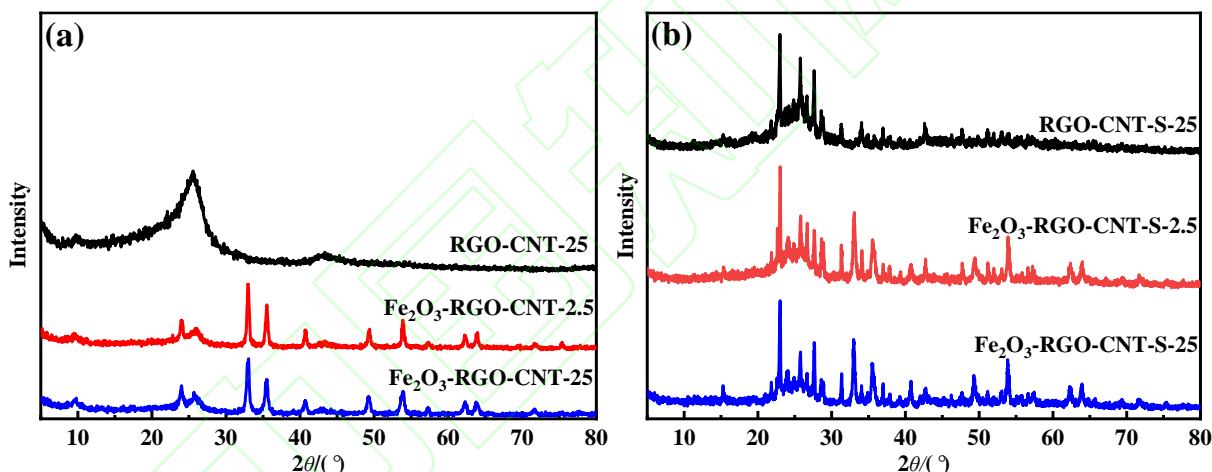


图 1 XRD 图谱，还原石墨烯 (RGO)-碳纳米管 (CNT)-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 (a)，RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-25 (b)。

Fig. 1 XRD pattern, reduced graphene oxide (rGO)-carbon nanotube (CNT)-25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 (a), RGO-CNT-S-25,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-25 (b).

RGO-CNT-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 的 SEM 图以及能谱分析 (EDS) 结果见图 2。从图 2 (a~c) 中明显可以看到薄纱状 rGO 和弯曲状的碳纳米管，二者相互穿插在一起，搭建起三维导电骨架结构。图 2 (b) 和图 2 (c) 可以在明显看到均匀分布的点状小颗粒，结合 XRD 可知小颗粒为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  直径明显小于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25，这与 XRD 计算结果一致，说明调节氨水浓度可以改变  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的颗粒尺寸。图 2 (d) 为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 的 EDS 扫描结果，从图中可以看出在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-S-2.5 样品中 C、S、Fe、O 四种元素均匀分布。

通过吸附实验证明了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 对  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的强吸附作用如图 2 (f) 所示。将三份相同质量的 RGO-CNT-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 样品分别添加到  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的 1,3-二氧环烷 (DOL) 和 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) (体积比 1:1) 溶液中。静置 12 h 后 RGO-CNT-25 溶液变化不大， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 溶液完全透明， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 溶液有轻微黄色。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-25 比 RGO-CNT-25 溶液颜色明显变浅，说明  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  对  $\text{Li}_2\text{S}_6$  有强吸附作用。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -RGO-CNT-2.5 溶液完全澄清透明，表明该载硫材料对抑制多硫化物溶解具有更强的作用。



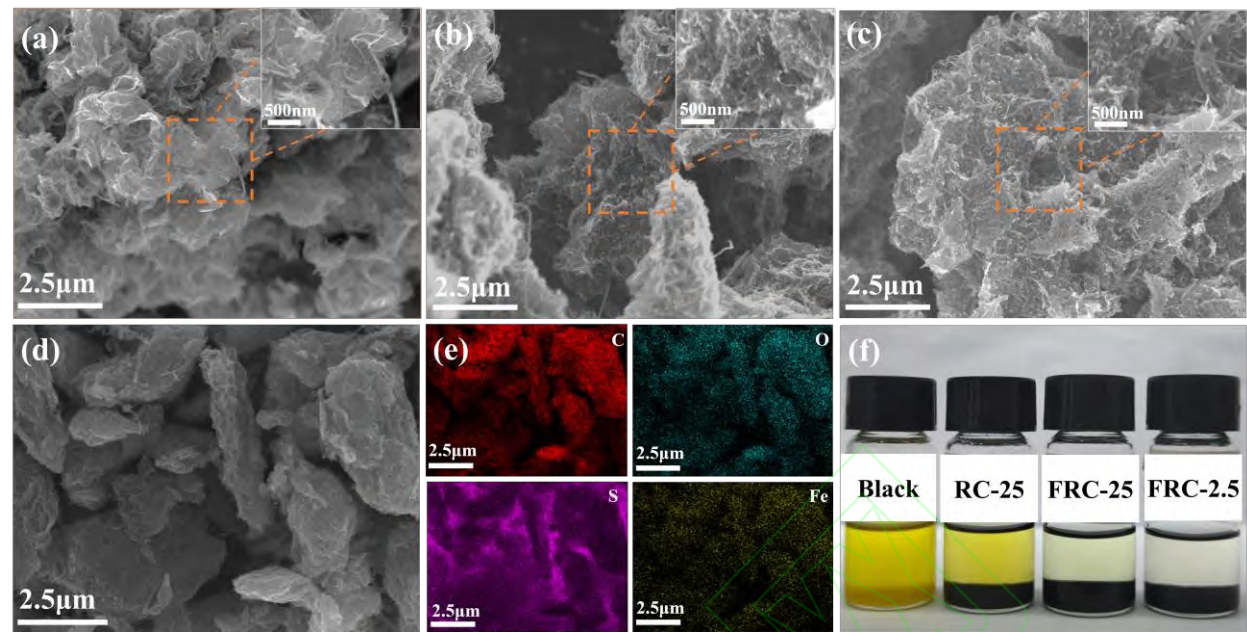


图 2 SEM、EDS 和 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 吸附实验照片, RGO-CNT-25 (a)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (b)和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (c)的 SEM 图, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 面扫原图 (d), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 EDS 元素分布图 (e), 吸附实验照片(f).  
Fig. 2 SEM pictures, surface scan pictures and Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> adsorption experiment photos, SEM pictures of RGO-CNT-25 (a), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (b) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (c), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 surface scan original diagram (d), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 EDS element distribution diagram (e), picture of adsorption experiment (f).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 样品的透射电镜照片如图 3 所示。图 3 (a~b) 可以明显看到薄纱状材料、中空管状结构材料和均匀分布的纳米颗粒。经统计 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 平均粒径分别为 29.5 nm 和 42.6 nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 粒径明显小于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25, 与 SEM 和 XRD 分析结果一致。

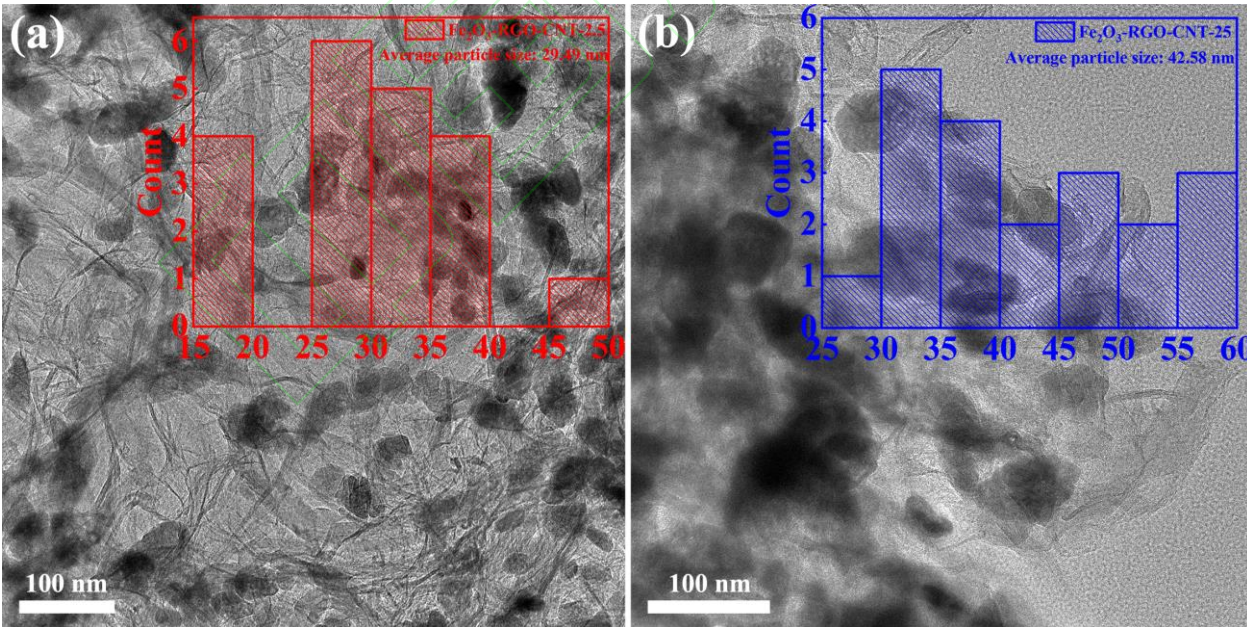


图 3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (a)和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 (b)的 TEM 图。  
Fig. 3 TEM pictures of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 (a) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25 (b).

RGO-CNT-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25的N<sub>2</sub>吸-脱附等温线和孔径分布如图 4 所示。RGO-CNT-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25均为典型的IV型等温线, 在

相对压力 $p/p_0$ 为0.4~1.0范围内具有明显的滞后回线, 表明三个样品均为介孔结构。RGO-CNT-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-25的 BET 比表面积分别为 167.64、253.53 和 208.87

$\text{m}^2/\text{g}$ , 孔体积分别为0.583、1.134和0.667  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-25}$ 与 $\text{RGO-CNT-25}$ 相比, 比表面积和孔体积均增大, 这是因为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-25}$ 中在 $\text{rGO}$ 表面形成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒, 这些颗粒有效阻碍了 $\text{rGO}$ 自组装, 构建成更复杂的多孔结构, 有效增大了比表面积和孔体积。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-2.5}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-25}$ 相比, 比表面积和孔体积进一步增大, 这是因为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-}$

2.5中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒直径明显减小, 数量进一步增加, 形成了更多的孔隙, 使得比表面积和孔体积进一步增大。从图4 (b)中可以看出, 三个样品孔径主要分布在 $\sim 10\text{ nm}$ , 说明孔主要以介孔的形式存在。这种介孔孔隙结构有利于硫的储存, 在一定程度上能够起到物理吸附作用, 限制多硫化物的溶解<sup>[34]</sup>

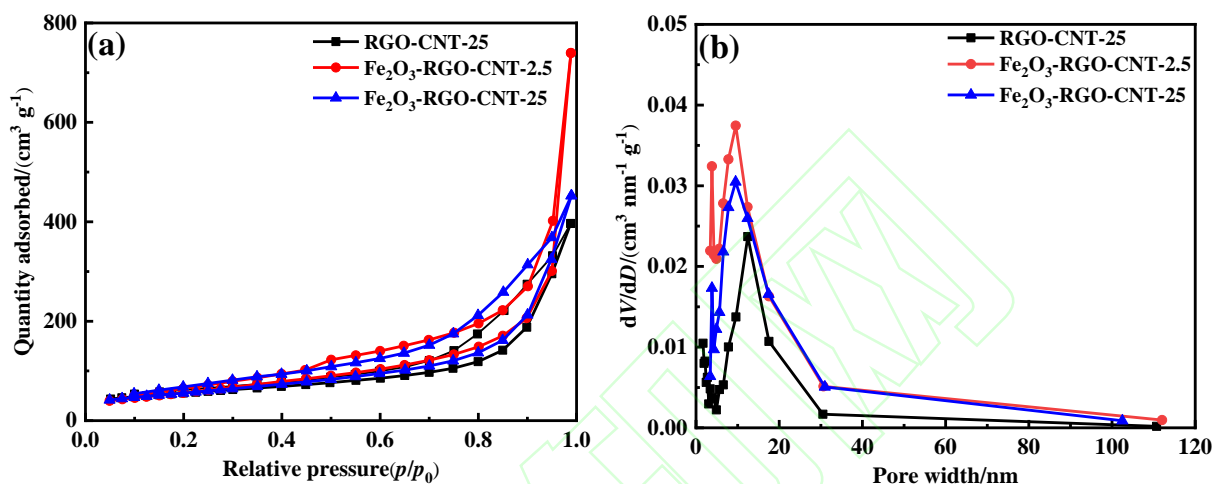


图4  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT}$  和  $\text{RGO-CNT}$  吸-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)。

Fig. 4 Adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT}$  and  $\text{RGO-CNT}$ .

$\text{RGO-CNT-S-25}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  在  $0.2\text{ C}$  电流密度下的首次充放电曲线如图 5 (a) 所示。三个样品在 $\sim 2.3\text{ V}$  和 $\sim 2.1\text{ V}$  处均存在两个放电平台, 其中 $\sim 2.3\text{ V}$  处平台对应  $\text{S}_8$  还原成可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ )<sup>[35]</sup>,  $\sim 2.1\text{ V}$  处平台对应可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) 还原为难溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ )<sup>[36]</sup>。三个样品的首次放电比容量为 1116、1451、1246  $\text{mAh/g}$ 。 $Q_L$  和  $Q_H$  是两个不同阶段的放电比容量<sup>[37]</sup>, 三个样品在  $Q_H$  阶段的放电容量分别为 390、488、450  $\text{mAh/g}$ , 在  $Q_L$  阶段放电容量分别为 726、963、796  $\text{mAh/g}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  与  $\text{RGO-CNT-S-25}$  对比发现,  $Q_H$  阶段  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  容量高, 这是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  加入后比表面积增大, 可供硫负载的活性位点增多, 可以参与电化学反应的硫增多, 硫的利用率提高。 $Q_L$  阶段  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  容量高是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  发挥了化学吸附作用, 抑制了可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) 的溶解, 提高了容量。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  相比  $Q_H$  阶段和  $Q_L$  阶段容量均有所提高, 这是因为通过调节氨水浓度使  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒减小, 活性位点增多, 硫的利用率提高,  $Q_H$  阶段容量提高, 同时对可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) 的吸附能力增强,  $Q_L$  阶段的容量提高<sup>[38]</sup>。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  在  $0.2\text{ C}$ 、 $0.5\text{ C}$ 、 $1\text{ C}$ 、 $2\text{ C}$ 、 $4\text{ C}$  和  $0.2\text{ C}$  电流密度下的倍率性能如图 5 (b) 所示。在不同倍率下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  的平均放电比容量为 983、825、769、673、604 和 884  $\text{mAh/g}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  的平均放电比容量分别为 902、789、712、554、126 和 854  $\text{mAh/g}$ 。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  具有更优异的倍率性能, 表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  具有更快的电动力学, 这是因为该材料具有更大的比表面积和孔体积, 吸附位点更多, 对可溶性多硫化物的吸附和催化效果更加明显, 在各个电流密度下的平均比容量更高。

$\text{RGO-CNT-S-25}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  在  $0.5\text{ C}$  电流密度下的长循环性能如图 5 (c) 所示。从图中可以看出三个样品的首次放电比容量分别为 1120、1381 和 1192  $\text{mAh/g}$ , 经过 100 圈循环后放电比容量分别剩余 621、981 和 737  $\text{mAh/g}$ , 容量保持率分别为 55.4%、71.1% 和 61.8%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  与  $\text{RGO-CNT-S-25}$  相比 100 圈后剩余放电比容量和容量保持率均提高, 表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  对可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) 的吸附能力更强, 这是由于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的强极性造成的。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$



相比，容量保持率和剩余放电比容量提高，表明其对穿梭效应抑制作用更强。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  循环 500 圈后剩余放电比容量为 816 mAh/g，每圈的容量衰减率仅为 0.08%。

RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  在 1 C 电流密度下长循环性能如图 5 (d) 所示。三个样品的首次放电比容量分别为 971、1286 和 1122 mAh/g，循环 100 次三个样品剩余放电比容量为 527、932 和 697

mAh/g，容量保持率为 54.3%、72.5% 和 62.1%。循环 500 次后  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  剩余放电比容量分别为 718 和 554 mAh/g，这表明较小尺寸的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在大电流条件下对穿梭效应的抑制效果依旧显著。值得注意的是，与文献报道的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或者  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳硫复合材料循环性能比较表明， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  正极材料可以提供优异的循环性能，如表 1 所示。

表 1 锂硫电池  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  正极材料研究现状

Table 1 Research status of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cathode materials for lithium sulfur batteries

Sample	Sulfur content /wt%	Current density	Number of cycles	Capacity retention rate	Residual discharge specific capacity / (mAh·g <sup>-1</sup> )
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S}^{[39]}$	66.5	0.5C	100	47.89%	442
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S}^{[26]}$	75.0	0.2C	200	62.23%	389
CNT- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S}^{[40]}$	65.0	1C	500	-	545
CNF- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S}^{[27]}$	54.0	1C	650	43.10%	314
rGO- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S}^{[41]}$	60.0	2C	500	54.00%	380
This work	60.0	1C	500	59.20%	718
This work	60.0	0.5C	500	59.10%	816

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  在 5 C 电流密度下进行了 500 圈的循环性能如图 5 (e) 所示。前几个循环的容量逐渐增加，这是因为电流密度较大，电化学反应较快，参与电化学反应的硫逐渐活化增加，导致放电比容量逐渐增加，这在高硫负载电极以及大电流密度测试时是常见现象<sup>[42,43]</sup>。在第 18 圈时放电比容量达到了最大值 557 mAh/g。随着循环圈数的逐渐增多，容量衰减不明显，500 次循环结束后剩余放电比容量为 521 mAh/g，这表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  具有良好的大电流长循环性能。

RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  的 CV 曲线如图 6 (a~c) 所示。三个样品在~2.2 V 和~2.0 V 存在着两个还原峰，分别对应着  $\text{S}_8$  还原成为可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$   $4 \leq x \leq 8$ )<sup>[44,45]</sup>和可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$   $4 \leq x \leq 8$ ) 还原成难溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ )<sup>[46,47]</sup>两个过程。在~2.35 V<sup>[48,49]</sup>和~2.4 V<sup>[50,51]</sup>存在着两个氧化峰分别对应着难溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ) 氧化成为可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$   $4 \leq x \leq 8$ ) 和可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$   $4 \leq x \leq 8$ ) 氧化成为  $\text{S}_8$ 。RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  的氧化峰与还原峰对应的电压降分别为 0.21 V、0.15 V 和 0.20 V。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  具有最小的电压降，表明可溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_x$   $4 \leq x \leq 8$ ) 转变成难溶性多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ) 极化减小，电化学反应动

力学加强，与充放电曲线一致。RGO-CNT-S-25、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  的交流阻抗图谱见图 6 (d)，并按照内嵌电路图进行了拟合，拟合数据见表 1。三个样品的奈奎斯特曲线由高频区的半圆和低频区的斜线组成。在拟合电路中  $R_e$ 、 $R_f$ 、 $R_{ct}$  和  $Z_w$  分别代表系统电阻、固体电解质界面层电阻 (SEI)、电荷转移电阻和 Warburg 阻抗<sup>[52]</sup>。三个样品的系统电阻  $R_e$  相差不大， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  与 RGO-CNT-S-25 相比  $R_{ct}$  增大，这是因为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  导电性极差，在 RGO-CNT-S-25 中加入了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  后电导率降低， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  电荷转移阻抗  $R_{ct}$  增大。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  与  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-25}$  相比  $R_{ct}$  有所降低，是因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颗粒较小，rGO 与 CNT 接触更加紧密，电荷转移电阻  $R_{ct}$  减小，具有良好的电化学反应动力学。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  具有高容量、稳定的循环性能以及高倍率性能的特点，特别适用于高性能锂硫电池，特别是大电流电池。

综上， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-RGO-CNT-S-2.5}$  的优异性能与其优异的动力学性能密切相关，其独特的结构特征如下：①高导电性和互联性的 rGO 和 CNT 三维网络提供了强电子传输路径；②丰富的内部孔隙促进了离子的快速迁移，缩短了  $\text{Li}^+$  的扩散距离；③硫与导电 rGO 和 CNT 构成的三维导电网络充分接触，有助于提高其活性物质的利用率。

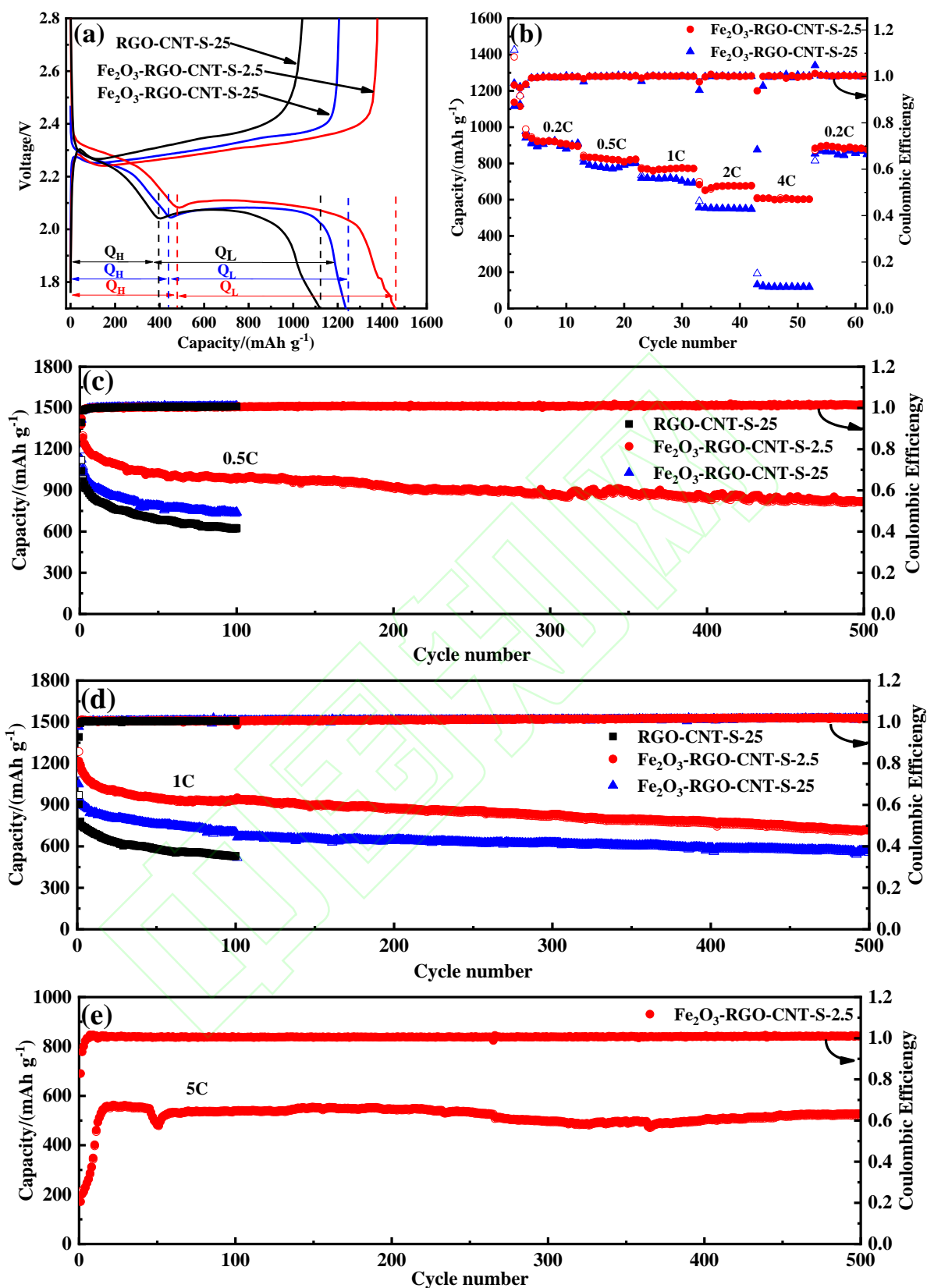


图 5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S 和 RGO-CNT-S 的电性能测试曲线, 首次充放电曲线 (a), 倍率图 (b), 0.5 C 倍率下长循环性能曲线 (c), 1 C 倍率下长循环性能曲线 (d), 5 C 倍率下的长循环性能 (e)。

Fig.5 Electrical performance test curve of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S and RGO-CNT-S, first charge discharge curve (a), magnification diagram (b), long cycle performance curve at 0.5 C magnification (c) long cycle performance curve at 1 C magnification (d) long cycle performance at 5 C magnification (e).



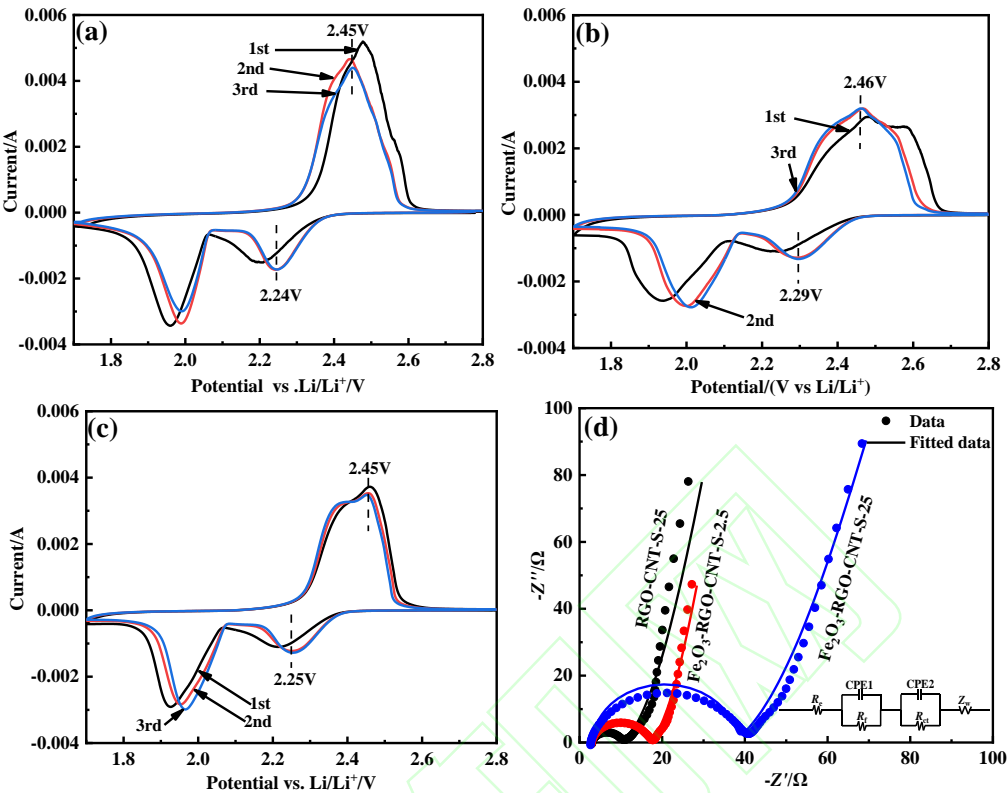


图 6 RGO-CNT-S-25 (a)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 (b)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 (c) 的 CV 曲线，RGO-CNT-S-25、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 的交流阻抗图谱(d)。  
Fig. 6 CV curves of RGO-CNT-S-25 (a), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 (b) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 (c), AC impedance spectra (d) of RGO-CNT-S-25, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5.

表 2 等效电路拟合电极阻抗参数  
Table 2 Equivalent circuit fitting electrode impedance parameters

Sample	Resistance value of each part of lithium-sulfur battery/ $\Omega$		
	$R_e$	$R_f$	$R_{ct}$
RGO-CNT-S-25	3.337	6.98	10.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RGO-CNT-S-2.5	3.227	13.54	19.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RGO-CNT-S-2.5	3.168	34.04	41.94

Notes:  $R_e$ ,  $R_f$ ,  $R_{ct}$  represent system resistance, solid electrolyte interfacial layer resistance (SEI) and charge transfer resistance, respectively

### 3 结 论

(1) 通过氨水浓度的调节，实现了对 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒径的可控调节，合成了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rGO-CNT 锂硫电池正极载硫材料。氨水浓度不同，影响了 Fe<sup>3+</sup> 在水中沉降到石墨烯表面的形核与长大过程，低浓度氨水有利于形成更小粒径的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，获得的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-2.5 复合材料具有更大的表面积和更多的载硫位点。

(2) 在 0.2 C 电流密度下，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 的首次放电容量 1451 mAh/g，在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 和 4 C 电流密度下的平均比容量为 983、825、769、673 和 604 mAh/g，具有良好的倍率性能。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO-CNT-S-2.5 在 1 C 电流密度循

环 500 圈后剩余 718 mAh/g，每圈的容量衰减率为 0.08%。在 5 C 电流密度下循环 500 圈，仍有 527 mAh/g 的比容量剩余。

(3) 通过调节氨水浓度，细化了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒，使载硫复合材料催化和吸附效果得到更好的发挥，为以后合成小尺寸的纳米材料提供了有效途径，为改善锂硫电池穿梭效应提供了解决思路。

### 参考文献:

[1] HONG X, JIN J, WU T, et al. A rGO-CNT aerogel covalently bonded with a nitrogen-rich polymer as a polysulfide adsorptive cathode for high sulfur loading lithium sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 14775-14782.

- [2] LIU D, LI Y, ZHENG D, et al. Ammonia-Treated Ordered Mesoporous Carbons with Hierarchical Porosity and Nitrogen-Doping for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Chemistryselect*, 2017, 2(24): 7160-7168.
- [3] QIU Y, LI W, ZHAO W, et al. High-Rate, Ultra long Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4821.
- [4] WU H, XIA L, REN J, et al. A multidimensional and nitrogen-doped graphene/hierarchical porous carbon as a sulfur scaffold for high performance lithium sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 278: 83-92.
- [5] 赵桂香, WAIHAFIZ Zaki Ahmed, 朱福良. 氮硫共掺杂多孔碳材料的制备及其在锂硫电池中的应用[J]. *电化学*, 2021, 27(6): 614-623.  
ZHAO Guixiang, WAIHAFIZ Zaki Ahmed, ZHU Fuliang. Nitrogen-Sulfur Co-Doped Porous Carbon Preparation and Its Application in Lithium-Sulfur Batteries [J]. *Electrochemical Chemistry*, 2021, 27(6): 614-623. (in Chinese)
- [6] ZHAO Y, BAKENOVA Z, ZHANG Y G, et al. High performance sulfur/nitrogen-doped graphene cathode for lithium/sulfur batteries[J]. *Ionics*, 2015, 21(7): 1925-1930.
- [7] GONG B, SONG X, SHI Y, et al. Understanding the Inhibition of the Shuttle Effect of Sulfides ( $S \leq 3$ ) in Lithium-Sulfur Batteries by Heteroatom-Doped Graphene: First-Principles Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124: 3644-3649.
- [8] SHAN Z, HE Y, NING L, et al. Spontaneously rooting carbon nanotube incorporated N-doped carbon nanofibers as efficient sulfur host toward high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 539: 148209.
- [9] 黄雅盼, 孙晓刚, 王杰, 等. 羟基化多壁碳纳米管掺杂抑制锂硫电池的穿梭效应[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(5): 1335-1341.  
HUANG Yapan, SUN Xiaogang, WANG Jie, et al. Inhibiting shuttle effect of lithium sulfur batteries by introducing hydroxylated multi-walled carbon nanotube[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2019, 36(5): 1335-1341. (in Chinese)
- [10] LI Q, ZHANG Z, GUO Z, et al. Improved cyclability of lithium-sulfur battery cathode using encapsulated sulfur in hollow carbon nanofiber@nitrogen-doped porous carbon core-shell composite[J]. *Carbon*, 2014, 78: 1-9.
- [11] 杨玉艳, 周丽丽, 陈兴华, 等. 锂硫电池正极用氮掺杂的多孔碳纤维载体材料的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 167-171.  
YANG Yuyan, ZHOU Lili, CHEN Xinghua, et al. Nitrogen-doped porous carbon fiber support materials for cathode of lithium sulfur battery [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(6): 167-171. (in Chinese)
- [12] YUAN X, LIU B, HOU H, et al. Facile synthesis of mesoporous graphene platelets with in situ nitrogen and sulfur doping for lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(36): 22567-22577.
- [13] LI Z, JIANG X, LIU J, et al. In situ template synthesis of hierarchical porous carbon used for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 4503-4513.
- [14] WANG X, LI G, LI M, et al. Reinforced polysulfide barrier by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNT composite towards superior lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 53: 234-240.
- [15] ZHANG H, GAO Q, LI Z, et al. A rGO-Based Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> binary crystals nanocomposite additive for high performance Li-S battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 343: 136079.
- [16] ZHA C, WU D, ZHANG T, et al. A facile and effective sulfur loading method: direct drop of liquid Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> on carbon coated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays as cathode towards commercializing lithium-sulfur battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 17: 118-125.
- [17] SHAN L, YURONG C, JING Y, et al. Entrapment of polysulfides by a Ketjen Black & mesoporous TiO<sub>2</sub> modified glass fiber separator for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 779: 412-419.
- [18] WU J, LI S, YANG P, et al. S@TiO<sub>2</sub> nanospheres loaded on PPy matrix for enhanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 279-285.
- [19] GUO Y, LI J, PITCHERI R, et al. Electrospun Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/C conductive nanofibers as interlayer for lithium-sulfur batteries with ultra long cycle life and high-rate capability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 390-398.
- [20] WANG F, DING X, SHI R, et al. Facile synthesis of Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> on hollow carbon spheres with enhanced polysulfide binding for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(17): 10494-10504.
- [21] LIN H, ZHANG S, ZHANG T, et al. A Cathode-Integrated Sulfur-Deficient Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Catalytic Interlayer for the Reutilization of "Lost" Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries[J]. *ACS nano*, 2019, 13(6): 7073-7082.
- [22] WANG N, CHEN B, QIN K, et al. Rational design of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CoO heterostructures with well-defined interfaces for lithium sulfur batteries: A study of synergistic adsorption-electrocatalysis function[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 332-339.
- [23] GUO P, LIU D, LIU Z, et al. Dual functional MoS<sub>2</sub>/graphene interlayer as an efficient polysulfide barrier for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 256: 28-36.
- [24] SUN Z, ZHANG J, YIN L, et al. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14627.
- [25] CUI Z, ZU C, ZHOU W, et al. Mesoporous Titanium Nitride-Enabled Highly Stable Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6926-6931.
- [26] ZHOU T, LV W, LI J, et al. Twinborn TiO<sub>2</sub>-TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1694-1703.
- [27] LIU T, SUN X, SUN S, et al. A robust and low-cost biomass carbon fiber@ SiO<sub>2</sub> interlayer for reliable lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 684-692.
- [28] KOU W, LI X, LIU Y, et al. Triple-layered carbon-SiO<sub>2</sub> composite membrane for high energy density and long cycling Li-S batteries[J]. *ACS nano*, 2019, 13(5): 5900-5909.
- [29] LI L, REN R, WANG X, et al. High-performance nanostructure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized via novel direct current electric arc method as sulfur-wrapping matrix for lithium-sulfur batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(2): 1361-1369.
- [30] RAULO A, GUPTA A, SRIVASTAVA R, et al. Excellent electrochemical performance of Lithium-sulfur batteries via self-standing cathode from interwoven  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> integrated carbon nanofiber networks[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 880: 114829.
- [31] WANG H, WEI D, ZHENG J, et al. Electrospinning MoS<sub>2</sub>-Decorated Porous Carbon Nanofibers for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 11893-11899.
- [32] LEI T, LI X, WANG Z, et al. Lightweight Reduced Graphene Oxide@MoS<sub>2</sub> Interlayer as Polysulfide Barrier for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3707-3713.
- [33] BASAK M, RAHMAN M L, AHMED M F, et al. The use

- of X-ray diffraction peak profile analysis to determine the structural parameters of cobalt ferrite nanoparticles using Debye-Scherrer, Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-strain plot: Different precipitating agent approach[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162694.
- [34] REN J, XIA L, ZHOU Y, et al. A reduced graphene oxide/nitrogen, phosphorus doped porous carbon hybrid framework as sulfur host for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2018, 140: 30-40.
- [35] YU J, XIAO J, LI A, et al. Enhanced Multiple Anchoring and Catalytic Conversion of Polysulfides by Amorphous MoS<sub>3</sub> Nanoboxes for High-Performance Li-S Batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59: 13071-13078.
- [36] JIAO L, ZHANG C, GENG C, et al. Capture and Catalytic Conversion of Polysulfides by In Situ Built TiO<sub>2</sub>cm Xene Heterostructures for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19), 1900219.
- [37] LONG Q, PEI L, YI Y, et al. Enhanced Cycling Performance for Lithium-Sulfur Batteries by a Laminated 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Graphene Cathode Interlayer[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 213-223.
- [38] ZHAO Z, PATHAK R, WANG X, et al. Sulfiphilic FeP/rGO as a highly efficient sulfur host for propelling redox kinetics toward stable lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137117.
- [39] ZHAO C, CAI S, XIN F, et al. Prussian blue-derived Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/sulfur composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Materials Letters*, 2014, 137(15): 52-55.
- [40] JI A, YI B, JO B, et al.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles anchored in MWCNT hybrids as efficient sulfur hosts for high-performance lithium sulfur battery cathode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 858: 113806.
- [41] CHENG Z, SN A, WEI L A, et al. Propelling polysulfides transformation for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries-ScienceDirect[J]. *Nano Energy*, 2017: 33, 306-312.
- [42] FANG R, ZHAO S, HOU P, et al. 3D Interconnected Electrode Materials with Ultrahigh Areal Sulfur Loading for Li-S Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(17): 3374-3382.
- [43] MIAO L, WANG W, YUAN K, et al. A lithium-sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: a binder-free carbon fiber cloth-sulfur material[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(87): 13231-13234.
- [44] ZHU R, LIN S, JIAO J, et al. Magnetic and mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-modified glass fiber separator for high-performance lithium-sulfur battery[J]. *Ionics*, 2020, 26(16): 2325-2334.
- [45] ZHANG Y, CHANG S, ZHANG D, et al. Flexible FeS@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT composite films as self-supporting anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(28): 285404.
- [46] ZOU K, LI N, DAI X, et al. Lightweight Free-Standing CeF<sub>3</sub> Nanorod/Carbon Nanotube Composite Interlayer for Lithium-Sulfur Batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6), 5732-5742.
- [47] WANG P, ZENG R, YOU L, et al. Graphene-Like Matrix Composites with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2): 1382-1390.
- [48] KIM H, LEE J, AHN H, et al. Synthesis of three-dimensionally interconnected sulfur-rich polymers for cathode materials of high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7278.
- [49] PARK G D, JUNG D S, LEE J K, et al. Pitch-derived yolk-shell-structured carbon microspheres as efficient sulfur host materials and their application as cathode material for Li-S batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 382-392.
- [50] CHUNG S H, MANTHIRAM A, A Polyethylene Glycol-Supported Microporous Carbon Coating as a Polysulfide Trap for Utilizing Pure Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(43): 7352-7357.
- [51] YE C, ZHANG L, GUO C, et al. A 3D Hybrid of Chemically Coupled Nickel Sulfide and Hollow Carbon Spheres for High Performance Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27: 1702524.
- [52] HE W, HE X, DU M, et al. Three-Dimensional Functionalized Carbon Nanotubes/Graphitic Carbon Nitride Hybrid Composite as Sulfur Host for High Performance Lithium-Sulfur Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(26): 15924-15934.