

# 锂硫电池过渡金属磷化物复合正极材料研究概述

刘露之, 黄杰盟, 赵超, 李文文, 董鹏, 张英杰, 王丁\*

(锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

**[摘要]** 低碳、环保、高效是 21 世纪社会发展的主旋律。原材料廉价易得的锂硫(Li-S)电池因其超高能量密度( $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )而受到能源转化与储备设备研究者的瞩目。然而, 锂硫电池绝缘的活性物质与循环过程中不可避免的穿梭效应导致其反应动力学缓慢, 进而造成包括循环倍率能力较差与库伦效率低下在内的诸多问题。研究人员现已发现了具有良好电导率且对多硫化物(LiPSs)具有吸附转化双重能力的过渡金属磷化物(TMPs)。本文将重点介绍运用在锂硫电池正极的不同过渡金属磷化物材料的设计合成方法与电化学性能提升研究相关进展, 并对该类材料的未来发展进行展望。

**[关键词]** 锂硫电池; 过渡金属磷化物; 硫载体; 正极材料

**[中图分类号]** TG146.4<sup>+</sup>14

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0005-07

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.002

随着化石能源的枯竭与环保再生可循环意识的全球化崛起, 例如风能、太阳能、潮汐能等新型能源必将取代传统化石能源成为未来生化与工业发展重要基础。作为可以高效储存、运输新型能源的储能装置, 锂离子电池(LIB)具有极佳的研究空间与商业属性<sup>[1]</sup>。然而, 受限于锂离子电池日渐紧缺的原材料资源与目前全球市场对于拥有更高容量的安全稳定新能源储能系统的追求, 对于高效新型电池系统的研究与开发迫在眉睫<sup>[2]</sup>。近年来研究人员已逐渐将目光投注于锂硫电池(LSB)。硫作为该种新型电池活性物质, 其理论比容量为  $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 理论比容量则高达  $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。早在 2009 年 Nazar 及其团队就针对硫的绝缘问题进行了相关改进, 他们使用了短棒状介孔碳材料 CMK-3 作为正极载体, 有效提升了正极材料整体导电性<sup>[4]</sup>。然

而, 使用多孔碳材料作为基体会导致电池尺寸增加, 使得电池对电解液需求量上升。同时电池运作过程中锂离子会与硫原子于正极反应, 生成可溶性多硫化物( $\text{Li}_2\text{S}_x, 3 \leq x \leq 8$ )并于正负极间穿梭。穿梭效应使得负极锂片表面形成由短链不溶性硫化物  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  组成的绝缘层, 严重影响电池循环寿命, 造成库伦效率低下、活性物质利用率下降与严重电池自放电等问题<sup>[5]</sup>。因此, 探索拥有对多硫化物有更强化学吸附转化能力的复合材料至关重要——过渡金属磷化物材料(TMP)已经被广泛应用于诸如析氢反应<sup>[6]</sup>, 光催化及盐水水解<sup>[7-8]</sup>, 超级电容器及多种电池电极能量储存转换<sup>[9-10]</sup>等电化学催化领域。较之其他过渡金属基化合物, 过渡金属磷化物兼备导电性与催化转化性能, 且合成制备方法多样便捷<sup>[11]</sup>, 有望成为新一代可极大提升锂硫电池反应动力学, 减缓穿梭效应影响的新型正极材料。本文从分析锂硫电池工作机理出发, 总结归纳了过渡金属磷化物作为锂硫电池正极材料的发展应用, 最终对该类型材料的研究进行了总结与展望。

## 1 锂硫电池机理与过渡金属磷化物正极材料

### 1.1 锂硫电池的机理

锂硫电池是由硫复合材料正极, 金属锂负极, 聚合物隔膜及电解液组成的一种能量传输储存体系。利用硫作为活性物质的锂硫电池, 其理论比容量和

**[收稿日期]** 2022-09-26

**[第一作者]** 刘露之(1997—), 女, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 研究方向为应用于锂硫电池体系的过渡金属化合物材料。

**[通信作者]** 王丁(1987—), 男, 湖南娄底人, 副教授, 研究方向为锂/钠离子电池关键正负极材料、废旧电池综合回收利用及锂硫电池正极材料。

**[基金项目]** 国家自然科学基金(51804149, 51904135, 52162030)

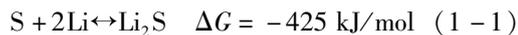
**[引用格式]** 刘露之, 黄杰盟, 赵超, 等. 锂硫电池过渡金属磷化物复合正极材料研究概述[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 5-11.

电池理论比能量远高于商业上广泛应用的钴酸锂电池的容量 ( $< 150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )。同时,由于单质硫有着储量丰富,价格低廉,环境友好等特点,使得锂硫电池极具发展前景<sup>[12-13]</sup>。

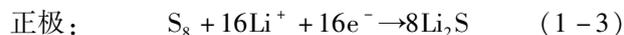
锂硫电池其工作原理与传统锂离子电池体系类似,即在放电过程中,化学能将转化为电能。 $\text{Li}^+$  从锂负极出发,通过隔膜向硫正极迁移。同时,电子通过外电路从负极向正极传输,使得正极发生还原反应,形成短链  $\text{Li}_2\text{S}$ 。充电过程中,正极处的  $\text{Li}_2\text{S}$  发生分解,电流方向与放电的时候相反, $\text{Li}^+$  从负极向正极移动并沉积,重新嵌入正极,电能向化学能转变。然而,发生在锂硫电池正极的还原反应并非一蹴而就。 $\text{Li}^+$  会与正极硫进行复杂反应生成大量可

溶性长链硫化物  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $x = 3 \sim 8$ ),这些硫化物会在对应电位下进一步还原为短链硫化物,最终得到  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 。以金属锂为负极的锂硫电池充放电反应的电化学方程式以下所示(公式 1-1 ~ 1-5):

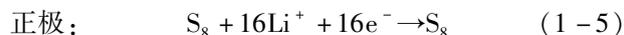
总反应:



放电过程:



充电过程:



其具体充放电反应原理如图 1 所示。

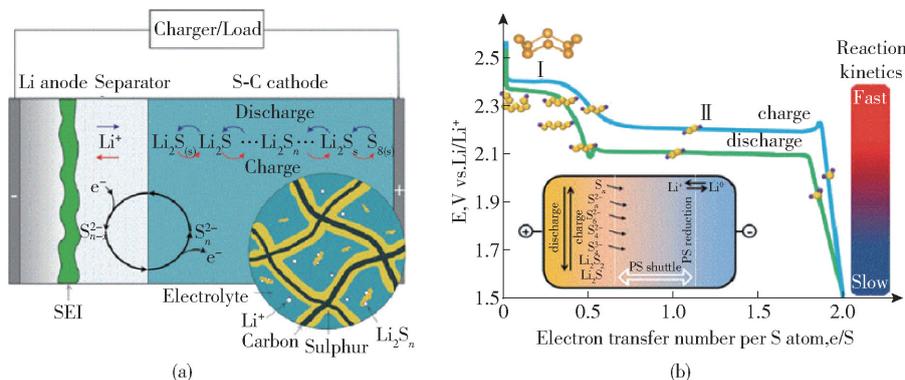


图 1 锂硫电池工作机理<sup>[14]</sup>: (a) 电池结构模型图及充放电过程中多硫化物溶解穿梭示意图; (b) 理想锂硫电池充放电曲线及多硫化物穿梭机制

由于在电池放电过程中电化学反应是分步进行的,如图 1b 所示,单质硫溶解在电解液中,首先经过还原反应变成长链聚硫离子 ( $\text{S}_8 \rightarrow \text{S}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_6^{2-} \rightarrow 2\text{S}_4^{2-}$ ),这一步的放电平台约 2.4 V,放电比容量为  $428 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着放电深度增加,第二步反应进行,聚硫化物被还原成短链的  $\text{Li}_2\text{S}_2$  和  $\text{Li}_2\text{S}$ ,其放电平台在 2.1V,放电比容量约  $1255 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种独特的阶段式电化学反应使得锂硫电池拥有经典的一段式充电曲线与双平台放电曲线。然而由大量多硫化物的溶解与自由穿梭导致的“穿梭效应”不仅会降低体系动力学速率,还可能使得电池在开路电压阶段发生严重的自放电现象。

### 1.2 磷化钴正极材料

磷化钴因其在水分解<sup>[15]</sup>与析氢反应(HER)<sup>[16]</sup>等方面的出色表现引起了锂硫电池研究人员的关注。由于氧元素与硫元素同属同一主族,而磷化钴

在析氢反应中可以在低电位下加速  $\text{O}_2$  的生成,研究人员认为磷化钴可以推进硫中间产物的转化速率并改善不溶性绝缘  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  于负极表面的堆积,进而减弱穿梭效应的影响。Zhou 等人<sup>[17]</sup>通过水热法在还原氧化石墨烯纳米片(rGO)上原位合成了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米颗粒(rGO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ),之后通过蒸汽-固态法制备了 rGO/CoP 复合材料(图 2a)。在 4.0 C 的高倍率下,S@rGO/CoP 经历 1200 圈长循环后仍保有高达  $504.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电容量,每圈容量衰减率仅为 0.034% 且循环全程库伦效率基本稳定于 100%。然而,锂硫正极在电池循环过程中因体积膨胀导致的结构坍塌仍然是研究者的心头大患,单纯的碳材料复合无法有效稳固正极结构。使用由无机金属中心与桥连有机配体经由强键自组装成型的有序金属-有机框架(MOFs)作为过渡金属磷化物/碳复合材料前驱体可以在稳固碳与金属结合构造基础上调控化合物形貌与孔隙率,此外其周期性网络多

孔结构也使得活性位点大量暴露从而提升正极材料对 LPSs 捕捉转化效率<sup>[18-19]</sup>。Duan 与其同事<sup>[20]</sup>通过热溶剂法简单制备了 MOF-71, 通过高温退火与蒸汽-固体磷化后使得部分 Co 金属节点磷化, 最终制得 Co-CoP/C 层状多孔材料。如图 2b 所示, 该种材料比表面积高达  $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  且存在较多微/介孔, 对于离子与电子的快速传输具有正面促进效果。Co-CoP/C@S (S 含量 = 70 wt. %) 正极在 0.2 C 倍率下拥有高达  $1441.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的初始容量。此外, 0.5 C 下其初始容量为  $1087.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经过 300 次循环测试后可逆比容量仍达  $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  且库伦效率稳定在 99% 以上, 表现出了优秀的电化学容量与循环稳定性。

鉴于对绿色环保可持续发展的需求, 在磷化钴

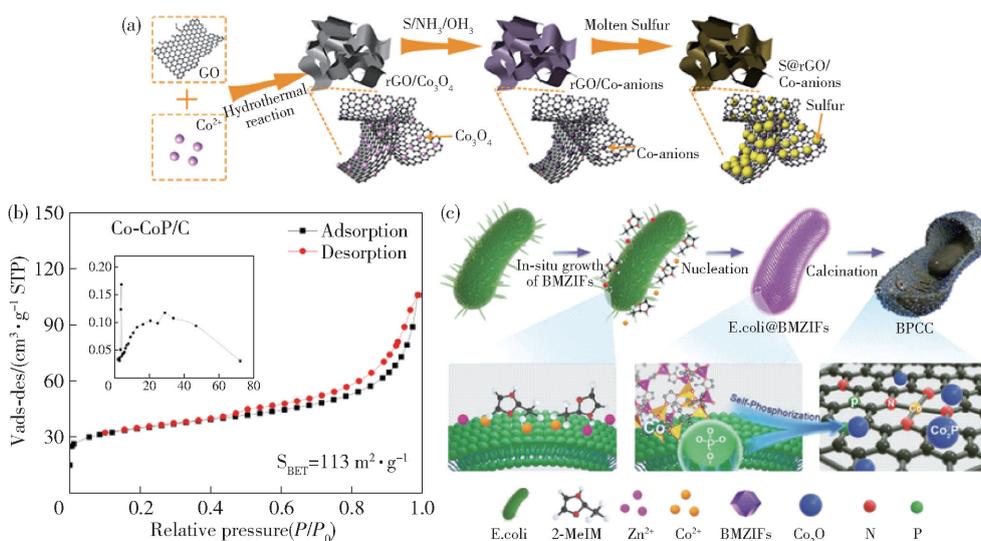


图 2 (a) S@rGO/CoP 正极材料制备流程图<sup>[17]</sup>; (b) Co-CoP/C 材料 N<sub>2</sub> 吸附-解吸等温线曲线与孔径分布图<sup>[20]</sup>; (c) 以大肠杆菌为生物模板合成 BPCC 的流程示意图<sup>[21]</sup>

### 1.3 磷化镍正极材料

作为一种普遍易得的过渡金属磷化物, 磷化镍优异的导电性能 (电导率  $> 5000 \text{ S cm}^{-1}$ ) 使它在被运用为锂硫电池材料方面备受瞩目。Yu 与其同事<sup>[24]</sup>成功制备了一种具有高比表面积的富镍 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>/CNTs 高导电复合材料并将之运用在锂硫电池正极。这种以三聚氰胺为碳源与氮源, 三苯膦为磷源, 通过一步热解法 (one-pot pyrolysis method) 制备的复合材料制备方法简单易行, 可重现性强且不涉及有毒含磷气体的使用。0.5 C 下 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>/CNTs-S 正极具有较高的初始容量下 ( $1256 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 且循环 1000 次后仍保有  $533 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的剩余容量 (图

正极材料制备方案中引入廉价易得的生物质原材料也是一大热门研究方向。一项来自 Hu 等人<sup>[21]</sup>的研究成果不仅有效利用了大肠杆菌细胞膜富含磷脂与蛋白质, 可以有效充当正极材料掺杂氮源磷源的特性<sup>[22-23]</sup>, 还结合 MOF 的构造成功地自磷化制备了 CoP 组分, 避免了额外磷化步骤可能造成的毒气排放, 环境污染与材料损耗 (图 2c)。在 1 C 下循环 500 次后 BPCC-0.25/S 的平均单圈容量衰减率低至 0.07%, 剩余放电比容量为  $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  且库伦效率始终稳定。以上研究成果均证明磷化钴正极材料可以显著的提升锂硫电池电化学性能, 在维持库伦效率稳定的同时保证大电流条件下的长循环容量保持率。

3a)。从减少粘结剂以提升活性物质利用率的角度出发, 一种在碳纤维纸上直接生长的, 由富含 Ni<sub>2</sub>P 纳米颗粒的 3D 类石墨烯碳自组装制得的 NP-3DGC@CFP 材料由 Liu 的团队<sup>[25]</sup>成功制备。于 2 C 倍率下测试 NP-3DGC@CFP/S 循环性能 (硫含量 =  $4.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 其初始容量高达  $918.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  且 300 次循环后单圈循环只有 0.11% 的低容量衰减率, 充分表明 NP-3DGC@CFP 在大电流高负载条件下仍然具有优异的放电容量与电化学稳定性, 这是由 NP-3DGC@CFP 的 Ni<sub>2</sub>P 锚定与独特结构特征共同决定的 (图 3b)。

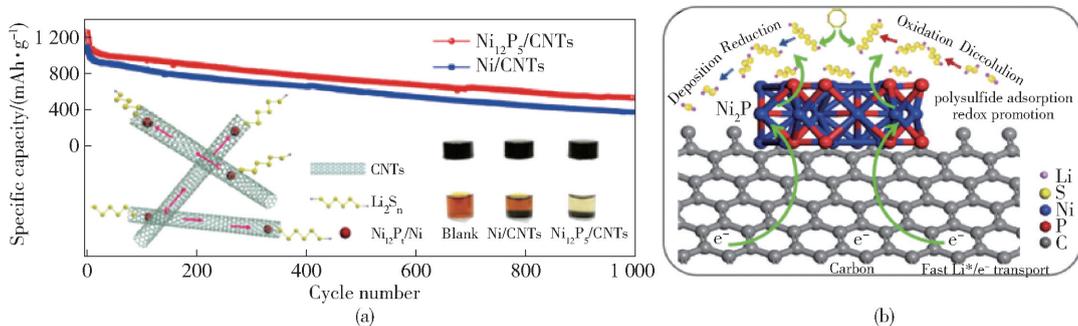


图 3 (a)  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{CNTs}-\text{S}$  和  $\text{Ni}/\text{CNTs}-\text{S}$  电极在  $0.5\text{ C}$  下进行 1000 次循环的长循环性能,内部插图为两种材料对  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的颜色吸附实验对比结果<sup>[24]</sup>; (b)  $\text{NP}-3\text{DGC}@ \text{CFP}/\text{S}$  的充电-放电过程示意图<sup>[25]</sup>

### 1.4 磷化铁正极材料

磷化铁因其优异的导电性,极佳的化学稳定性与特有的极性特性引起了锂硫电池正极材料研究人员的注意<sup>[26]</sup>。Huang 等人<sup>[27]</sup>选择以 3D 多孔 rGO-CNT 作为正极支架,通过将热溶剂法与蒸汽-固体磷化法结合,最终锚定 FeP 纳米颗粒于该主体并达到了在保证正极材料高导电性前提下,通过复杂结构实现固硫的同时加速  $\text{LiPSs}$  的氧化还原动力学进程的目的(图 4a、b)。由这种材料制备的锂硫电池正极  $\text{FeP}/\text{rGO}/\text{CNTs}-\text{S}$ (硫负载量 =  $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )于  $0.1\text{ C}$  倍率循环时表现出了  $1271.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的初始容量。此外,当电流密度提升至  $1\text{ C}$ ,该正极在初始容量为  $808.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  前提下,在经历过长达 400 次的长循环后仍然保有  $672.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高水平剩余容量;将载硫量提升至  $2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  与  $3.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $\text{FeP}/\text{rGO}/\text{CNTs}-\text{S}$  正极仍然显示了出色的循

环稳定性,这表明  $\text{FeP}/\text{rGO}/\text{CNTs}-\text{S}$  电极可以在高硫负载下良好工作且具有用于高能量/功率密度  $\text{Li}-\text{S}$  电池的潜力。Zhao 等人<sup>[28]</sup>通过两步溶剂热法和气固相磷化方法合成了磷化铁纳米颗粒/还原氧化石墨烯复合材料  $\text{FeP}/\text{rGO}$ ,其协同作用能有效降低电池极化并对  $\text{LiPSs}$  进行吸附-转化-扩散的三阶段动力学促进提升(图 4c)。在  $0.1\text{ C}$  下  $\text{S}@ \text{FeP}/\text{rGO}$  具有  $1467\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高初始容量且硫利用率为 87.7%。电流密度为  $1\text{ C}$  时,循环 500 次后该正极仍可保有  $646\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高剩余容量。提升硫负载量至  $6.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $0.2\text{ C}$  下该正极初始密度也可以保持在  $835\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的较高水平。

### 1.5 二元磷化物正极材料

目前,针对锂硫电池正极过渡金属磷化物的研究已经表明 TMPs 对  $\text{LiPSs}$  的催化转化性能很大程度上取决于其原子表面的电子结构<sup>[29]</sup>。制备含有

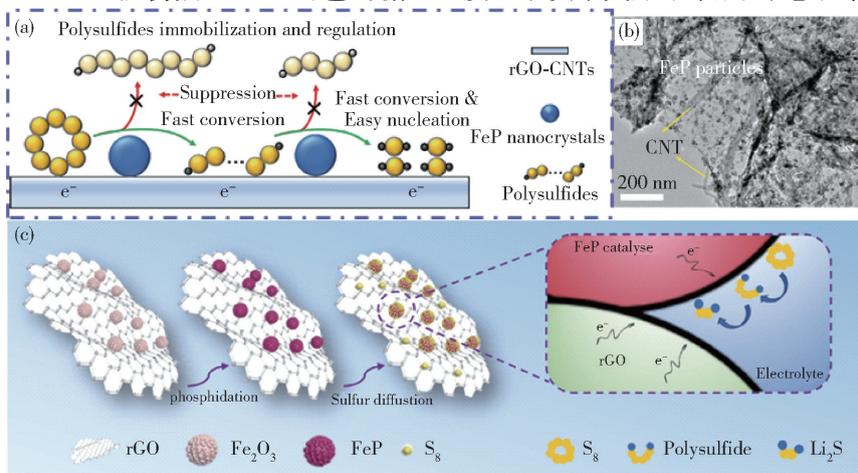


图 4 (a) FeP 对多硫化物的固定和调节作用示意图; (b)  $\text{FeP}/\text{rGO}/\text{CNTs}-\text{S}$  的 TEM 图像<sup>[27]</sup>; (c)  $\text{FeP}/\text{rGO}$  的制备流程示意图<sup>[28]</sup>

不同过渡金属元素的二元金属磷化物可以通过构造更加适宜与 LiPSs 结合转化的外层电子结构,进而提升正极材料对硫中间转换产物的反应动力学改善性能。

一种橄榄状的多孔多晶  $\text{NiCo}_2\text{P}_x$  被 Wang 等人<sup>[30]</sup> 用作优异的锂硫电池正极材料。通过将  $\text{NiCo}_2\text{P}_x$  负载在 rGO 上,他们随即探索了高硫负载  $\text{NiCo}_2\text{P}_x/\text{rGO}/\text{S}$  正极于极贫电解液中的电化学性能(图 5a)。如图 5b 所示,即使是负载量高达  $5.79 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,在  $6 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$  电解液条件下,0.1 C 时该正极也能达到  $8.54 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$  的高初始面积容量,并在 45 次循环后保有  $5.71 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$  剩余容量,循环平均库仑效率为 96.9%。

Zhang 的团队<sup>[31]</sup> 则更进一步,他们将一种  $\text{CoFeP@CN}$  复合材料用作了软包电池的电极材料(图 5c)。这种材料以新型多孔管状石墨  $\text{C}_3\text{N}_4$  (t-CN) 为碳载体,通过静电自组装方法复合以  $\text{CoFeP}$  NCs。 $\text{S@CoFeP@CN}$  正极在高负载(硫负载量 =  $4.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下,于 1 C 电流密度进行了 400 次长

循环且剩余容量依然可达  $608 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率 87.6%。即每个循环的平均容量损失仅为 0.031%。减少电解液用量至  $8.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,过高的电解液粘度阻碍了离子的传输,导致电池反应动力学下降造成极化。尽管如此,电解液用量  $8.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  的  $\text{S@CoFeP@CN}$  正极仍然可以在 0.5 C 大电流下循环 200 次后保有 75.7% 的高容量保持率。即便在极贫电解液条件下( $6.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ), $\text{S@CoFeP@CN}$  正极循环稳定性依然出色(图 5d),这说明  $\text{CoFeP@CN}$  催化剂在最严苛的高负载、大电流、长循环、贫电解液情况下也能有效促进 LSB 的反应。

## 2 总结与展望

因其固有的超高能量密度与活性物质的丰富储量,Li-S 电池已经成为大型储能装置与便携式柔性储能装置研究者的焦点。然而,S 自身的绝缘性与电池反应过程中出现的穿梭效应却成为了有待攻关的难关。针对正极主体的改性多从对特殊结构导电碳材料的引进与改性出发,加以杂原子掺杂,最终复

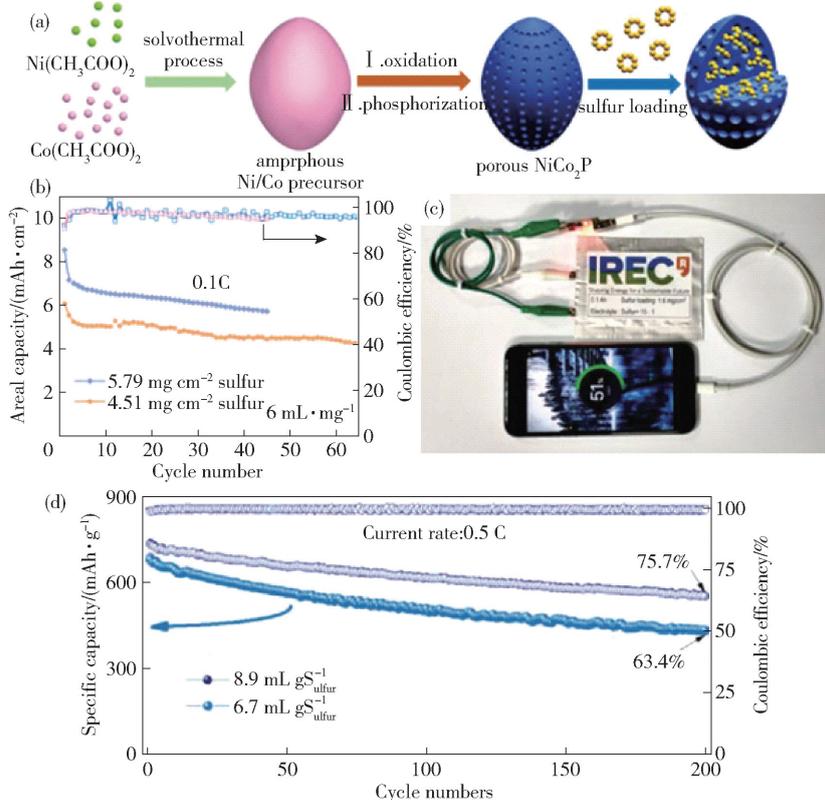


图 5 (a) 多孔  $\text{NiCo}_2\text{P}_x$  的合成和附硫流程示意图; (b)  $\text{NiCo}_2\text{P}_x/\text{rGO}/\text{S}$  正极在  $6 \mu\text{L} \text{ mg}^{-1}$  的贫电解液中的循环性能<sup>[30]</sup>; (c) 基于  $\text{S@CoFeP@CN}$  电极的软包电池对手机充电的光学照片; (d)  $\text{S@CoFeP@CN}$  电极于贫电解质条件下的循环性能<sup>[31]</sup>

合化合物以吸附转化 LiPSs。然而以上改性方法却都有难以忽视的缺陷,故具有良好导电能力与催化功能的过渡金属化合物成为了近年来锂硫电池正极材料的热门方向。

较之其他过渡金属化合物,TMPs 普遍具有相对优异的导电性与简单易行的合成途径,此外,其对 LiPSs 也具有较好的捕捉与催化转化能力。综上所述,TMPs 可谓是锂硫电池正极改性的“启明星”。目前,TMPs 对硫化锂的化学吸附转化效果经过初步探索被认为是由金属 M 及磷原子 P 与 S 原子形成 M—S、P—S 键使 LPSs 被固定束缚所导致的。较之其他金属,过渡金属原子具有更加复杂的表面电子层结构,这使得 TMPs 可以与 LiPSs 的 d 与 p 轨道中电子相互作用并增加 LiPSs 费米能级电子浓度,最终加速 LiPSs 的形成与断裂,大幅的提升了电池的整体反应动力学。

此外,诸如表面氧化层的形成与多元金属磷化物间的协同作用也能进一步提升 TMPs 对硫化锂的捕捉与转化,一言以蔽之,对应用于锂硫电池的 TMPs 表面进行电子级别改性调控或可有效的提升电池性能,并进一步揭示 TMPs 对 LiPSs 的催化转化机理。我们相信,通过对过渡金属磷化物基硫主体进行更加细致的结构设计 with 材料合成改进,终有一日 TMPs 将作为锂硫电池的新一代主体材料,实现在机理探索与商业化运用领域的双重丰收。

#### [参考文献]

[1] WEITEMEYER S, KLEINHANS D, VOGT T, AGERT C. Integration of Renewable Energy Sources in future power systems: The role of storage[J]. *Renewable Energy*, 2015, 75:14–20.

[2] MANTHIRAM A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(10):1063–1069.

[3] GAORAN L, ZHONGWEI C, JUN L. Lithium-sulfur batteries for commercial applications[J]. *Chem*, 2018, 4(1):3–7.

[4] JI X, LEE T, NAZAR F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. *Nature materials*, 2009, 8(6):500–506.

[5] QIE L, MANTHIRAM A. High-energy-density lithium-sulfur batteries based on blade-cast pure sulfur electrodes[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1):46–51.

[6] QIAN J, LI S, LIU Q, MA R, LI S, WANG J. Incomplete amorphous phosphorization on the surface of crystalline co-

balt molybdate to accelerate hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(38):21859–21866.

[7] YUE X, YI S, WANG R, ZHANG Z, QIU S. Cobalt phosphide modified titanium oxide nanophotocatalysts with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water splitting[J]. *Small*, 2017, 13(14):1603301.

[8] MAN H-W, TSANG C-S, LI MM-J. Transition metal-doped nickel phosphide nanoparticles as electro- and photocatalysts for hydrogen generation reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242:186–193.

[9] AGARWAL A, SANKAPAL BR. Metal phosphides: topical advances in the design of supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36):20241–20276.

[10] ZHANG W, LIU T, WANG Y. Strategies to improve the performance of phosphide anodes in sodium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 90:106475.

[11] LI S-H, QI M-Y, TANG Z-R, XU Y-J. Nanostructured metal phosphides: from controllable synthesis to sustainable catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(13):7539–7586.

[12] WAGENFELD JG, AL-AL K, ALMHEIRI S, SLAVENS AF, CALVET N. Sustainable applications utilizing sulfur, a by-product from oil and gas industry: A state-of-the-art review[J]. *Waste Management*, 2019, 95:78–89.

[13] CAI J, ZHANG P, QAISAR M, ZHANG J. Elemental sulfur recovery of biological sulfide removal process from wastewater: a review[J]. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2017, 47(21):2079–2099.

[14] LIU X, HUANG J-Q, ZHANG Q. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(20):1601759.

[15] LONI E, SIADATI M H, SHOKUH FAR A. Mesoporous cobalt-cobalt phosphide electrocatalyst for water splitting[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16:100398.

[16] XU J, LIU T, LI J. Boosting the hydrogen evolution performance of ruthenium clusters through synergistic coupling with cobalt phosphide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(7):1819–1827.

[17] ZHOU J, LIU X, ZHU L. Deciphering the Modulation Essence of p Bands in Co-Based Compounds on Li-S Chemistry[J]. *Joule*, 2018, 2(12):2681–2693.

[18] HUANG S, HUIXIANG E, YANG Y. Transition metal phosphides: New generation cathode host/separator modifier for Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(12):7458–7480.

[19] MASOOMI MY, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, GARCIA H. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and de-

- sign[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(43): 15330 – 15347.
- [20] DUAN D, ZHAO W, CHEN K. MOF-71 derived layered Co-CoP/C for advanced Li-S batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161203.
- [21] HU J, YUAN X, WANG C. Self-Phosphorization of MOF-Armored Microbes for Advanced Energy Storage [J]. *Small*, 2020, 16(24): 2000755.
- [22] WU W, PU J, WANG J. Biomimetic bipolar microcapsules derived from *Staphylococcus aureus* for enhanced properties of lithium – sulfur battery cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(12): 1702373.
- [23] GUO Z, REN G, JIANG C. High performance heteroatoms quaternary-doped carbon catalysts derived from *Shewanella* bacteria for oxygen reduction[J]. *Scientific reports*, 2015, 5(1): 1 – 10.
- [24] YU X-F, TIAN D-X, LI W-C. One-pot synthesis of highly conductive nickel-rich phosphide/CNTs hybrid as a polar sulfur host for high-rate and long-cycle Li-S battery [J]. *Nano Research*, 2019, 12(5): 1193 – 1197.
- [25] LIU J, LIU X, ZHANG Q, LIANG X, WU Y. Integration of nickel phosphide nanodot-enriched 3D graphene-like carbon with carbon fibers as self-supported sulfur hosts for advanced lithium sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 382: 138267.
- [26] SHI Y, ZHANG B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1529 – 1541.
- [27] HUANG S, VON LY, ZHANG X. Regulating the Polysulfide Redox Conversion by Iron Phosphide Nanocrystals for High-Rate and Ultrastable Lithium-Sulfur Battery [J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 340 – 348.
- [28] ZHAO Z, PATHAK R, WANG X, YANG Z, LI H, QIAO Q. Sulfiphilic FeP/rGO as a highly efficient sulfur host for propelling redox kinetics toward stable lithium-sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364, 137117.
- [29] ZHONG Y, YIN L, HE P, LIU W, WU Z, WANG H. Surface Chemistry in Cobalt Phosphide-Stabilized Lithium – Sulfur Batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1455 – 1459.
- [30] WANG L, ZHANG M, ZHANG B. A porous polycrystalline NiCo<sub>2</sub>P<sub>x</sub> as a highly efficient host for sulfur cathodes in Li – S batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(40): 23149 – 23156.
- [31] ZHANG C, DU R, BIENDICHO JJ. Tubular CoFeP@CN as a Mott-Schottky Catalyst with Multiple Adsorption Sites for Robust Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(24): 2100432.

## Review on the Transition Metal Phosphide Composite for Lithium-sulfur Battery Cathode

LIU Lu-zhi, HUANG Jie-meng, ZHAO Chao, LI Wen-jiao, DONG Peng, ZHANG Ying-jie, WANG Ding\*

**Abstract:** Low-carbon, environmental-friendly and high efficiency are the main melody of the 21st century. Lithium-sulfur (Li-S) batteries with cheap and easily available raw material have attracted the attention of many researchers of energy conversion and reserve equipment because of their ultra-high energy density (2 500 Wh·kg<sup>-1</sup>). However, the reaction kinetic of Li-S batteries is slow due to their insulating active material and inevitable shuttle effect during the cycle process, which leads to many problems including poor cycle rate capability and low Coulombic efficiency. Researchers have found transition metal phosphides (TMPs) with good electrical conductivity and dual adsorption-conversion ability to polysulfide (LiPSs). Herein, the research progress of design and synthesis methods and electrochemical properties of different transition metal phosphide materials used in lithium-sulfur battery cathode will be introduced, and the future development of these materials will be prospected.

**Key words:** Li-S battery; Transition metal phosphide; Sulfur host; Cathode material

