



# 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能

马丹阳, 蔡周阳, 徐彦, 蔡玉荣

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 以碳纳米管作为基体、葡萄糖作为水热碳源, 制备具有介孔结构的同轴碳纳米管-碳材料, 再将硫负载到该碳基材料后得到碳纳米管-碳/硫复合材料, 然后将其用作锂硫电池正极材料。利用 SEM、TEM、XRD、TGA、BET 等对该碳材料进行形貌结构表征。结果表明: 该材料具有介孔结构, 将其作为锂硫电池正极材料可有效地限制活性物质的损失。对所制备电池进行电化学测试, 在 0.2 C 的倍率下碳纳米管-碳/硫电极首圈放电比容量为 1295 mAh/g, 经循环 200 圈后的放电比容量为 653 mAh/g, 每圈容量衰减率为 0.24%; 当充放电倍率增加到 1.0 C 时, 首圈放电比容量为 823 mAh/g, 循环 200 圈后放电比容量高达 569 mAh/g, 表明该材料作为锂硫电池正极具有优异的高倍率性能。采用该方法制备的介孔碳材料有效地缩短了离子和电子的传输路径, 为实现大倍率充电、降低活性物质损失提供了新的解决思路。

**关键词:** 碳纳米管; 介孔碳; 葡萄糖; 锂硫电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0492-07

## Preparation of carbon nanotube-mesoporous carbon/sulfur composites and its electrochemical characteristics

MA Danyang, CAI Zhouyang, XU Yan, CAI Yurong

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, mesoporous coaxial carbon nanotube-carbon materials were prepared by using carbon nanotube as matrix and glucose as hydrothermal carbon source, and sulfur was loaded to the carbon-based materials to get carbon nanotube-carbon/sulfur composites. The composites were used as anode material of lithium-sulfur battery. The morphology and structure of the carbon materials were characterized via SEM, TEM, XRD, TGA, BET, etc. The result shows that the material was beneficial to limit the loss of active substance as anode material of lithium-sulfur battery for it is with mesoporous structure. Electrochemical tests on the prepared batteries showed that the specific discharge capacity of the first cycle of carbon nanotube-carbon/sulfur electrode is 1295 mAh/g at 0.2 C, and reaches 653 mAh/g after 200 cycles, representing a capacity decay rate of 0.24% per cycle; if the charge and discharge rate is increased to 1.0 C, the specific discharge capacity of the first cycle is 823 mAh/g, and reaches 569 mAh/g after 200 cycles, showing that the material has excellent high-rate performance as anode material of lithium-sulfur battery. The mesoporous carbon materials prepared with this method can largely shorten the transport path of ions and electrons, providing a new solving idea for achieving high-rate charge and reducing active substance loss.

**Key words:** carbon nanotube; mesoporous carbon; glucose; lithium-sulfur batteries

收稿日期: 2019-10-15 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 浙江理工大学基本科研业务费项目(2019Y006); 浙江省新苗人才计划项目(2018R406066)

作者简介: 马丹阳(1995-), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 主要从事锂硫电池正极材料方面的研究。

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

## 0 引言

随温室效应的加剧,人们的环保意识逐渐提高,现阶段的化石能源已不能满足人类急剧增长的需求。可再生能源已经成为当今研究的重点,如太阳能、风能等,但这些能量易受外界因素的影响且需要大规模的装置来储存这些能源<sup>[1-2]</sup>。化学电池是将化学能转化为电能的稳定装置,可循环使用。当前,锂离子化学电池已被应用于各种储能领域中。但由于锂离子电池容量低,难以满足人们对高能量密度的需求。由此,研究的重点逐渐转向了锂硫电池。硫含量丰富,能量密度高,在锂硫电池的研究中具有重要意义。通常,在制备锂硫电池时,硫是作为锂硫电池正极材料使用,在电池放电过程中硫会由单质逐步转变为硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )。在上述的放电过程中,由于单质硫为绝缘体<sup>[3-5]</sup>,充放电过程的中生成的中间产物多硫化锂的导电性差,在一定程度上限制了锂硫电池的发展。因此,在制备锂硫电池的正极材料时,研究者经常通过加入导电添加剂的方式来提高电极的导电性。

碳纳米材料来源广泛,密度较小、机械强度高、导电性强、电化学性质稳,现已成为锂硫电池中最常用的硫载体。作为锂硫电池中最常用的碳纳米材料,碳纳米管是一种一维碳材料,内部碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化轨道成键,具有特殊的六边形结构,是碳的同素异形体。然而,尽管碳纳米管具有优异的力学性能、超高的导电和导热性能<sup>[6-8]</sup>,但其却具有较低的孔隙率<sup>[9]</sup>。将碳纳米管作为硫的载体时,无法限制活性物质与电解液的接触,导致充放电过程中活性物质直接溶解在电解液中,在后续循环中不能再次提供容量,造成电池不可逆的容量损失。开发适用于硫载体的碳材料成为了当前研究的热点。介孔碳是一种备受研究者们青睐的碳材料,具有大比表面积、高孔隙率的特点。若将介孔碳应用于锂硫电池中,将可以很好地限制硫的溶出<sup>[10-12]</sup>,使锂硫电池具有较高的电化学稳定性。

本文采用葡萄糖作为水热碳源,将葡萄糖包裹在碳纳米管的管壁上,经碳化后制备出具有同轴管状结构的复合材料。材料中的介孔可以为提供足够的空间用于储存硫,从而达到限制硫的载入及载出的目的;同时碳纳米管优异的导电性能可有效缩短充放电过程中离子与电子的传输路径。利用热熔法载硫,得到碳纳米管-介孔碳/硫复合材料,将材料应用于锂硫电池正极,可达到降低多硫化物在电解液

中的溶解,提高电池的循环稳定性的目的。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

多壁碳纳米管、浓硝酸、葡萄糖、溴化十六烷三甲基铵、乙炔黑、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.5%)、聚偏氟乙烯(PVDF),均为分析纯,购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;电解液(1 mol/L  $\text{LiTFSI} + \text{DOL/DME}$ ),电池级,购于北京化学试剂研究所。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 多壁碳纳米管的管预处理

将 500 mg 多壁碳纳米管与 80 mL 浓硫酸置于圆底烧瓶中,组装冷凝回流装置,加热至 80 °C 并保温 4 h。待自然冷却至室温后,过滤黑色溶液得到黑色固体,洗涤至滤液 pH 为中性,干燥所得固体,待用。

#### 1.2.2 碳纳米管-介孔碳材料(COCNT)的制备

将碳纳米管作为基体,葡萄糖作为水热碳源。取 20 mg 处理后的碳纳米管均匀分散在 40 mL 去离子水中,加入 30 mg 溴化十六烷三甲基铵(CTAB)和适量葡萄糖(分别为 2、3 g 和 4 g)。将上述所得混合溶液经超声分散均匀后,把所得溶液转移到聚四氟乙烯反应釜中,190 °C 保温 19 h。利用抽滤装置分离所得黄褐色物质,将抽滤所得固体用去离子水冲洗 3 次,在 60 °C 的环境下烘干。接着将烘干后得到粉末放入管式炉内,在氩气氛围下,800 °C 下保温 2 h,去除粉末在室温下冷却,最终冷却得到的黑色固体为碳纳米管-介孔碳材料(COCNT)。

#### 1.2.3 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料(COCNT/S)的制备

COCNT/S 材料的制备采用热熔载硫的方法。将 COCNT 材料与升华硫以质量比为 4:6 混合放置球磨罐中,并在球磨罐中加入适量的无水乙醇。利用行星式球磨机以 600 r/min 的转速球磨 2 h 后,将球磨罐取出,收集球磨罐中粉末烘干随后,在氩气氛围下,将烘干的粉末以 5 °C/min 升温至 155 °C,保温 12 h,待冷却至室温后,以体积比为 1:9 的二硫化碳/乙醇混合溶液洗去混合物质表面的硫,再在 60 °C 真空环境下干燥 12 h 后,即得到碳纳米管-介孔碳/硫复合材料(COCNT/S)。

#### 1.2.4 电池组装

以聚偏氟乙烯为溶质,N-甲基吡咯烷酮为溶剂,配置质量浓度为 5% 的溶液作为粘结剂。将碳

纳米管-介孔碳/硫复合材料(COCNT/S)、科琴黑和粘结剂以质量比 8:1:1 混合均匀,然后均匀涂布于铝箔上,在 60 °C 真空烘箱中进行烘烤。12 h 后取出,将铝箔切割为直径为 14 mm 的圆片得到正极片。制备的正极片、隔膜、锂片、集流体在氩气气氛中进行组装。组装顺序为:正极壳→正极→隔膜(电解液浸透)→锂片→泡沫镍→负极壳。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 形貌与结构表征

扫描电子显微镜(SEM)分析:用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品表面形貌,加速电压为 5 kV。

透射电子显微镜(TEM)分析:用 GATAN 832 型透射电镜(TEM)对样品进行观察,测试时加速电压为 200 kV。

X 射线衍射(XRD)分析:用 Thermo ARL 公司 ARL XTRA 型号的 X 射线仪进行测定。工作电压为 45 kV,扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度为  $4^\circ/\text{min}$ 。

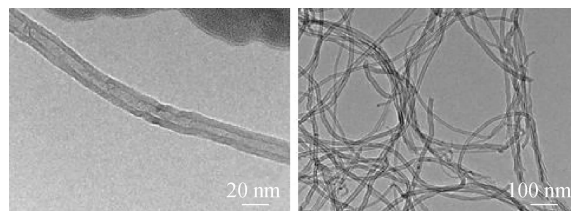
孔径分析(BET):用 3H-2000PS1 型氮气吸脱附孔结构测定仪对样品进行孔径分析。脱气温度为 130 °C、时间为 2 h。通过 Brunauer-emmett-teller 法及 Barrett-joyner-halenda(BJH)模型计算样品的比表面积和孔径分布。

#### 1.3.2 电化学性能测试

循环伏安测试(CV)及交流阻抗谱分析(EIS):采用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站进行循环伏安及交流阻抗分析测试。在 1.7~3.0 V、扫描速度为 0.1 mV/s 下进行循环伏安测试。交流阻抗分析在激励电压为 5 mV,扫描频率为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz 的条件下进行。

## 2 结果与讨论

为确定所使用的碳纳米管的直径,对其进行 TEM 测试,结果如图 1 所示。从图 1 中可清楚地看出,碳纳米管的直径为 10 nm 左右且分布均匀。



(a) 单根CNT的TEM图

(b) CNT的TEM图

图1 CNT的TEM图

为观察所制备碳材料的微观结构,对所制得的样品进行 SEM 测试。图 2(a)~(c) 样品所对应的制备时应用的葡萄糖浓度分别为 50、75 g/L 和 100 g/L。从图 2 中发现,COCNT 材料表面光滑,均具有管状结构且粗细均匀,不同葡萄糖浓度制备出的 COCNT 材料的直径均大于 150 nm,此结果可说明碳已经均匀的包覆在碳纳米管上。通过对比图 2(a)~(c) 中材料的直径可得知,随着制备过程中葡萄糖浓度从 50 g/L 逐渐增加至 100 g/L,COCNT 材料的直径逐渐增加。据研究报告表明,随着葡萄糖浓度的继续增加,管状结构会逐渐减弱。特别当掺入材料浓度过高时,基体无法提供足够的活性位点,水热碳无法沿纳米管的外壁均匀生长,导致材料中出现碳微球<sup>[13]</sup>。从图 2(c) 中可看出当葡萄糖浓度为 100 g/L 时,所制备出的 COCNT 直径约为 250 nm,且结构均匀、无团聚现象。所以本研究选择在葡萄糖浓度为 100 g/L 的条件下制备 COCNT 材料。

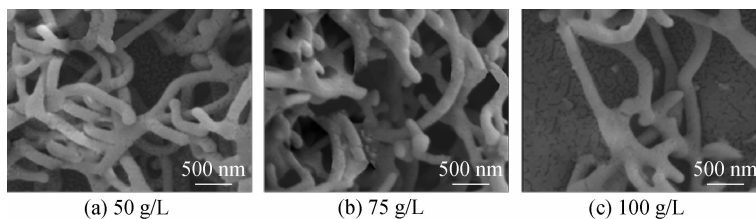


图2 不同葡萄糖浓度下制备的 COCNT 材料的扫描电镜图

图 3 为 COCNT 材料的 TEM 图。从图 3(a) 中可以清晰地看出实验中所制备的 COCNT 材料为同轴管结构,大管直径约为 250 nm,内部有一根直径约为 10 nm 的空心管。此结果进一步证明了碳已均匀的包覆在碳纳米管的外壁。COCNT 材料的高分辨透射电镜图(HRTEM)如图 3(b) 所示,可清晰的看到排列规整的晶格条

纹,包覆层的晶格间距  $d = 338.9 \mu\text{m}$ ,此晶格间距对应于石墨(002)晶面,由此证明被碳化处理后的葡萄糖发生了转变,已经石墨化,可提高材料整体的导电性<sup>[14]</sup>。

为表征 COCNT、COCNT/S 材料的比表面积及孔隙率,对其进行了  $\text{N}_2$  吸附/脱吸附测试,结果如图 4。通过图 4 中的曲线可计算出 COCNT 材料

的比表面积为  $242.79 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均孔径为  $5 \text{ nm}$ 。如图 4(a) 所示, COCNT 的吸附曲线展现了 IV 型等温线, 且有明显的滞后环。  $P/P_0$  代表相对压力, 其中  $P_0$  为测试温度下被吸附物质的饱和蒸气压,  $P$  为吸附平衡时的压力。COCNT 的  $P/P_0$  主要存在于  $0.3 \sim 0.9$  的范围内, 证明了 COCNT 材料为介孔结构。如图 4(b) 所示, COCNT 材料的孔径主要分布在  $2 \sim 4 \text{ nm}$ , 证明了所制备材料为介孔碳材料<sup>[15]</sup>。如图 4(c) — (d) 分别为 COCNT/S 的氮气吸附脱附曲线及孔径分布曲线。通过图中曲线可计算出 COCNT/S 材料的比表面积为  $107.62 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平

均孔径为  $4 \text{ nm}$ 。对比 COCNT 材料, COCNT/S 的比表面积及孔体积均减小, 这证明硫成功地进入到材料的孔隙中。

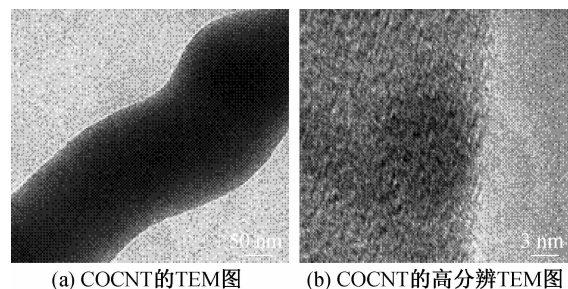


图3 COCNT 材料的 TEM 图

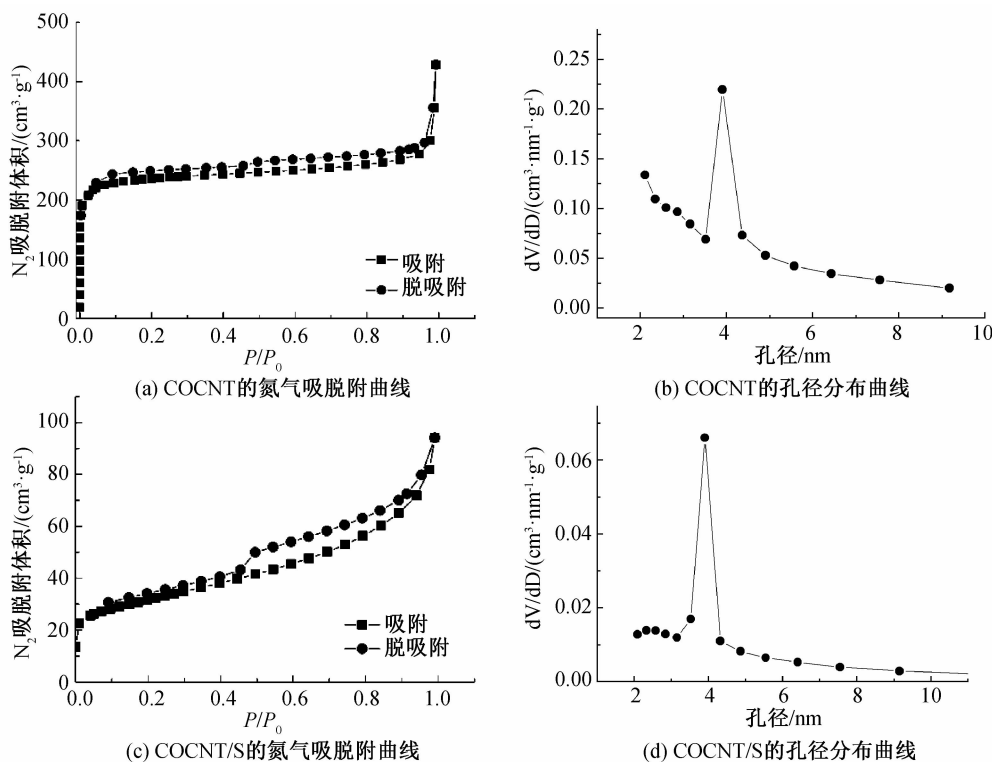


图4 COCNT 的氮气吸附、脱吸附曲线及孔径分布曲线

对硫单质、COCNT 及 COCNT/S 材料进行了 XRD 分析, 结果如图 5 所示。从图 5 中可知, 硫的特征峰与标准卡片上的特征峰一致, 硫单质处于结晶态。COCNT 在  $2\theta = 26.0^\circ$  及  $2\theta = 43.0^\circ$  分别有一个的宽衍射峰, 分别对应于石墨化的 (002) 和 (100) 面的衍射峰 [JCPDS NO.41-1487], 说明 COCNT 材料为无定型碳材料。经过热熔载硫制备的 COCNT/S 材料在  $2\theta = 26.3^\circ$  有一个较宽的衍射峰, 且同时观察到了与单质硫一致的衍射峰。COCNT/S 材料的 XRD 曲线中硫的衍射峰弱于单质硫的衍射峰, 表明复合材料中的硫已经进入到了碳的孔隙, 并以结晶硫的形式存在。

为了测定 COCNT/S 材料中的含硫量, 对

COCNT/S 材料进行了热重分析, 如图 6 所示。从图 6 中可以看出 COCNT/S 材料在  $200^\circ\text{C}$  前保持稳定, 继续升温时材料产生了两段失重。  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  的失重主要是由于未进入介孔碳孔隙中硫的失重造成的, 在  $300 \sim 480^\circ\text{C}$  的失重则主要是由于进入介孔碳孔隙中的硫的失重造成的。硫的失重分为两个阶段, 主要是因为材料中的介孔可以对硫产生一定的限制作用, 阻碍硫地升华。此现象也进一步证明了 COCNT 材料的介孔结构确实对硫产生了一定的保护作用, 将此材料应用于锂硫电池, 可限制硫其在充放电过程中的损失。从图中可计算得 COCNT/S 两段失重总和为  $59\%$ , 证明 COCNT/S 材料的载硫量为  $59\%$ 。

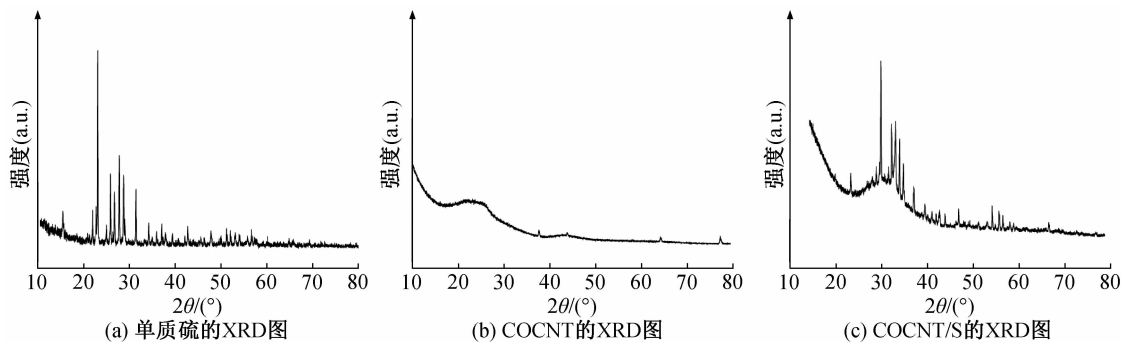


图5 COCNT、COCNT/S和单质硫的XRD图

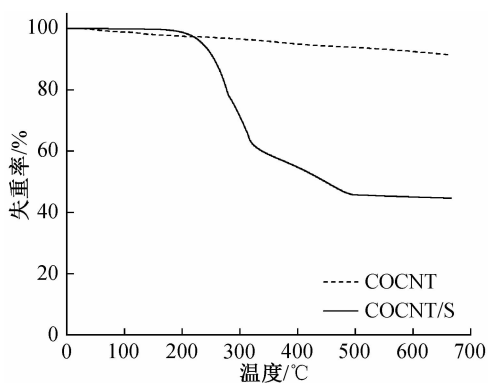


图6 COCNT/S和单质硫的TG曲线

将 COCNT/S 作为锂硫电池正极材料, 组装成 CR 2002 型纽扣电池, 并对其进行循环伏安测试。图 7(a) 为 COCNT/S 电极在 0.2 C 倍率下前三圈的充放电曲线, 电压测试范围为 1.50~2.80 V。COCNT/S 电极的放电曲线均表现出典型的锂硫电池放电特征, 2.40 V 的充电平台对应于  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n > 2$ ) 的形成及最终转化为  $\text{S}_8$  的过程, 2.35 V 的高电压放电平台及 2.05 V 的低电压放电平台分别对应于硫单质溶于电解液生成多硫化物的过程及长链多硫化物进一步生成短链多硫化物最终转化为  $\text{Li}_2\text{S}$  的过程<sup>[16-20]</sup>。在之后的两次 COCNT/S 电极的充放电平台均与首次充放电平台相似, 放电平台有部分衰减但保持稳定。图 7(b) 为 COCNT/S 电极在 1.0 C 倍率下第 1、50、100 以及 200 圈的充放电平台图。

从图 7(a)~(b) 中可明显的看出, 除首圈外, 放电曲线基本重合且首圈放电平台明显高于其他循环的放电平台。此现象可能是由于在充放电过程中, 分布在介孔外的活性物质溶解于电解液中导致的。硫溶解于电解质中会产生导致的极化现象, 从而放

电平台会对应的降低。当充放电过程进行一段时间后, 介孔外的活性物质完全溶解于电解液, 此时电极上的活性物质主要被贮存在 COCNT/S 的介孔中, 表现为电极的阻抗降低、极化减小、充放电平台逐渐趋于稳定, 锂硫电池展现出较为优异的电化学稳定性<sup>[21-24]</sup>。

图 7(c) 为 COCNT/S 电极在 0.2 C 倍率下的循环曲线。从上述分析可知, 循环刚开始时未载入材料介孔中的硫部分溶解于电解质中, 导致容量不可逆衰减。在后续的充放电过程中主要由介孔中的活性物质提供能量, 介孔结构有效地限制了多硫化物的溶解, 因此该电极在前 10 次循环过程中容量衰减较快, 之后逐渐趋于稳定。在 0.2 C 倍率下, COCNT/S 电极首圈放电比容量为 1295 mAh/g, 200 圈循环后的放电比容量为 653 mAh/g, 循环过程中库伦效率均接近 100%, 每圈容量衰减为 0.24%。如图 7(d) 所示, 当充放电倍率达到 1.0 C 时, COCNT/S 电极在前 20 次循环过程中容量衰减较快, 之后逐渐趋于稳定, 首圈放电比容量为 823 mAh/g, 200 圈循环后的放电比容量为 569 mAh/g, 每圈容量衰减率为 0.15%, 容量保持率高达 69.1%。

为进一步表征 COCNT/S 电极的电化学反应动力学, 测试其循环前电化学阻抗, 结果如图 8。EIS 图由低频区的半圆和高频区的直线构成, 半圆在横轴的截距代表电解液阻抗 ( $R_{\text{ohm}}$ ), 半圆的直径反映了电极表面形成的硫化锂的界面电荷转移阻抗 ( $R_{\text{ct}}$ ), 直线的斜率反映了由电极产生的反应物或电极产物的扩散电阻, 与  $\text{Li}^+$  的扩散有关。COCNT/S 电极在循环前的  $R_{\text{ct}}$  仅为 36.84  $\Omega$ , 表明所制备材料具有较低的电荷转移阻抗。

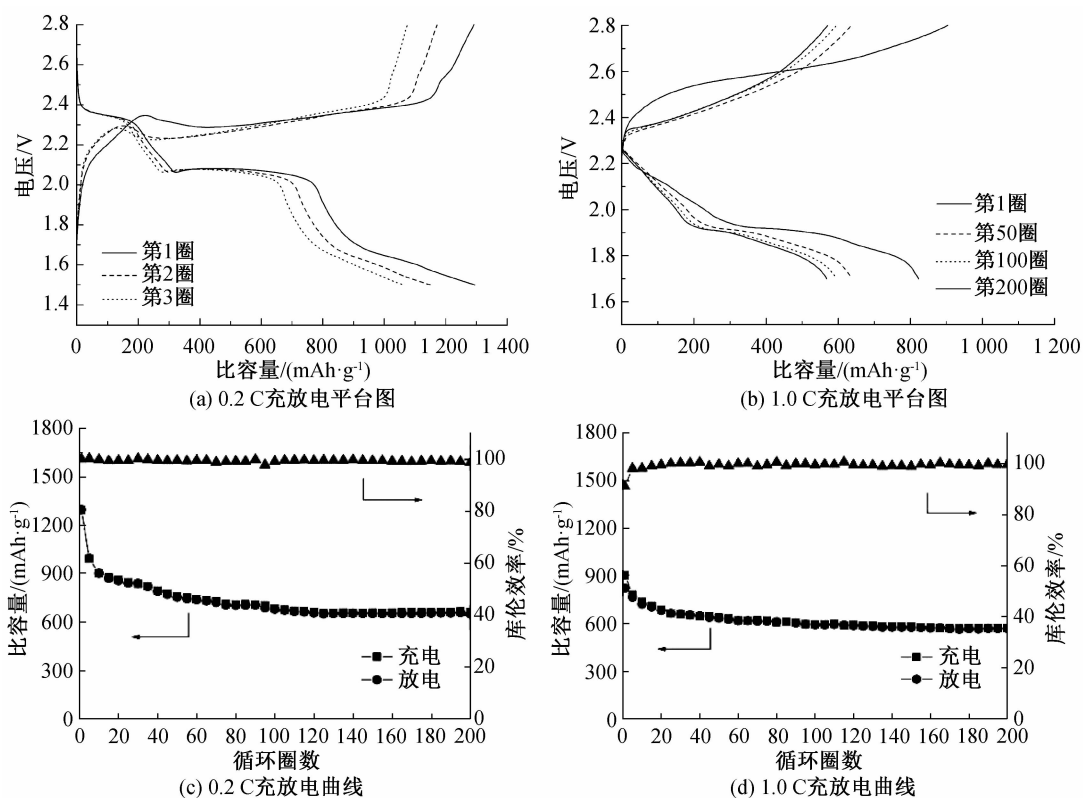


图7 0.2 C、1.0 C倍率下 COCNT/S 电极的充放电平台图及其恒流充放电曲线

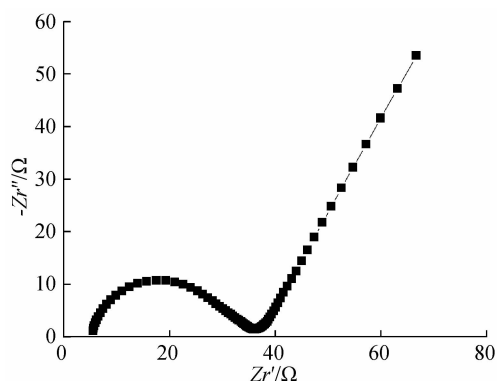


图8 COCNT/S 电极的 EIS 图

### 3 结 论

本文以碳纳米管为基体,葡萄糖作为水热碳源,除去水热碳中的氧基团后可制得 COCNT 碳材料。通过热熔法载硫,制备出载硫量为 59% 的 COCNT/S 复合材料并将其应用于锂硫电池正极,对复合材料的形貌结构进行了表征,测试了复合材料的电化学性能,得出以下主要结论:

a) 纳米管被均匀的包覆在水热碳的中心, COCNT 材料孔径主要分布在 2~4 nm,具有大量的介孔结构;

b) 在充放电倍率为 0.2 C 时, COCNT/S 电极首圈放电比容量为 1295 mAh/g, 200 圈循环后的放

电比容量为 653 mAh/g, 每圈容量衰减率为 0.24%, 小倍率充放电下展现出优异的电化学性能;

c) 当倍率增加到 1.0 C 时, COCNT/S 电极首圈放电比容量为 823 mAh/g, 且经过 200 圈循环后的放电比容量仍高达 569 mAh/g, 在高倍率下展现出优异的放电性能。

### 参考文献:

- [1] Xu R, Belharouak I, Zhang X F, et al. Insight into sulfur reactions in Li-S batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 21938-21945.
- [2] Manthiram A, Fu Y Z, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [3] Jozwiuk A, Sommer H, Janek J, et al. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium-sulfur batteries with practical mass loadings—simple design competes with complex cathode architecture [J]. Journal of Power Sources, 2015, 296: 454-461.
- [4] Sahore R, Estevez L P, Ramanujapuram A, et al. High-rate lithium-sulfur batteries enabled by hierarchical porous carbons synthesized via ice templation [J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 188-194.
- [5] 梁宵, 温兆银, 刘宇. 高性能锂硫电池材料研究进展

- [J]. 化学进展, 2011, 23(Z1): 520-526.
- [6] Fang R P, Chen K, Yin L C, et al. Lithium batteries: The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31(9): 1970066.
- [7] Xu Z L, Kim J, Kang K. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batteries[J]. Nano Today, 2018, 19: 84-107.
- [8] Zhang L L, Wang Y J, Niu Z Q, et al. Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Carbon, 2019, 141: 400-416.
- [9] Zhao Y, Wu W L, Li J X, et al. Encapsulating MWNTs into hollow porous carbon nanotubes: A tube-in-tube carbon nanostructure for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(30): 5113-5118.
- [10] Oschatz M, Thieme S, Borchardt L, et al. A new route for the preparation of mesoporous carbon materials with high performance in lithium-sulphur battery cathodes[J]. Chemical Communications, 2013, 49(52): 5832.
- [11] Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. Sulfur-carbon nanocomposite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(6): 499-502.
- [12] 蔡周阳, 李玉姣, 林山, 等. 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 551-559.
- [13] 魏静, 褚云, 蒋国民, 等. 水热碳化法制备碳微球[J]. 功能材料, 2014, 45(S2): 136-139.
- [14] 李宛飞, 刘美男, 王健, 等. 化学改性碳在锂硫电池中的研究进展[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 165-182.
- [15] Xin S, Gu L, Zhao N H, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(45): 18510-18513.
- [16] 陈人杰, 赵腾, 李丽, 等. 高比能锂硫电池正极材料[J]. 中国科学:化学, 2014, 44(8): 1298-1312.
- [17] Zhang G, Zhang Z W, Peng H J, et al. A toolbox for lithium-sulfur battery research: methods and protocols[J]. Small Methods, 2017, 1(7): 1700134.
- [18] Mi K, Jiang Y, Feng J K, et al. Hierarchical carbon nanotubes with a thick microporous wall and inner channel as efficient scaffolds for lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(10): 1571-1579.
- [19] 徐丰. 新型锂硫电池的设计与性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016: 1-68.
- [20] Sohn H, Gordin M L, Regula M, et al. Porous spherical polyacrylonitrile-carbon nanocomposite with high loading of sulfur for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 302: 70-78.
- [21] Xu D W, Xin S, You Y, et al. Built-in carbon nanotube network inside a biomass-derived hierarchically porous carbon to enhance the performance of the sulfur cathode in a Li-S battery[J]. ChemNanoMat, 2016, 2(7): 712-718.
- [22] Tang C, Zhang Q, Zhao M Q, et al. Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches: Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2014, 26(35): 6100-6105.
- [23] Zhao Y, Yin F X, Zhang Y G, et al. A free-standing sulfur/nitrogen-doped carbon nanotube electrode for high-performance lithium/sulfur batteries [J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10: 450.
- [24] 蔡周阳. 高性能锂硫电池正极材料的制备及性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018: 32-36.

(责任编辑:刘国金)