

串联纳米反应器链式结构设计助力高性能 锂硫电池

王银松, 李新宇*

桂林理工大学物理与电子信息工程学院, 低维结构物理及其应用重点实验室, 广西 桂林

收稿日期: 2026年5月6日; 录用日期: 2026年5月25日; 发布日期: 2026年6月4日

摘 要

锂硫电池因高理论能量密度和低成本优势被认为是下一代高比能储能体系的重要候选者, 但多硫化锂穿梭、缓慢反应动力学和电极结构失稳仍限制其实际应用。本文提出一种链式串联结构正极材料(CNF/ZIS-IO-NR), 通过静电纺丝将 ZnIn_2S_4 修饰的 In_2O_3 圆柱状纳米反应器有序连接于碳纳米纤维导电骨架中。该结构中, In_2O_3 壳层提供稳定限域空间, ZnIn_2S_4 纳米片促进多硫化锂氧化还原转化, 连续碳纳米纤维网络降低纳米反应器间的界面传输阻抗。得益于“限域-催化-传输”协同作用, CNF/ZIS-IO-NR电极在0.1 C下实现 $652.75 \text{ mAh g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 在1 C下保持 $424.78 \text{ mAh g}^{-1}$, 并稳定循环1000次, 单圈容量衰减率仅为0.042%。该研究为通过链式串联纳米反应器提升硫正极反应效率提供了新思路。

关键词

锂硫电池, 链式串联结构, 纳米反应器, 多硫化锂转化

The Design of a Chain Structure for the Series-Connected Nano-Reactor Helps to Achieve High-Performance Lithium-Sulfur Batteries

Yinsong Wang, Xinyu Li*

College of Physics and Electronic Information Engineering and Key Laboratory of Low-Dimensional Structural Physics and Application, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: May 6, 2026; accepted: May 25, 2026; published: June 4, 2026

*通讯作者。

文章引用: 王银松, 李新宇. 串联纳米反应器链式结构设计助力高性能锂硫电池[J]. 物理化学进展, 2026, 15(3): 179-189. DOI: 10.12677/japc.2026.153018

Abstract

Lithium-sulfur batteries are regarded as an important candidate for the next-generation high-energy-density energy storage system due to their high theoretical energy density and low cost. However, issues such as lithium polysulfide shuttle, slow reaction kinetics, and unstable electrode structure still limit their practical application. This study proposes a chain-serial structure cathode material (CNF/ZIS-IO-NR), which connects ZnIn_2S_4 -modified In_2O_3 cylindrical nanoreactors orderly onto the carbon nanofiber conductive framework through electrospinning. In this structure, the In_2O_3 shell layer provides a stable confined space, the ZnIn_2S_4 nanosheets promote the redox conversion of lithium polysulfide, and the continuous carbon nanofiber network reduces the interface transmission impedance between the nanoreactors. Thanks to the “confined-catalytic-transmission” synergy, the CNF/ZIS-IO-NR electrode achieves an initial discharge specific capacity of $652.75 \text{ mAh g}^{-1}$ at 0.1 C , maintains $424.78 \text{ mAh g}^{-1}$ at 1 C , and undergoes stable cycling for 1000 times with a single-loop capacity degradation rate of only 0.042% . This research provides a new idea for enhancing the reaction efficiency of the sulfur cathode through chain-serial nanoreactor structures.

Keywords

Lithium-Sulfur Battery, Chain-Type Series-Connected Structure, Nano-Reactor, Conversion of Polysulfide Lithium

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂硫电池因具有高理论能量密度(2567 Wh kg^{-1})、高理论比容量(1675 mAh g^{-1})、硫资源丰富、低成本和环境友好等优势,被认为是下一代高比能二次电池的重要候选体系[1]。然而,硫正极的实际应用仍受到多重本征问题制约:可溶性多硫化锂中间体的穿梭效应会引发活性物质持续流失、电解液消耗和锂负极腐蚀[2];硫及其放电产物 Li_2S 的低电子电导率限制了电荷传输动力学[3];同时, S_8 与 Li_2S 相互转化过程中约 80% 的体积变化易导致电极结构失稳[4]。这些问题相互耦合,最终造成硫利用率低、容量衰减快和循环寿命不足。因此,如何在正极内部同时实现硫物种的稳定限域、快速电子/离子传输和高效催化转化,是推动锂硫电池实用化的关键。

将硫颗粒尺寸缩减至纳米尺度是提升其电化学活性的重要策略[5],但纳米硫较高的比表面积和表面能也使其在制备和循环过程中易发生随机迁移、松散附着、团聚甚至结构粉化,反而削弱电极稳定性。基于限域效应和微环境调控的纳米反应器为解决这一问题提供了有效路径[6]。其内部腔体能够稳定封装纳米硫,缓冲体积变化并抑制多硫化锂扩散;表面活性位点则可促进多硫化锂的吸附和催化转化。因此,构建兼具限域空间、催化活性和微环境调控能力的纳米反应器,是实现硫物种稳定化和高效转化的重要方向[6]-[8]。

然而,单个纳米反应器异质界面处通常存在较高的界面阻抗,容易形成电荷传输屏障[9][10]并增加电化学反应极化[11],从而限制反应器单元的实际工作效率。相邻反应器之间若缺乏连续连接,电子传输往往依赖颗粒间接触和跨界面跃迁,进一步削弱整体反应动力学[6];同时,孤立反应器之间难以形成高效协同网络,导致局部反应不均、活性物质利用不足和长循环稳定性下降[7]。基于此,将分散的纳米反应器

通过连续导电骨架进行链式串联, 有望突破单个反应器在界面传输和协同反应方面的局限。一方面, 串联结构可建立贯穿电极的电子/离子传输通道, 缩短反应器间的电荷迁移距离; 另一方面, 多个反应器单元沿导电骨架有序连接, 可促进催化与传输功能在整体电极尺度上的协同耦合, 从而更有效地提升硫利用率和循环稳定性。

基于上述设计思路, 本研究采用静电纺丝技术, 以碳纳米纤维(CNF)为连续导电骨架, 将 ZnIn_2S_4 纳米片锚定于 In_2O_3 壳层表面的圆柱状纳米反应器上, 构筑了链式串联结构正极材料(CNF/ZIS-IO-NR)。其中, CNF 为电极整体提供连续高效的电子/离子传输通道, In_2O_3 壳层提供稳定限域空间以缓解多硫化锂扩散和硫物种体积变化, ZnIn_2S_4 纳米片则作为催化活性组分促进多硫化锂氧化还原转化。得益于这种“限域-催化-传输”协同结构, CNF/ZIS-IO-NR 电极在 0.1C 下实现 652.75 mAh g^{-1} 的初始放电比容量, 在 1C 下仍保持 424.78 mAh g^{-1} 的容量, 并实现 1000 次稳定循环, 单圈容量衰减率仅为 0.042% 。该结果表明, 链式串联结构正极材料能够有效增强纳米反应器单元间的传输连接与功能协同, 为高稳定锂硫电池正极材料的结构设计提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

实验所用试剂均为分析纯(AR)或电池级, 未经进一步纯化直接使用。其中, 硝酸铟水合物、对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、氯化铟、N-甲基吡咯烷酮(NMP)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(AR); Super P、聚偏氟乙烯(PVDF)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(电池级)。聚丙烯腈、氯化锌、硫代乙酰胺、升华硫购自西陇科学股份有限公司(AR)。铝箔(电池级)购自深圳科晶智达科技有限公司; 电池垫片与正负极壳(CR2025)购自深圳天成和有限公司; 锂硫电池电解液(电池级)购自东莞科路得创新科技有限公司; 聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)购自美国 Celgard 公司; 金属锂片($\Phi 15\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)购自天津中能锂业有限公司。

2.2. 制备流程

In_2O_3 的合成。将 $180\text{ mg In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 180 mg PTA 溶解到 100 mL DMF 中, 充分搅拌 10 分钟。然后将溶液转移到圆底烧瓶中并在 120°C 下加热 3 h。冷却后, 将白色沉淀物过滤后用乙醇洗涤数次, 然后在真空烘箱中在 60°C 下干燥 12 h, 得到样品, 记为 MIL-68 (In)。将干燥后的样品置于管式炉中, 在空气中 120°C 下退火 2 h, 然后在 500°C 下退火 2 h, 加热速率为 5°C min^{-1} 。冷却至室温后, 得到 In_2O_3 。

ZnIn_2S_4 的合成。: 将 81.6 mg ZnCl_2 、 132.6 mg InCl_3 和 90 mg TAA 溶解在 30 ml 的去离子水和乙醇混合溶液中($1:1\text{ v/v}$), 并彻底搅拌 10 分钟。然后将溶液转移到特氟龙衬里的高压灭菌器中, 并在 80°C 下保持 2 h。冷却后, 收集的沉淀物在真空烘箱中以 60°C 干燥 12 h, 以获得 ZnIn_2S_4 。

ZIS-IO-NR 的合成。将 $22.5\text{ mg In}_2\text{O}_3$ 分散到 30 ml 去离子水($\text{pH} = 2.5$)中, 彻底搅拌 30 分钟。在上述溶液中加入 81.6 mg ZnCl_2 、 132.6 mg InCl_3 和 90 mg TAA , 并在 80°C 下加热 2 h。最后, 收集的沉淀物多次用乙醇洗涤并在真空烘箱中以 60°C 干燥 12 h, 以获得 ZIS-IO-NR。

CNF/ZIS-IO-NR 的合成。取干燥的 MIL-68 (In), 加入 PAN, 混合至 DMF 中, 50°C 混合搅拌 12 h。利用静电纺丝机, 纺制出丝。将丝转移到管式炉中, 在 120°C 空气中煅烧 2 h, 然后在 500°C 下退火 2 h, 加热速率为 5°C min^{-1} 。冷却至室温后, 收集样品。将 22.5 mg 碳化后的样品分散到 30 ml 去离子水($\text{PH} = 2.5$)中, 充分搅拌 30 分钟。将 81.6 mg ZnCl_2 、 132.6 mg InCl_3 和 90 mg TAA 加入上述溶液中, 然后在 80°C 下加热 2 h。最后, 将收集到的沉淀液在真空烘箱中 60°C 下干燥 12 h, 用乙醇洗涤数次后得到 CNF/ZIS-IO-NR。

$\text{S@In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S@ZnIn}_2\text{S}_4$ 、 S@ZIS-IO-NR 、 S@CNF/ZIS-IO-NR 的制备。将上步制备的 In_2O_3 、 ZnIn_2S_4 、

ZIS-IO-NR、CNF/ZIS-IO-NR 依次和升华硫粉以 3:7 的质量比混合并充分研磨 30 min。随后将混合物置于反应釜中, 除氧并在 155°C 下加热 12 h, 冷却至室温后收集产物, 最终即可获得 S@In₂O₃、S@ZnIn₂S₄、S@ZIS-IO-NR、S@CNF/ZIS-IO-NR。

2.3. 测试与表征

材料的表征。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS)对材料的形态和结构进行了检测。采用扫描速率 5°/min、电压 50 Kv、管电流 30 mA 的 X 射线衍射(XRD, MiniFlex-600)技术来确定晶体相。在空气条件下, 以 10°C/min 的速率从 25°C 到 550°C 进行热重分析和差示扫描量热法(TG-DSC), 使用 SDT Q600 仪器进行。在 Mg K α 辐射($h\nu = 1253.6$ eV)下使用 Escalab 250XIX 光谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析。

电极片的制备。活性物质材料(70 wt%; S@In₂O₃、S@ZnIn₂S₄、S@ZIS-IO-NR、S@CNF/ZIS-IO-NR), 20 wt% Super P, 和 10 wt% 聚偏二氟乙烯(PVDF)混合于 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)中, 并在磁力搅拌器中搅拌 5 h, 以形成均匀的电极浆料。随后, 将液态电极浆料涂布在铝箔表面, 在真空干燥箱中 60°C 下干燥 12h。最后, 切成直径为 16 mm 的极片。极片所负载的硫质量控制为 1 mg cm⁻²。

电池的组装。电池的组装是在充满氩气的手套箱中进行的, 其中水、氧含量均控制在 0.01 ppm 以下。使用了直径为 16 mm 的 500 μ m 锂金属板作为阳极, 直径为 19 mm 的 Celgard 2400 膜作为隔膜, 以及直径为 16 mm 的硫电极作为阴极, 电解质为溶解在 1,3-二氧戊环(DOL)/1,2-二甲氧基乙烷(DME) (1/1, v/v)中的 1 M 聚三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)溶液, 并含有 1 wt% 的硝酸锂(LiNO₃)。阴极的硫负载量通常约为 1 mg cm⁻², 电解质/硫(E/S)比值控制在约 15 μ L mg⁻¹。

电池的测试。使用 Neware 测试系统, 在 1.7 至 2.8 V 的电压范围内进行了放电/充电测试。恒电流间歇滴定测试(GITT)包括 0.1 C 脉冲电流持续 20 min, 随后是 30 min 的开路时间。在 CHI 750E 工作站上进行了循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试, CV 曲线在不同的扫描速率下测量, EIS 测试范围从 100 KHz 到 0.01 Hz。Li₂S 的成核测试: 首先通过将 Li₂S 与硫以 1:7 的摩尔比例混合在四甘醇中, 并在 60°C 下搅拌 24 h, 制备了 0.2 m Li₂S₈ 溶液。在硫化锂沉淀实验中, 电池以金属锂作为对电极, 而工作电极则为 S@In₂O₃、S@ZnIn₂S₄、S@ZIS-IO-NR、S@CNF/ZIS-IO-NR 中的一种。将 20 μ L 的 Li₂S₈ 溶液滴在工作电极上。电池以 0.112 mA 的电流放电至 2.1 V, 然后保持在 2.05 V 直至电流小于 0.01 mA。

3. 结果与讨论

CNF/ZIS-IO-NR 的结构设计首先通过可控合成路线实现。如图 1(a)所示, MIL-68(In)经溶液自组装形成 In₂O₃ 前驱体, 随后借助静电纺丝将其嵌入纤维网络中, 经碳化后转化为由 CNF 串联的空心管状 In₂O₃ 结构。进一步通过水热反应在 CNF/In₂O₃ 表面原位生长 ZnIn₂S₄, 最终获得链式串联异质反应器 CNF/ZIS-IO-NR。该合成路径的关键在于并非简单复合导电碳、金属氧化物与硫化物, 而是在空间上将反应器单元和导电纤维同步集成, 从结构层面预先构建连续电子通路和局域催化微环境。

SEM 结果进一步验证了该结构设计的实现。由图 1(b), 图 1(c)可见, 碳纳米纤维将多个管状反应器连续串联, 形成贯通的链式网络。该结构使孤立的催化反应器单元转变为电学互联的协同体系, 可有效避免单一反应器之间电子传输不连续的问题。图 1(d)显示, 单个管状反应器呈明显中空结构, 直径约 2.5 μ m、长度约 10 μ m, 较大的长径比和空腔体积为硫物种的容纳与限域提供了充分空间。进一步的 EDS 元素分布图表明, Zn、In、S、O 和 C 在反应器表面均匀分布(图 1(e)~(j)), 说明 ZnIn₂S₄ 成功锚定于 In₂O₃/CNF 复合骨架表面。由此, CNF/ZIS-IO-NR 同时具备空心反应空间、表面极性催化位点和连续碳导电网络, 为后续多硫化物吸附、转化及电子传输提供了结构基础。

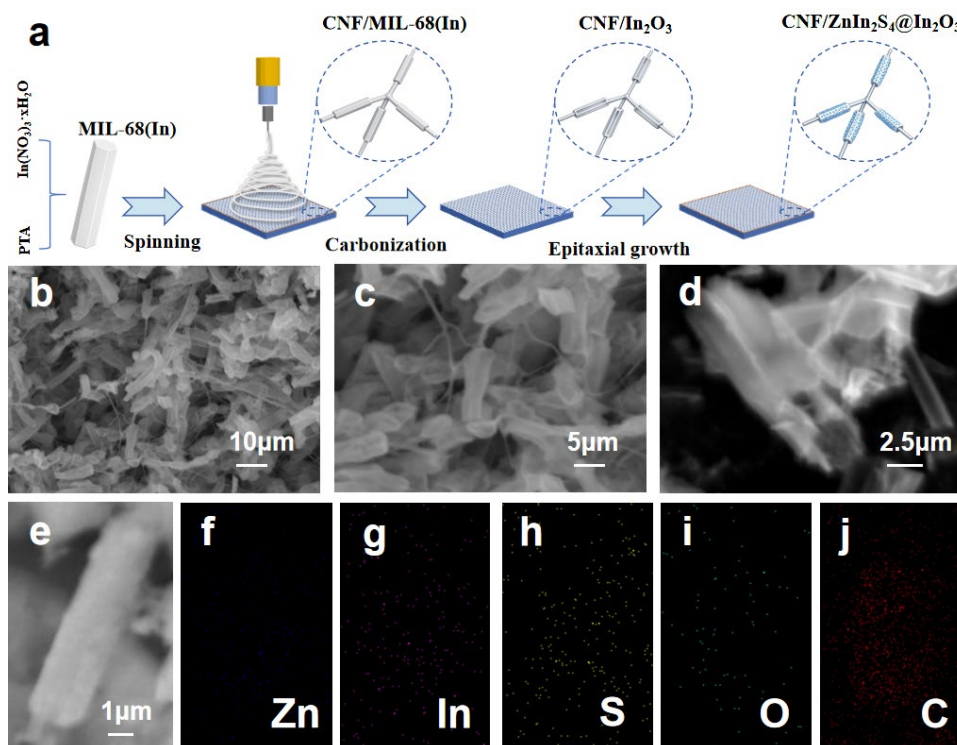


Figure 1. Synthesis of CNF/ZIS-IO-NR and characterization of its morphological features. (a) Schematic diagram of the preparation process of CNF/ZIS-IO-NR. (b)~(d) SEM images of CNF/ZIS-IO-NR. (e)~(j) Element mapping images of Zn, In, S, O, and C in a single CNF/ZIS-IO-NR

图 1. CNF/ZIS-IO-NR 的合成及其形态特征表征。(a) CNF/ZIS-IO-NR 制备流程图。(b)~(d) CNF/ZIS-IO-NR 的 SEM 图。(e)~(j) 单个 CNF/ZIS-IO-NR 的 Zn、In、S、O、C 元素映射图

进一步通过 XRD 分析 CNF/ZIS-IO-NR 的晶体结构。图 2(a)中, CNF/ZIS-IO-NR 在 22.1° 、 28.4° 和 31.2° 处出现的衍射峰分别对应 ZnIn_2S_4 的(006)、(102)和(110)晶面, 而 48.1° 处的衍射峰可归属于 In_2O_3 的(222)晶面。这表明复合体系中同时保留了 ZnIn_2S_4 和 In_2O_3 的晶体结构特征, 证明异质复合反应器已成功构筑。值得注意的是, 与 ZIS-IO-NR 相比, CNF/ZIS-IO-NR 中 In_2O_3 的部分特征峰, 如(400)、(440)和(622)晶面信号未明显出现, 同时(222)晶面峰强有所减弱。该现象并不意味着 In_2O_3 组分缺失, 而更可能源于 CNF 对 In_2O_3 表层的包覆及复合界面对衍射信号的削弱。结合 SEM 和 EDS 结果可知, CNF 的引入不仅增强了结构互联性, 也改变了 In_2O_3 晶体信号的暴露程度。与此同时, CNF/ZIS-IO-NR 中未观察到明显杂峰, 表明该合成过程未引入显著副产物, 复合材料具有较高相纯度。此外, 衍射峰宽化及相对强度的变化暗示 CNF 的引入可能在异质界面处诱导晶格微应变, 这种界面应力效应有助于调控活性位点的电子密度分布, 进而优化后续电化学反应中的电荷转移动力学。结晶度的适度降低亦可能增加表面缺陷浓度, 为硫物种及中间产物提供更多锚定位点。

该反应器结构对硫的容纳能力进一步由 TGA 证实。如图 2(b)所示, S@CNF/ZIS-IO-NR 中硫含量达到 52.58 wt%。这一结果说明, 空心 In_2O_3 管状反应器能够提供有效物理储硫空间, 而 ZnIn_2S_4 /CNF 构建的表面与界面结构则有助于硫物种的固定。较高的硫负载量不仅有利于提升电池整体能量密度, 也表明三维导电网络与空心腔体的协同设计成功克服了传统硫正极导电性差、体积膨胀剧烈的瓶颈。该负载水平已接近锂硫电池商业化应用对正极硫含量的基本要求, 意味着所构筑的反应器在实际器件中具有可行的应用潜力。空管状结构在循环过程中还可作为机械缓冲层, 有效缓解硫锂化前后约 80% 的体积变化应力, 维持电极结构完整性。较高的硫负载量为后续容量释放和长循环稳定性奠定了材料基础。

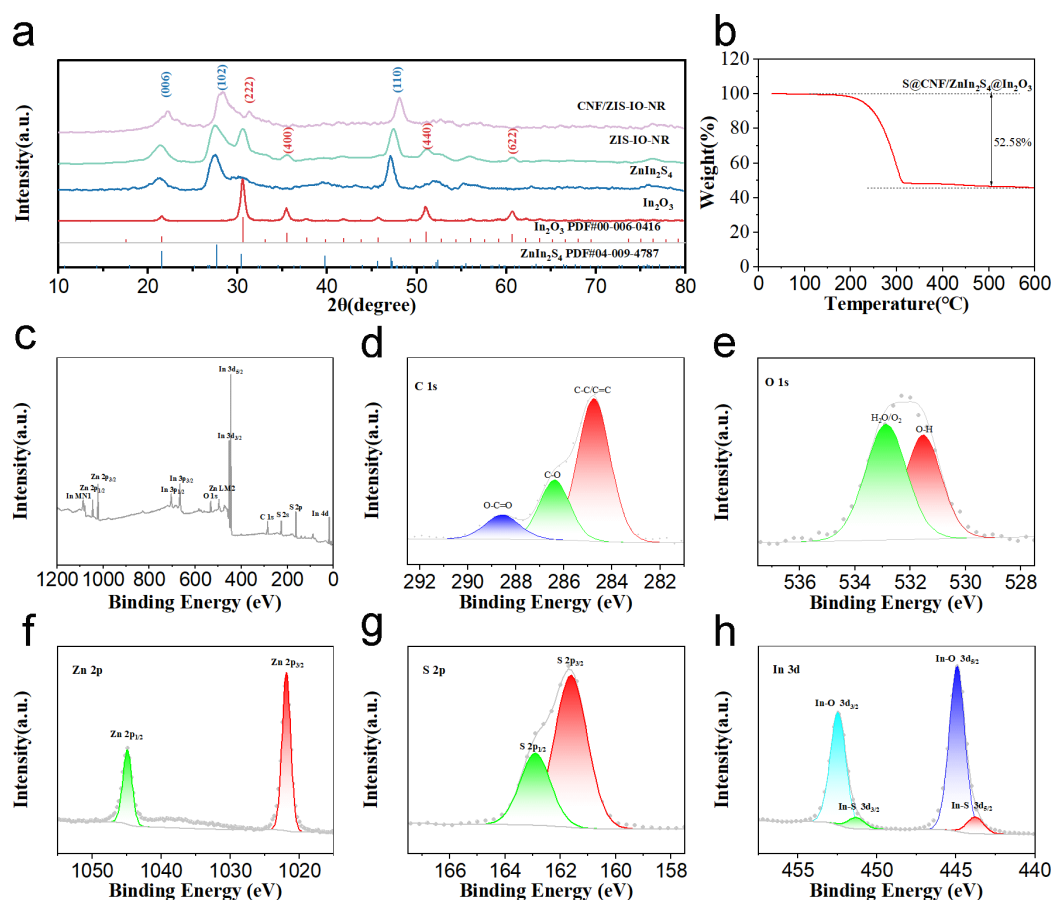


Figure 2. Analysis of the composition, crystal structure and thermal properties of different materials. (a) X-ray diffraction diagrams of CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn₂S₄, and In₂O₃. (b) Thermogravimetric analysis diagram of CNF/ZIS-IO-NR. (c) Total XPS spectrum of CNF/ZIS-IO-NR. (d) C 1s XPS fine spectrum. (e) O 1s XPS fine spectrum. (f) Zn 1s XPS fine spectrum. (g) S 2p XPS fine spectrum. (h) In 3d XPS fine spectrum

图 2. 不同材料的成分、晶体结构和热性能分析。(a) CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、ZnIn₂S₄、In₂O₃ 的 X 射线衍射图。(b) CNF/ZIS-IO-NR 的热重分析图。(c) CNF/ZIS-IO-NR 的 XPS 总谱图。(d) C 1s XPS 精细图。(e) O 1s XPS 精细图。(f) Zn 1s XPS 精细图。(g) S 2p XPS 精细图。(h) In 3d XPS 精细图

XPS 分析进一步揭示了 CNF/ZIS-IO-NR 的表面化学环境。总谱中可清晰检测到 C、O、Zn、S 和 In 元素信号(图 2(c)), 与 EDS 结果一致, 进一步证明多组分结构的成功复合。C1s 高分辨谱可分解为 C-C/C=C、C-O 和 O-C=O 三个组分, 分别位于 284.8、286.4 和 288.6 eV (图 2(d))。其中, C-C/C=C 反映出稳定碳骨架的形成, 而含氧官能团的存在则提高了 CNF 表面的极性, 有利于改善电解液润湿性并增强疏物种界面作用。O1s 谱中 531.5 和 532.9 eV 处的峰分别对应 O-H 以及吸附 H₂O/O₂ 相关组分(图 2(e)), 说明材料表面存在富含氧环境。Zn2p 谱中, Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 分别位于 1021.9 和 1045.0 eV (图 2(f)), 表明 Zn 在复合材料中处于稳定化学态。S2p 谱中 161.6 和 162.9 eV 处的双峰分别对应 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2} (图 2(g)), 说明硫主要以硫化物形式存在, 与 ZnIn₂S₄ 结构相吻合。In3d 谱进一步显示 In 同时与 S 和 O 形成化学键, 其中 In-S 位于 443.8 和 451.3 eV, In-O 位于 444.9 和 452.5 eV (图 2(h))。该结果直接证明 CNF/ZIS-IO-NR 中 ZnIn₂S₄ 与 In₂O₃ 两种活性组分共存, 并形成具有界面耦合作用的异质结构。特别地, In-O 与 In-S 键的共存表明两种半导体组分在界面处形成了紧密的化学连接, 这种界面键合有利于促进光生载流子或电荷载流子在异质结处的分离与传输。同时, 含氧官能团与极性金属硫化物/氧化物的协同作用可构建多重化学吸附位点, 通过 Lewis 酸碱相互作用和极性-极性相互作用协同捕获可溶性多硫化物, 从而有

效抑制穿梭效应并加速其催化转化。进一步观察发现, 相较于单一组分, 复合后各元素结合能均发生轻微位移, 表明界面处存在显著的电子相互作用与电荷重排。这种电子结构重组可优化活性位点对 LiPSs 的 d 带中心位置, 调控吸附强度至适中范围, 既保证多硫化物的有效锚定, 又避免过度吸附阻碍其后续催化转化, 为实现高效的“吸附-扩散-转化”串联过程提供了有利的表面化学基础。多种极性化学环境的协同存在有助于调控界面电子结构, 从而增强对 LiPSs 的吸附和催化转化能力。

为验证该设计在实际电池中的有效性, 将 CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 和 In_2O_3 分别作为硫正极宿主进行电化学测试。倍率性能结果显示, CNF/ZIS-IO-NR 电极在 0.1 C 下初始放电比容量达到 $652.75 \text{ mAh g}^{-1}$, 在 1 C 下仍保持 $424.78 \text{ mAh g}^{-1}$ (图 3(a))。在四种样品中, CNF/ZIS-IO-NR 表现出最优倍率响应, 说明其在大电流密度下仍能维持有效的电荷传输和硫转化过程。该性能差异可由结构功能分工解释。 In_2O_3 空腔结构具备一定空间限域能力, 但缺乏 ZnIn_2S_4 纳米片所提供的丰富微/纳孔隙和高效离子传输界面, 因此其倍率性能弱于 ZnIn_2S_4 。ZIS-IO-NR 同时结合 ZnIn_2S_4 的催化界面和 In_2O_3 的空心限域结构, 倍率性能优于单一 ZnIn_2S_4 和 In_2O_3 。然而, ZIS-IO-NR 缺乏 CNF 构建的长程电子通路, 反应器之间的电子传输仍受限制。相比之下, CNF/ZIS-IO-NR 通过碳纳米纤维将分散反应器串联为连续网络, 使局部催化反应单元转化为整体协同电极结构, 因此在倍率性能上表现最优。循环性能进一步证明了该链式串联设计的优势。0.1 C 条件下, CNF/ZIS-IO-NR 电极的循环性能最优(图 3(b))。同时图 3(c)显示其首圈库伦效率高达 99.1% ($652.75/658.63 \text{ mAh g}^{-1}$), 这展现出 CNF/ZIS-IO-NR 电极内部 SEI 膜稳定、副反应少, 预示其具有较好的循环性能。CNF/ZIS-IO-NR 电极可实现 1000 圈稳定循环, 单圈容量衰减率仅为 0.042% (图 3(d))。这一结果表明, CNF/ZIS-IO-NR 不仅能够提升反应动力学, 还能够长循环过程中有效抑制活性物质损失和结构失效。由此可见, CNF 的电子互联、 In_2O_3 的空腔限域以及 ZnIn_2S_4 的极性催化界面共同构成了稳定高效的硫正极反应体系。

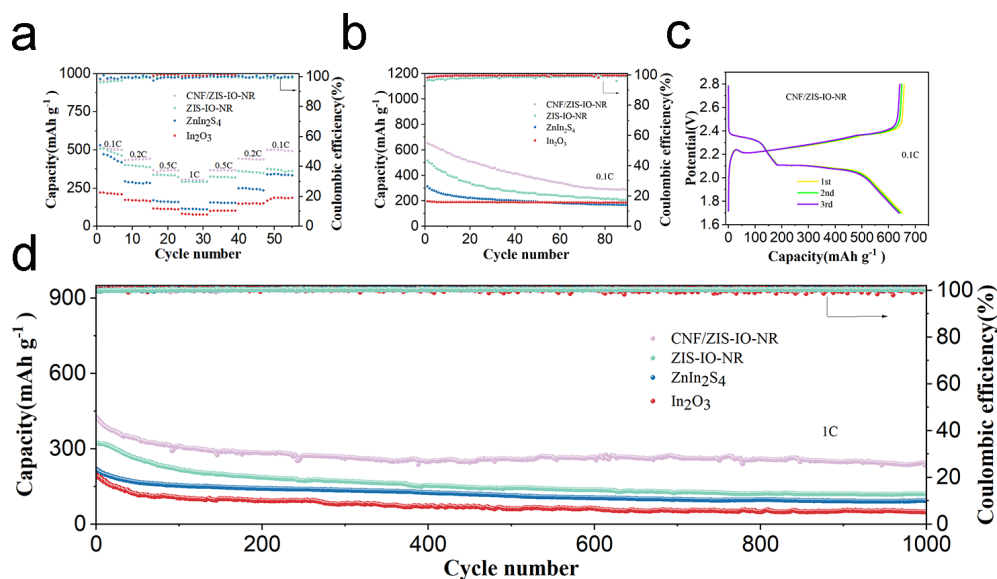


Figure 3. The electrochemical performance of CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn_2S_4 , and In_2O_3 . Rate curve (a), small current curve (b), GCD curve at 0.1 C, and long cycle graph at high current (d)

图 3. CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 、 In_2O_3 的电化学性能。倍率图(a)、小电流图(b)、0.1 C 时的 GCD 曲线、大电流长循环图(d)

为进一步阐明 CNF/ZIS-IO-NR 优异电化学性能的动力学来源, 对不同电极进行了连续 CV 测试。如图 4(a), 图 4(b)所示, 各电池均呈现一个氧化峰和两个还原峰, 分别对应硫物种的可逆转化过程。随着扫描速率提高, CV 曲线轮廓均发生外扩, 反映出极化增强。更关键的是, CNF/ZIS-IO-NR 电极表现出更高

的峰值响应和更优的峰形保持能力, 说明其能够在快速电化学过程中维持更高效的氧化还原反应。峰值电流与扫描速率平方根之间的线性关系进一步揭示了 Li^+ 扩散行为。根据式 1, 峰值电流与 Li^+ 扩散系数相关。图 4(c)~(e) 显示, 四种电极的峰值电流均与扫描速率平方根呈良好线性关系, 表明其反应过程主要受扩散控制。其中, CNF/ZIS-IO-NR 对应直线的斜率绝对值最大, 说明其 Li^+ 扩散速率最快。该结果直接证明, 链式 CNF 网络不仅提升电子传输能力, 也通过反应器间连续结构优化了离子迁移环境, 从而加速电极内部反应动力学。

$$I_p = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{1.5} A D^{0.5} C v^{0.5} \quad (1)$$

式中, I_p 为峰值电流密度, n 为电荷的转移数, A 为电极面积, D 为锂离子扩散系数, C 为电极中锂离子浓度, v 为电位扫描速率。

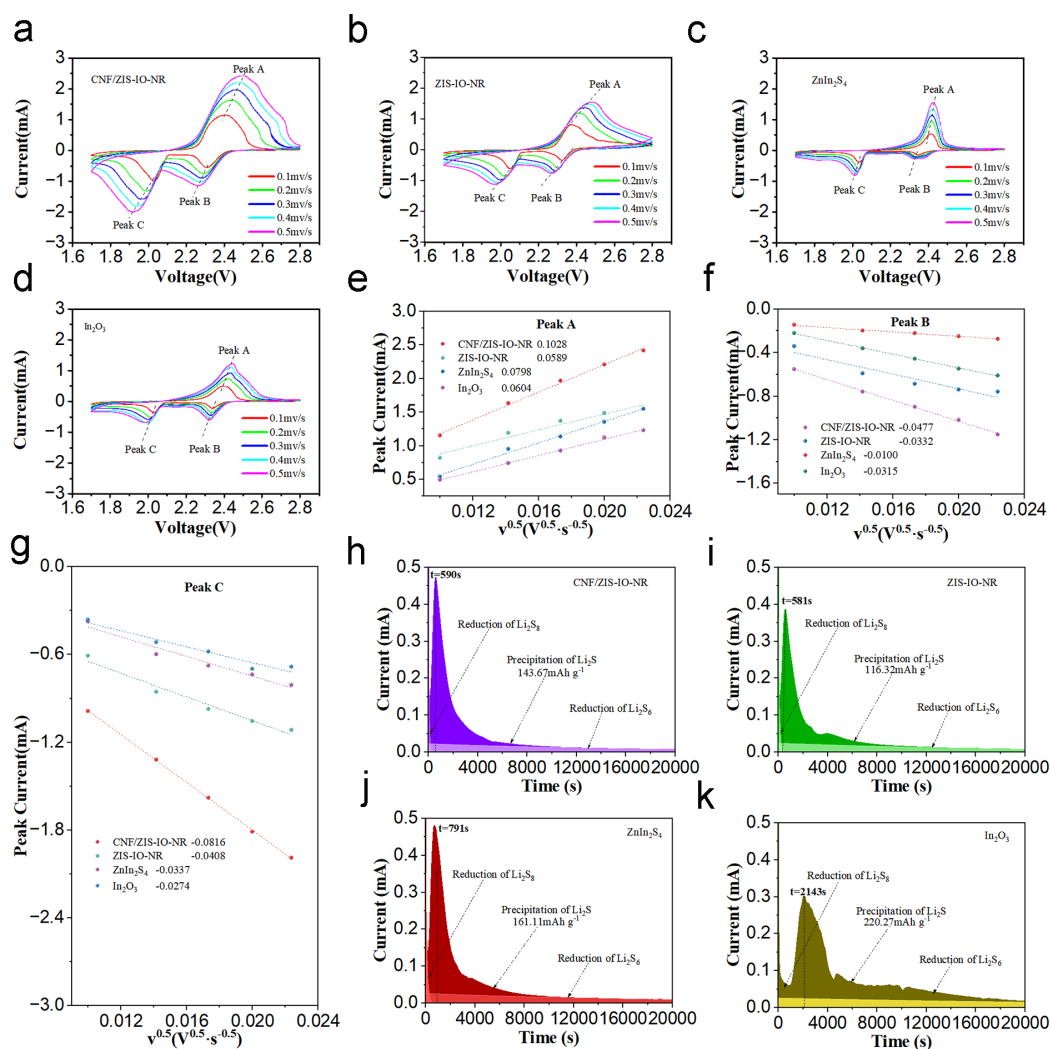


Figure 4. Kinetic characterization diagrams of sulfur oxidation-reduction reactions for CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn₂S₄, and In₂O₃. Continuous CV diagrams (a)~(d) and peak current-scan rate square root diagrams (e)~(g) of CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn₂S₄, and In₂O₃. Note: The numbers after the legends are the slope values of each material. Lithium polysulfide deposition diagrams for CNF/ZIS-IO-NR (h), ZIS-IO-NR (i), ZnIn₂S₄ (j), and In₂O₃ (k)

图 4. CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、ZnIn₂S₄、In₂O₃ 的硫氧化还原反应动力学表征图。CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、ZnIn₂S₄、In₂O₃ 的连续 CV 图(a)~(d)及其峰值电流-扫速平方根图(e)~(g), 备注: 图例后的数字是该材料的斜率值。CNF/ZIS-IO-NR (h)、ZIS-IO-NR (i)、ZnIn₂S₄ (j)、In₂O₃ (k)的多硫化锂沉积图

Li_2S 沉积实验进一步验证了 CNF/ZIS-IO-NR 对 LiPSs 转化过程的催化促进作用。如图 4(h)~(k)所示, 在单位 Li_2S 沉积容量下, CNF/ZIS-IO-NR 具有最快的沉积速率和最高的峰值电流, 其次为 ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 和 In_2O_3 。该结果表明, CNF/ZIS-IO-NR 能够显著降低 LiPSs 向 Li_2S 转化过程中的动力学阻碍, 促进固相产物的快速成核与沉积。结合 CV 结果可知, 该材料的优势并非单纯来源于吸附效应, 而是来自导电网络、极性催化位点和空心反应空间之间的协同作用。

为了进一步解析 CNF/ZIS-IO-NR 中不同传输过程的贡献, 对四种电极进行了 EIS 测试。图 5(a)中,

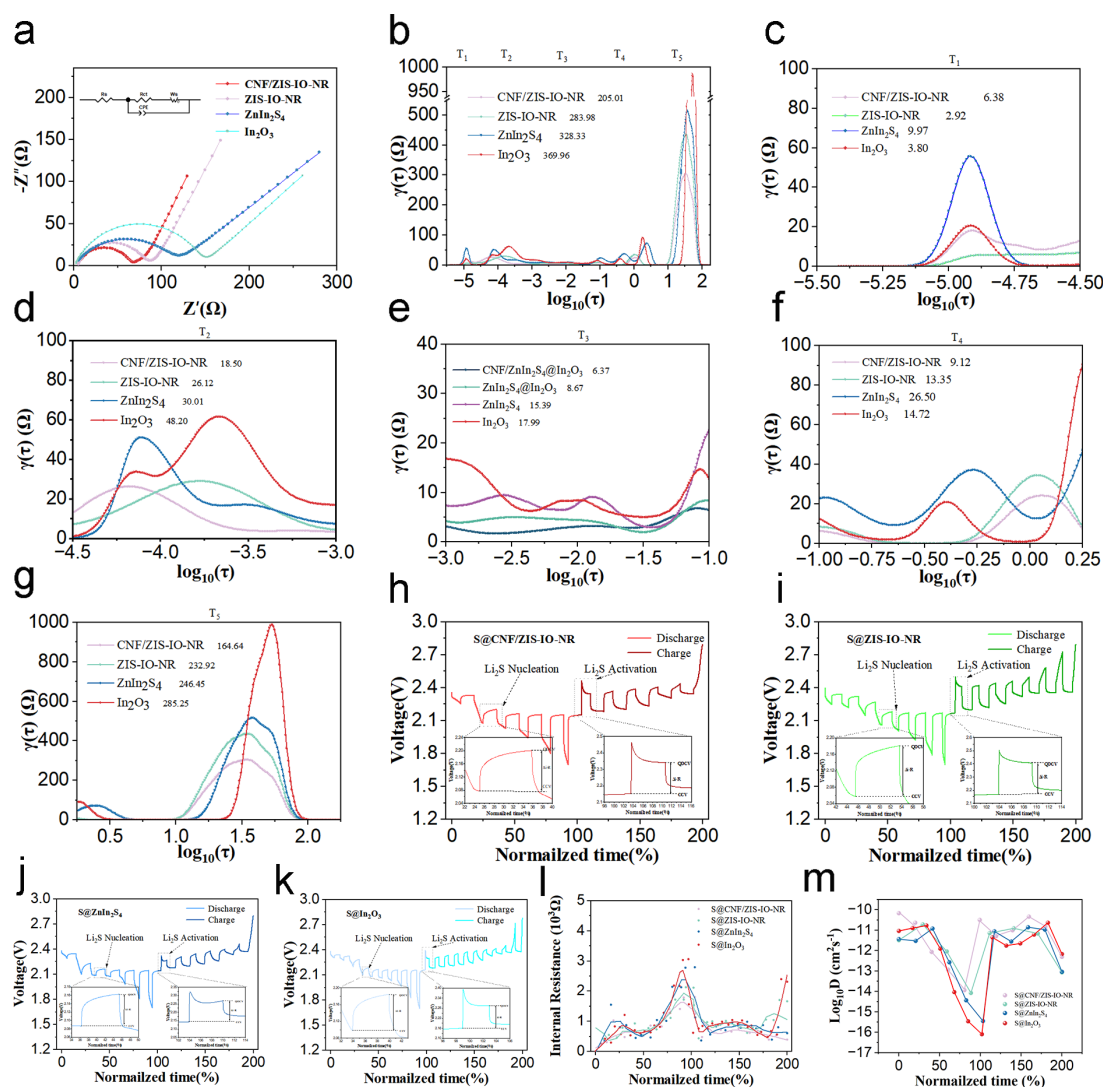


Figure 5. Characterization diagrams of mass transfer kinetics for CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn_2S_4 , and In_2O_3 . EIS diagrams (a), total DRT analysis diagram (b), DRT analysis diagram with relaxation time T1 (c), DRT analysis diagram with relaxation time T2 (d), DRT analysis diagram with relaxation time T3 (e), DRT analysis diagram with relaxation time T4 (f), and DRT analysis diagram with relaxation time T5 (g) for CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn_2S_4 , and In_2O_3 . Note: The numbers after the legends in (b)~(g) represent the DRT integral values of each material. GITT diagram (h)~(k), polarization internal resistance diagram (l), and lithium ion diffusion coefficient diagram (m) for CNF/ZIS-IO-NR, ZIS-IO-NR, ZnIn_2S_4 , and In_2O_3 .

图 5. CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 、 In_2O_3 的传质动力学表征图。CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 、 In_2O_3 的 EIS 图(a)、DRT 分析总图(b)及弛豫时间为 T1 的 DRT 分析图(c)、弛豫时间为 T2 的 DRT 分析图(d)、弛豫时间为 T3 的 DRT 分析图(e)、弛豫时间为 T4 的 DRT 分析图(f)、弛豫时间为 T5 的 DRT 分析图(g), 备注: (b)~(g)图例后的数字为该材料的 DRT 积分值。CNF/ZIS-IO-NR、ZIS-IO-NR、 ZnIn_2S_4 、 In_2O_3 的 GITT 图(h)~(k)、极化内阻图(l)以及锂离子扩散系数图(m)

各电极均呈现典型的半圆与低频拖尾特征。四种样品的 R_s 相近, 说明电解液本征电阻差异较小; 而 CNF/ZIS-IO-NR 的 R_{ct} 最低, 其次为 ZIS-IO-NR、 $ZnIn_2S_4$ 和 In_2O_3 , 表明 CNF 串联结构显著降低了电荷转移阻力。该结果与倍率性能和 CV 动力学结果一致, 进一步证明连续碳纤维网络对电极反应动力学具有关键作用。由于常规 EIS 难以区分复杂多步电化学反应, 进一步采用 DRT 对阻抗贡献进行解析[12][13]。图 5(b)显示, CNF/ZIS-IO-NR 的 DRT 总积分面积仅为 205.01 Ω , 明显低于 ZIS-IO-NR 的 283.98 Ω 、 $ZnIn_2S_4$ 的 328.33 Ω 和 In_2O_3 的 369.96 Ω 。这说明 CNF/ZIS-IO-NR 在整体电化学过程中具有最低阻抗贡献, 是四种电极中动力学最优的体系。分阶段 DRT 结果进一步揭示了该优势的来源。 T_1 区域反映电极活性物质与电解质之间的界面接触阻抗。图 5(c)中, ZIS-IO-NR 的界面阻抗最低, In_2O_3 次之, CNF/ZIS-IO-NR 略高, 而 $ZnIn_2S_4$ 最大。这一结果表明, 单一 $ZnIn_2S_4$ 纳米片因堆叠和界面不连续导致界面阻抗较大; 空心 In_2O_3 结构界面连续性较好; ZIS-IO-NR 中 $ZnIn_2S_4$ 与 In_2O_3 的界面耦合则进一步改善了活性物质接触效率。CNF/ZIS-IO-NR 在 T_1 区域阻抗略升, 可能与 CNF 串联过程中增加反应器外层厚度有关, 这也提示后续可通过调控纤维密度和反应器壳层厚度进一步优化界面接触。尽管如此, CNF/ZIS-IO-NR 在更关键的电化学反应阶段表现出明显优势。图 5(d)~(g)显示, 其在固态电解质膜传输、电荷转移、多硫化物扩散和 Li^+ 扩散等多个过程中的阻抗均最低。这说明 CNF/ZIS-IO-NR 的整体优势并非来自单一界面接触改善, 而是来自多尺度传输网络的系统优化: CNF 提供连续电子通路, $ZnIn_2S_4$ 促进 LiPSs 转化, In_2O_3 空腔缓冲并限域硫物种, 三者协同降低了多步反应过程中的综合阻抗。

GITT 测试进一步从动态极化角度验证了上述机制。根据式 2, $\Delta R_{internal}$ 可用于量化充放电过程中的内部极化。图 5(h)~(k)中, CNF/ZIS-IO-NR 在充放电过程中表现出最小的电压浸渍深度, 说明其在 Li_2S 成核和活化过程中具有最低内部阻力。图 5(l)进一步表明, CNF/ZIS-IO-NR 的极化电阻最低, 证明其能够有效降低 LiPSs 转化能垒, 并加速硫正极中的氧化还原反应过程。同时, 图 5(m)显示出 CNF/ZIS-IO-NR 在四者中锂离子扩散系数最高, 这反映出该设计使得锂离子迁移动力学得到了显著改善。这些结果与 DRT、EIS、CV 和 Li_2S 沉积实验共同说明: 链式串联反应器结构对电极动力学具有决定性促进作用。

$$\Delta R_{internal} = \left| \Delta V_{QOCV-CCV} \right| / I_{applied} \quad (2)$$

其中, $\Delta V_{QOCV-CCV}$ 为准开路电压点与闭路电压点之间的电压差值, $I_{applied}$ 为施加电流值。

如图 5(l)所示, CNF/ZIS-IO-NR 具有最小的极化电阻, 表明可以有效降低 LiPSs 的转换能垒, 并加速电极体系中氧化还原反应的动力学过程。

4. 结论

本研究采用静电纺丝技术, 以碳纳米纤维(CNF)为导电骨架, 将 $ZnIn_2S_4$ 纳米片锚定于 In_2O_3 壳层表面的圆柱状纳米反应器上, 成功构筑了链式串联结构正极材料(CNF/ZIS-IO-NR), 并系统研究了其构效关系及储能机制。研究表明, In_2O_3 壳层构成的纳米反应器可为多硫化锂提供受限反应空间, 有效缓解其中间产物的扩散与穿梭; $ZnIn_2S_4$ 纳米片作为催化活性组分, 能够促进多硫化锂的快速氧化还原转化, 提高反应可逆性; 连续的 CNF 导电骨架则构建了高效的电子/离子传输网络, 实现了局域反应单元与整体电极结构之间的有效衔接。限域空间、催化位点与导电网络的链式集成, 使该材料能够协同优化多硫化锂转化动力学与电极传输行为, 从而显著提升锂硫电池的倍率性能和循环稳定性。该研究表明, 将功能型纳米反应器与连续导电骨架耦合构筑一体化正极结构, 是实现高效储硫和快速传荷的重要途径, 并为高性能锂硫电池正极材料设计提供了新的思路。

声 明

作者声明, 目前不存在任何可能影响本文所报道研究结果的潜在利益冲突或个人关系。

基金项目

国家自然科学基金(12164013)和广西壮族自治区自然科学基金(2018GXNSFAA281191)。

参考文献

- [1] Pathak, A.D., Cha, E. and Choi, W. (2024) Towards the Commercialization of Li-S Battery: From Lab to Industry. *Energy Storage Materials*, **72**, Article ID: 103711. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103711>
- [2] Zhou, F., Meng, Y., Wang, T., Sun, D., Gao, L., Sun, Z., *et al.* (2024) Strutted Graphene Foam Loading Sulfur for High-Rate Long-Lifetime Li-S Batteries. *Nano Energy*, **127**, Article ID: 109755. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109755>
- [3] Yeo, C., Kang, S., Lee, Y., Choo, S., Kim, J., Yu, S., *et al.* (2025) Cosolvent Electrolyte Design for Li-S Batteries: Suppressing the Shuttle Effect via Phase Separation. *Advanced Materials*, **38**, e15958. <https://doi.org/10.1002/adma.202515958>
- [4] Liu, L., Cui, H., Shen, J., Wang, X., Zhao, L., Dong, Y., *et al.* (2026) Synergistic Interface Engineering of Heterojunction and Oxygen Vacancies in Multiphase Cobalt Oxide/Graphene Composite Host for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **16**, e06549. <https://doi.org/10.1002/aenm.202506549>
- [5] Zhang, Y., Wang, W., Jia, Z., Ding, J., Hua, L., Sun, M., *et al.* (2024) Dual-Stage Polyporate Framework with Redox Mediator for High Loading Lithium Sulfur Batteries. *Energy Storage Materials*, **67**, Article ID: 103320. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103320>
- [6] Wang, B., Wang, Y., Lan, Y., Lu, G., Liu, L., Tang, T., *et al.* (2024) Integrated Design for Discrete Sulfur@polymer Nanoreactor with Tandem Connection as Lithium-Sulfur Battery Cathodes. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202406693. <https://doi.org/10.1002/anie.202406693>
- [7] Lan, Y., Wang, Y., Wang, Y., Lu, G., Liu, L., Tang, T., *et al.* (2024) Chip-Inspired Design of High-Performance Lithium-Sulfur Batteries by Integrating Monodisperse Sulfur Nanoreactors on Graphene. *ACS Nano*, **18**, 15638-15650. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c01264>
- [8] Wang, Y., Yang, Y., Guo, P., Chen, Y., Chen, Y., Cheng, Y., *et al.* (2024) *In Situ* Construction of Sequential Nanoreactor with Built-In Catalyst as Self-Supporting Cathode for Lithium-sulfur Batteries. *Applied Physics Letters*, **125**, Article ID: 113902. <https://doi.org/10.1063/5.0229114>
- [9] Wang, N., Zhang, X., Ju, Z., Yu, X., Wang, Y., Du, Y., *et al.* (2021) Thickness-Independent Scalable High-Performance Li-S Batteries with High Areal Sulfur Loading via Electron-Enriched Carbon Framework. *Nature Communications*, **12**, Article No. 4519. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24873-4>
- [10] Ke, B., Cheng, S., Zhang, C., Li, W., Zhang, J., Deng, R., *et al.* (2024) Low-Temperature Flexible Integration of All-solid-State Thin-Film Lithium Batteries Enabled by Spin-Coating Electrode Architecture. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article ID: 2303757. <https://doi.org/10.1002/aenm.202303757>
- [11] Zhou, G., Chen, H. and Cui, Y. (2022) Formulating Energy Density for Designing Practical Lithium-Sulfur Batteries. *Nature Energy*, **7**, 312-319. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01001-0>
- [12] Wang, Z., Wang, Y., Py, B., Maradesa, A., Liu, J., Wan, T.H., *et al.* (2025) DRTtools: Freely Accessible Distribution of Relaxation Times Analysis for Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ACS Electrochemistry*, **1**, 2680-2689. <https://doi.org/10.1021/acselectrochem.5c00334>
- [13] Dai, H., He, X., Guan, X., Han, J., Xu, N., Jia, X., *et al.* (2026) Sulfur-Vacancy-Enriched Co-Doped MoS₂/Ti₃C₂T_x Heterostructures as Dual-Functional Separator Coatings for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **664**, Article ID: 238909. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238909>