

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2024.06.013

构筑 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结实现高性能锂硫电池

董铭¹ 于红敏² 韩淼³ 王志兵¹ 王钊³

(1. 长春工业大学 化学与生命科学学院, 长春 130012;

2. 东北师范大学 化学学院, 长春 130024;

3. 吉林师范大学 物理学院, 吉林 四平 136000)

摘要: 锂硫电池因其出色的理论能量和高能量密度而备受瞩目, 但多硫化物严重的穿梭效应限制其商业化进程。将具有高比表面积的碳材料与加速多硫化物转化的催化剂进行复合被认为是一种有效的策略。然而, 如何构筑碳材料和催化剂异质结, 探究这些异质结对锂硫电池性能的影响依然缺乏深入的探究。本文采用退火煅烧法制备 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, 与多孔碳一起涂覆到微孔聚丙烯膜上, 得到 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 复合隔膜。电化学性能测试结果显示, 富含 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结的复合物, 能捕集可溶性多硫化物, 改善“电解液/隔膜”固液界面, 抑制多硫化物的穿梭, 提升硫正极利用率, 诱导锂均匀沉积, 改善电池倍率性能。在 1 C 的放电倍率下展现出 $773.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高初始比容量, 并在 500 个循环后仍能维持 $615.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量, 每个循环的容量衰减仅为 0.041%。该研究对高性能锂硫电池的设计和开发具有积极的指导意义。

关键词: 锂硫电池; 多硫化物; 穿梭效应; 催化剂; $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结

中图分类号: O646; TM912.9; TB383

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2024)06-0903-07

Constructing the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ heterojunction to achieve high performance lithium-sulfur batteries

DONG Ming¹ YU Hongmin² HAN Miao³ WANG Zhibing¹ WANG Zhao³

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

3. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin, China)

Abstract: Lithium-sulfur batteries are highly valued for their outstanding theoretical energy and high energy density, but the severe shuttle effect of lithium polysulfides (LiPSs) hinders their commercialization. Combining carbon materials with high specific surface area and catalysts that accelerate the conversion of lithium polysulfides is considered an effective strategy. Nevertheless, there is still a lack of in-depth investigation on constructing heterojunction between carbon materials and catalysts, and investigating their effects on the performance of lithium-sulfur batteries. In this study, Mo_2C was prepared by annealing calcination method and subsequently coated onto a microporous polypropylene membrane in conjunction with porous carbon to produce a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ composite membrane. The electrochemical performance test results show that the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ heterojunction-rich composite effectively captures soluble polysulfides, optimizes the solid-liquid interface of the electrolyte/separator, inhibits the shuttle of polysulfides, enhances the utilization of sulfur cathode, promotes uniform deposition of lithium, and improve the rate performance. The composite exhibits a high initial specific capacity of $773.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at a 1 C rate, retaining $615.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ after 500 cycles, with a capacity decay of only 0.041% per

收稿日期: 2024-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22279045)

第一作者: 董铭, 硕士研究生, 研究方向为锂电池设计开发。E-mail: 15944220886@163.com

通信作者: 王志兵, 博士, 教授; E-mail: wangzhibing@ccut.edu.cn

cycle. This study has positive guiding significance for the design and development of high-performance lithium sulfur batteries.

Key words: lithium-sulfur batteries; polysulfides; shuttle effect; catalysts; $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ heterojunction

锂离子电池由于其高能量密度和良好的安全性而成为研究和开发热点。然而,随着对电池更高能量密度的需求不断增加,传统锂离子电池的发展已接近极限,这促使研究者们积极探索下一代储能技术。自20世纪70年代提出锂硫电池概念以来,锂硫电池因其卓越的性能而备受关注^[1]。作为正极材料,硫的理论比容量高达 $1\,675\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,而且硫成本低廉、资源丰富且环境友好^[2,3],使得锂硫电池在具有高能量密度($2\,600\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)的同时也展现出巨大的商业化潜力。

锂硫电池在充放电过程中,涉及到 Li_2S_8 、 Li_2S_6 、 Li_2S_4 和 Li_2S_2 等多个中间产物的生成^[4],多硫化锂(LiPSs)的溶解和穿梭效应是限制其实际应用的主要障碍。为应对这些挑战,研究者们尝试了多种策略,包括采用导电正极基底^[5]、功能隔膜^[6]和新型电解液^[7]。其中,碳材料因具有高导电性和良好的物理吸附能力而成为锂硫电池隔膜最常用的改性材料。但是,极性LiPSs与非极性碳质材料之间的相互作用较弱,只能通过物理约束而不能通过化学吸附来充分抑制LiPSs的扩散,从而在长周期循环过程中产生严重的穿梭效应。具有催化功能的极性材料如过渡金属化合物可以加速LiPSs的快速转化,有效地降低电解液中LiPSs的溶解度^[8]。然而,单一材料难以同时具备高导电性、强吸附能力和有效催化功能,因此制备复合材料成为一种有效途径,碳基复合材料也因此受到研究者的青睐^[9,10]。

近年来,异质结的引入为锂硫电池的性能提升提供了新的解决思路^[11,12]。通过在电极材料中构建异质结,可以显著改善电化学反应的动力学,增强电导率,提高对LiPSs的束缚能力,并优化界面结构^[13,14]。这些改进不仅有助于提高锂硫电池的能量密度和循环稳定性,还能够拓宽锂硫电池在多种应用场景中的适用性。深入研究异质结对锂硫电池性能的影响,探索其潜在机制与优化策略,将是推动这一领域发展的重要方向。本文旨在分析异质结的特点及其在锂硫电池中的应用效果,为未来高性能锂硫电池的设计和开发提供理论依据和实践指导。具体地,借助退火煅烧法原位制备富含 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结的复合材料,研究复合材料结构对

锂硫电池电化学性能的影响,探究异质结对电池性能的改善机制。

1 实验

1.1 原料

四水合钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、多孔碳(C)、硫化锂(Li_2S)、升华硫(S)、聚偏氟乙烯(PVDF)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)均采购于阿拉丁试剂,铝箔、商用锂硫电池电解液和微孔聚丙烯膜(PP)采购于科路得。

1.2 实验步骤与方法

1)采用经典的熔融扩散法制备正极材料。首先,将多孔碳(C)和升华硫(S)按质量比1:3称量后,置于球磨罐中充分研磨1 h。之后,将上述样品装入聚四氟乙烯釜内并放入手套箱,聚四氟乙烯釜内充满氩气后取出,放入马弗炉,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将马弗炉升温至 $155\text{ }^\circ\text{C}$,保温24 h。当温度降至室温后,取出聚四氟乙烯釜,得到碳硫复合物。最后将制成的碳硫复合物、多孔碳和黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按8:1:1的质量比加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,充分混合后将其涂覆到铝箔上,烘干后裁成直径为12 mm的圆片,得到碳硫正极片,其硫面积负载量为 $1.0\sim 1.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2)利用退火煅烧法制备 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 复合材料。将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和多孔炭按质量比1:2分散在去离子水中并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌,蒸干水分后置于管式炉,在氩气氛中以 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧6 h,产物即为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 。

3)利用刮涂法制备隔膜。将制成的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 多孔炭、C和PVDF按1:7:2质量比加入NMP中,充分混合后将其涂覆到微孔聚丙烯膜(PP)上,干燥后裁剪成直径为16 mm的圆片,得到 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@PP$,其面积负载量约为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同理,将 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 替换为多孔炭,采用相同方法得到C@PP,其面积负载量约为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

4) Li_2S_6 溶液的配制。在手套箱内按摩尔比为1:5称取 Li_2S 和S,加入到2 mL的商用锂硫电池电解液中, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 加热搅拌12 h。

5) 电池的组装和电化学性能测试。电池的组装在手套箱内进行。其中, 锂硫电池正极为碳硫正极片, 电解液为商用锂硫电池电解液, 隔膜为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$, 负极为金属锂片。锂-锂对称电池正极为金属锂片, 电解液为商用锂硫电池电解液, 隔膜为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$, 负极为金属锂片。用压片机封装后静置 12 h, 采用辰华电化学工作站和新威测试仪进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 碳化钼材料的微观结构

图 1 为 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱和 Mo_2C 标准卡片显示的特征峰。从图 1 可以观察到制备的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 材料的晶体结构特征, 在 25° 附近的明显宽峰归因于无序碳。 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 的衍射峰中包含 Mo_2C 晶体结构 (PDF: 35-0787) 的特征衍射峰, 其中 34.4° 、 38.0° 、 39.3° 、 52.1° 、 61.5° 、 69.5° 、 72.3° 、 74.6° 和 75.5° 处的衍射峰分别对应于 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 和 (201) 晶面, 表明

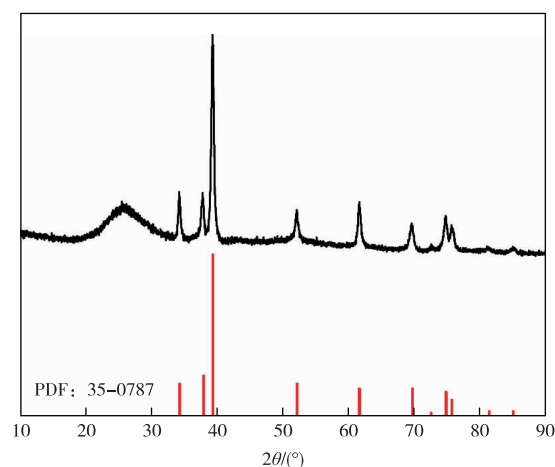


图 1 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$

Mo_2C 成功嵌入多孔碳中。图 2 显示了 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 、PP 和 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 的微观结构, 可以看出, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 颗粒呈球状 (图 2(a)), PP 有明显的孔洞结构 (图 2(b)), 涂覆后的整个 PP 表面被均匀平整地覆盖, 负载量约 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 2(c)), 涂层厚度为 $7.69 \mu\text{m}$ (图 2(d))。

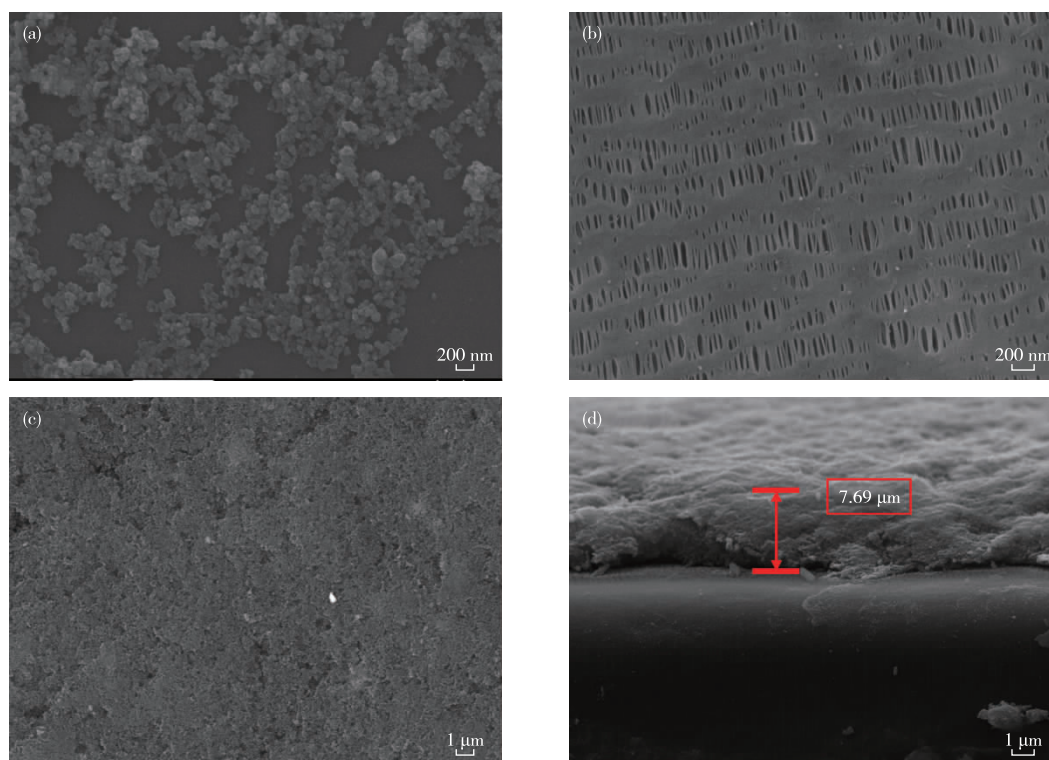


图 2 (a) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 、(b) PP、(c) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 和 (d) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 截面的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of (a) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, (b) PP, (c) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$, and (d) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ cross sections

2.2 Mo₂C/C 异质结对 Li₂S₈ 的吸附能力

将 20 mg 的多孔炭和 Mo₂C/C 粉末分别加入 Li₂S₈ 溶液中并稳定 24 h。如图 3 所示, 含有 C 的 Li₂S₈ 溶液颜色略微变黄, 表明多孔炭的吸附能力不足, 而含有 Mo₂C/C 异质结的 Li₂S₈ 溶液多孔炭颜色更加透明, 表明 Mo₂C/C 异质结与 Li₂S₈ 具有很强的亲和力和捕获能力。在含有 Mo₂C/C 异质结的 Li₂S₈ 溶液中, 紫外吸收峰强度低于 C+Li₂S₈ 溶液, 表明 Mo₂C/C 异质结与 Li₂S₈ 的吸附能力更强, 这与实验结果一致。

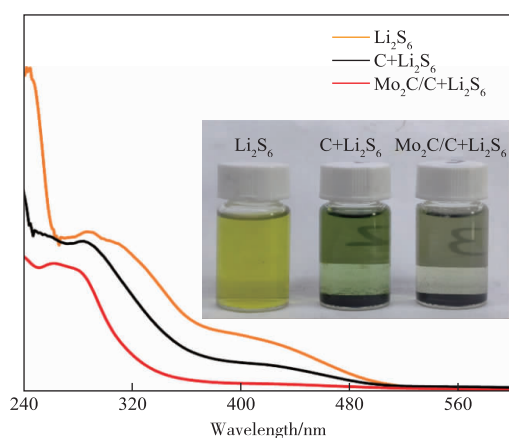


图 3 多孔炭与 Mo₂C/C 分别 Li 吸附₂S₈ 24 h 后的紫外吸收图谱

Fig. 3 UV absorption spectra of Li₂S₈ adsorbed by C and Mo₂C/C for 24 h, respectively

2.3 电化学性能

接触角测试是表征隔膜材料电解液润湿性的常用手段。在 Mo₂C/C@PP 隔膜的接触角测试中(图 4(a))发现, Mo₂C/C 异质结对电解液具有良好的浸润性, 有助于降低电解液与电极的界面电阻。因此, 使用 Mo₂C/C@PP 和 C@PP 隔膜分别组装锂硫电池并进行了阻抗测试结果如图 4(b)所示。从图 4(b)可以看出, 电化学阻抗谱图由高、中频区的半圆和低频区的斜线组成, 这与固体电极材料中的电荷转移反应和锂离子扩散有关。Mo₂C/C@PP 电池的 R_{ct} 值远远低于 C@PP 电池的 R_{ct} 值。同样, 从低频区的斜线可发现, Mo₂C/C@PP 的斜率大于 C@PP, 表明 Mo₂C/C@PP 的扩散速度更快。Mo₂C/C 异质结的优异性能可归因于三个主要因素: ①独特的介孔结构有助于将溶解的多硫化锂捕集在隔膜上; ②Mo₂C/C 异质结具有很强的化学吸附能力; ③导电的 Mo₂C 将可溶性多硫化物与隔膜结合, 形成电解液与隔膜的固液界面,

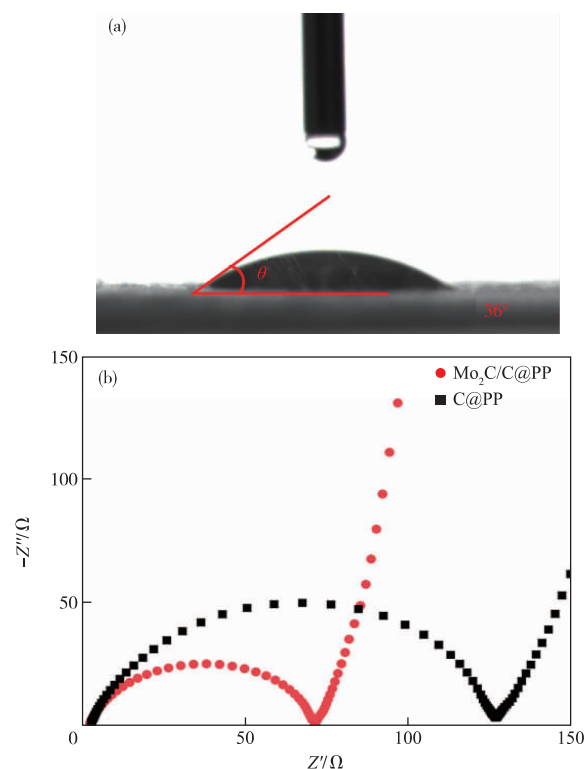


图 4 (a) Mo₂C/C@PP 表面的接触角测量; (b) Mo₂C/C@PP 和 C@PP 锂硫电池阻抗图谱

Fig. 4 (a) Contact angle of Mo₂C/C@PP; (b) Impedance spectra of Mo₂C/C@PP and C@PP lithium-sulfur batteries

促进电子和锂离子在隔膜上的传输。这些积极因素使得 Mo₂C/C 异质结能显著改善锂硫电池的电化学性能。

为了探究 Mo₂C/C 异质结在提升催化活性方面的协同效应, 组装了锂硫电池并在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度下进行了 CV 测试, 结果如图 5(a)所示。循环伏安曲线显示位于 2.25 V 和 1.96 V 左右的两个还原峰分别对应于 S₈ 转化为可溶性长链 LiPSs 以及进一步还原为短链 LiPSs。在回扫阶段, 位于 2.3~2.5 V 的两个接近的氧化峰与短链 LiPSs 逐步氧化成长链 LiPSs 并最终氧化成 S₈ 有关。与单组分 C@PP 相比, 具有异质结的 Mo₂C/C@PP 的锂硫电池能产生更小的峰间距和更大的峰值电流, 进一步证明了 Mo₂C/C 异质结对 LiPSs 的化学捕集和催化转化作用^[15,16]。图 5(b)显示的是使用不同隔膜在 1 C 下的长周期循环性能。从图 5(b)可以看出, 采用 Mo₂C/C@PP 的锂硫电池在 1 C 电流密度下的初始比容量为 $773.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 并在 500 次循环后保持 $615.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 平均容量衰减率仅为 0.041%, 而

$\text{C}@\text{PP}$ 的锂硫电池在相同条件下, 仅保持了 $450.0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 并且显示出相对平均容量衰减率 (0.081%), 这表明其氧化还原反应动力学较差。 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 电池的优越循环性能源于 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结促进了 LiPSs 的转化反应, 加速了离子转移。

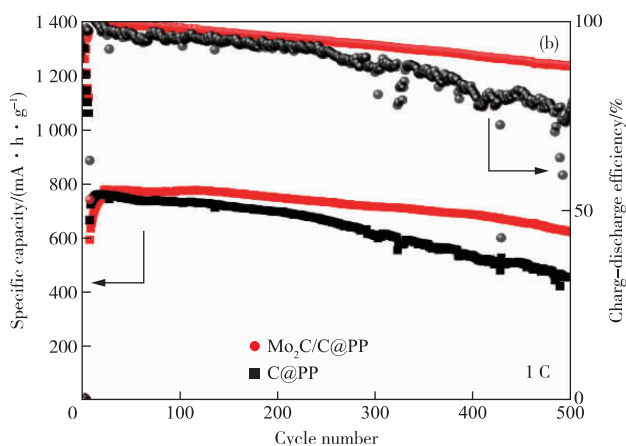
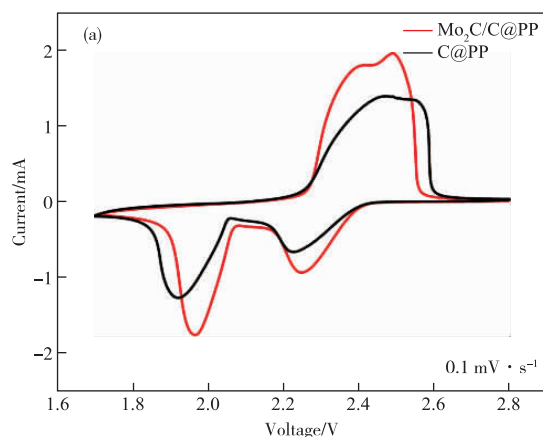


图5 (a) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 和 $\text{C}@\text{PP}$ 锂硫电池的循环伏安曲线; (b) 1 C 下的长周期循环性能

Fig. 5 CV curves of (a) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ and $\text{C}@\text{PP}$ lithium-sulfur batteries and (b) long-term cycling performance at 1 C (b)

为了进一步证明 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 在 Li^+ 电镀和剥离行为上的优势, 对锂-锂对称电池进行测试 (电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 与使用 $\text{C}@\text{PP}$ 组装的锂-锂对称电池相比较, 使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 组装的锂-锂对称电池在 1600 h 内可保持稳定性和低极化, 证明

使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结对均匀的锂沉积/剥离起到了积极作用。

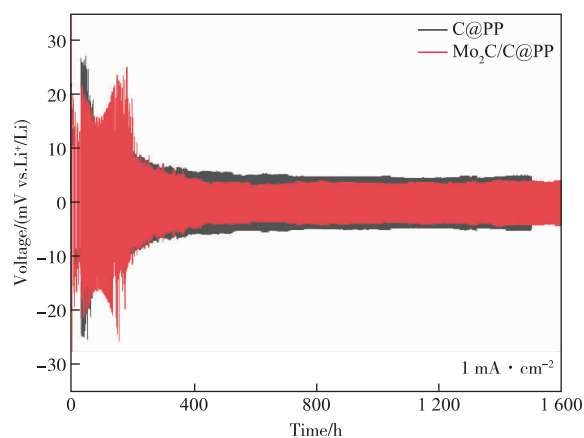


图6 使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 和 $\text{C}@\text{PP}$ 组装锂-锂对称电池在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的循环图

Fig. 6 Cycle diagram of Li-Li symmetric batteries assembled with $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ and $\text{C}@\text{PP}$ at $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

2.4 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结对锂负极的保护

使用扫描电镜 (SEM) 观察使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 、 $\text{C}@\text{PP}$ 和 PP 在 1 C 下循环 150 次后的电池锂负极表面形貌, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 与新的锂片相比 (图 7(a)), 使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 的锂负极表面较为平整, 未见明显锂枝晶 (图 7(b)), 使用 $\text{C}@\text{PP}$ 的锂负极表面腐蚀得到了缓解 (图 7(c)), 而使用 PP 的锂负极表面极为粗糙 (图 7(d)), 有大量块状和纤维状产物, 这可能是穿梭于锂负极表面的多硫化物反应沉积所致。 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ 在锂硫电池中主要通过对多硫化锂的处理, 实现“吸附—扩散—转化”这一重要过程, 同时确保 Li^+ 的均匀沉积, 进而形成一种多功能的界面层。这种界面层发挥了双重作用: 一方面, 他能够有效捕获多硫化锂, 防止多硫化锂在电池循环过程中与锂负极直接反应, 从而缓解锂负极的腐蚀; 另一方面, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 的多孔碳结构为 Li^+ 的传输提供了高效通道, 不仅促进了 Li^+ 的均匀分布, 还提高了锂负极的可逆性^[17-19]。这些优异的特性共同提高了电池的充放电性能, 使得电池在实际应用中表现出更好的效果。

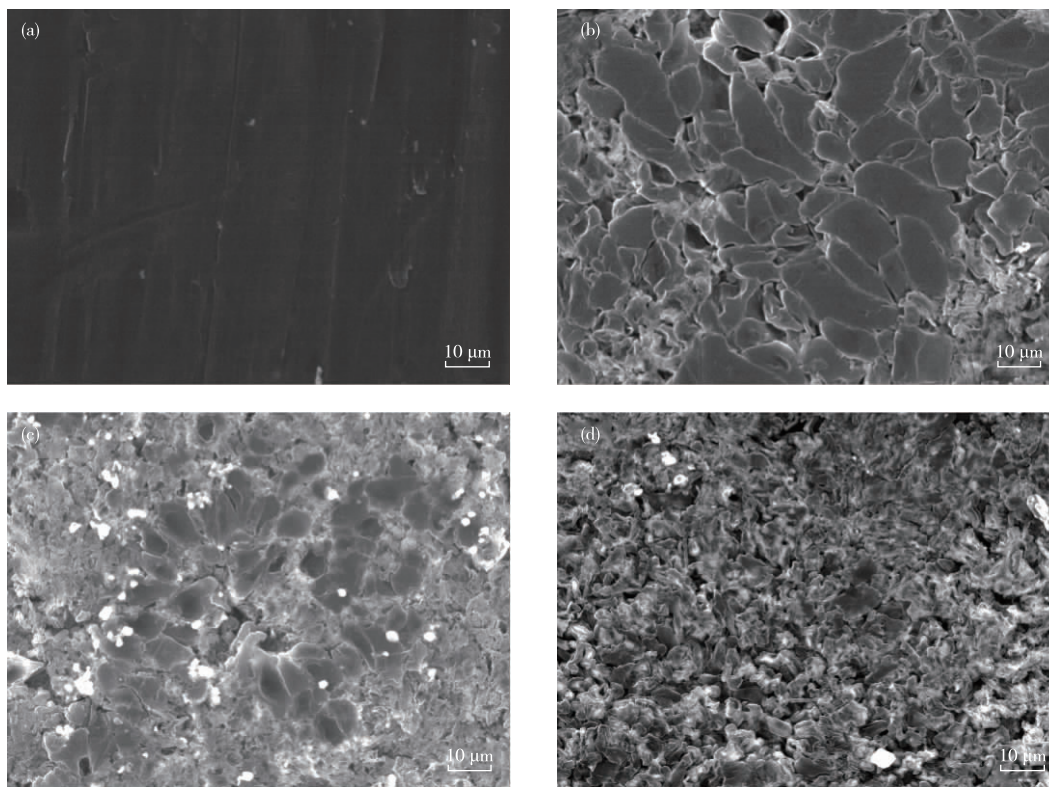


图7 (a)新的锂片表面与使用 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$ (b)、 $\text{C}@\text{PP}$ (c)、 PP (d)循环 150 圈后的锂负极表面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of (a) the surface of a new lithium anode, the surface of a lithium anode after 150 cycles with (b) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}@\text{PP}$, (c) $\text{C}@\text{PP}$, and (d) PP

3 结论

1) 采用退火煅烧法可以合成富含 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结的复合物, 并应用到 Li-S 电池体系中。

2) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 异质结对多硫化锂具有物理和化学双重束缚作用, 可缓解多硫化锂的穿梭效应, 改善电池的倍率性能, 加快锂离子的迁移, 有助于锂的均匀沉积, 缓解锂枝晶生长。采用该复合物制备的锂硫电池, 可实现了 $773.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始比容量(1 C 倍率), 稳定循环 500 次。

3) 将碳材料与过渡金属碳化物相结合, 协同提高锂硫电池的电化学性能是一种有效的策略。这个策略可为锂硫电池的商业化应用提供有效的解决方案, 推动锂硫电池在无人机等高能量密度需求领域的应用。

参考文献

[1] SHEN M, XU S, WANG X, et al. Modification and functionalization of separators for high performance lithium-sulfur batteries[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2024, 25 (21):

11446.

- [2] 解晓晨, 郑永兴, 黄宇松, 等. 高砷硫铁矿高效分离硫砷[J]. 矿冶, 2023, 32(5): 22-30.
XIE X C, ZHENG Y X, HUANG Y S, et al. Efficient separation of arsenic and sulfur from iron sulfide minerals containing arsenic[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(5): 22-30.
- [3] 王琪森, 谢庭芳, 于洋, 等. 工业回水体系下硫化锌氧压浸出渣中硫磺和含银矿物分选回收试验研究[J]. 矿冶, 2023, 32(6): 35-43.
WANG Q M, XIE T F, YU Y, et al. Flotation separation and recovery of sulfur and silver-containing minerals from a residue produced by oxygen pressure leaching process of zinc sulfide ore using industrial backwater [J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(6): 35-43.
- [4] SEH Z W, SUN Y, ZHANG Q, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(20): 5605-5634.
- [5] WANG R, WU R, DING C, et al. Porous carbon architecture assembled by cross-linked carbon leaves with implanted atomic cobalt for high-performance Li-S batteries [J]. Nano-Micro Letters, 2021,

- 13(1): 1-51.
- [6] JEONG Y C, KIM J H, NAM S, et al. Rational design of nanostructured functional interlayer/separator for advanced Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(38): 1707411.
- [7] ZHANG S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 153-162.
- [8] PANG Q, LIANG X, KWOK C, et al. The importance of chemical interactions between sulfur host materials and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2015, 162(14): A2567-A2576.
- [9] LUO J, GUAN K, LEI W, et al. One dimensional carbon-based composites as cathodes for lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 122: 101-120.
- [10] SHANG J, MA C, ZHANG C, et al. Nitrogen-doped carbon encapsulated trimetallic CoNiFe alloy nanoparticles decorated carbon nanotube hybrid composites modified separator for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 82: 110552.
- [11] PU J, WANG Z, XUE P, et al. The effect of NiO-Ni₃N interfaces in in-situ formed heterostructure ultrafine nanoparticles on enhanced polysulfide regulation in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 68: 762-770.
- [12] PU J, WANG T, TAN Y, et al. Effect of heterostructure-modified separator in lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2023, 19(42): 2303266.
- [13] LIU X, WANG J, WANG W, et al. Interfacial synergy in Mo₂C/MoC heterostructure promoting sequential polysulfide conversion in high-performance lithium-sulfur battery[J]. *Small*, 2024, 20(12): 2307902.
- [14] MA F, XIONG X, ZHANG Z, et al. Interface engineering of heterostructural quantum dots towards high-rate and long-life lithium-sulfur full batteries[J]. *Nano Energy*, 2025, 133: 110445.
- [15] CHEN G, LI Y, ZHONG W, et al. MOFs-derived porous Mo₂C-C nano-octahedrons enable high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 547-54.
- [16] LIU W, LEI M, ZHOU X, et al. Heterojunction interlocked catalysis-conduction network in monolithic porous-pipe scaffold for enduring Li-S batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 58: 74-84.
- [17] QIN B, CAI Y, WANG P, et al. Crystalline molybdenum carbide-amorphous molybdenum oxide heterostructures: in situ surface reconfiguration and electronic states modulation for Li-S batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 47: 345-53.
- [18] JIANG N, JIANG G, NIU D, et al. Decorating ketjen black with ultra-small Mo₂C nanoparticles to enhance polysulfides chemisorption and redox kinetics for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51: 207-15.
- [19] SUN J, JI S, WANG M, et al. Dual regulation of polysulfides redox kinetics and lithium deposition with ultrafine Co-Mo₂C nanocrystals confined in 2D nitrogen-doped carbon sheets for Li-S batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 596: 234105.