



PDA 源多孔碳的制备及其电化学性能

张茜, 徐彦, 蔡泽玮, 蔡玉荣

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 多硫化物会造成锂硫(Li-S)电池活性物质利用率不足、电池循环稳定性差等问题,为获得高循环稳定性的锂硫电池,以聚多巴胺(PDA)纳米粒子作为前驱体制备多孔碳,以获得具有高的比表面积及导电性的碳材料,将其用作锂硫电池正极硫载体,分析该碳/硫复合电极的电化学性能。结果表明:在 0.20 C 电流密度下碳/硫电极首圈放电容量高达 950 mAh/g,循环 200 圈后放电容量为 630 mAh/g,平均每圈的容量衰减率为 0.16%;在高电流密度下,该电池也表现出良好的循环稳定性:1.00 C 电流密度下首圈放电容量为 691 mAh/g,循环 400 圈后容量高达 503 mAh/g,容量保持率为 72.79%。制备的碳材料显著提高了活性物质硫的利用率及电池的循环稳定性,是一种极具应用潜能的锂硫电池活性材料。

关键词: 多孔碳; 锂硫电池; PDA; 正极材料

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)09-0588-08

Preparation of porous carbon from PDA and its electrochemical properties

ZHANG Qian, XU Yan, CAI Zewei, CAI Yurong

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

Abstract: Polysulfides can cause problems such as insufficient utilization rate of active substance and poor cycle stability in lithium-sulfur (Li-S) batteries. In order to obtain Li-S batteries with high cycle stability, we adopt polydopamine (PDA) nanoparticles as the precursor to prepare porous carbon, which has high specific surface area and good electrical conductivity, and use it as a positive sulfur carrier of Li-S batteries. The electrochemical properties of this carbon/sulfur composite electrode are analyzed. The results show that the discharge capacity of the first cycle of carbon/sulfur electrode at a current density of 0.20 C is as high as 950 mAh/g. After 200 cycles, the discharge capacity is 630 mAh/g and the average capacity decay rate per ring is 0.16%. Even at a high current density, this battery exhibits good cycle stability; the discharge capacity of the first cycle is 691 mAh/g at a current density of 1.00 C. After 400 cycles, the capacity reaches 503 mAh/g and the capacity retention rate is 72.79%. The results show that the carbon materials prepared significantly improve the utilization rate of the active substance sulfur and the cycle stability of the battery, implying it is a kind of active material for Li-S batteries with great application potential.

Key words: porous carbon; Li-S battery; PDA; cathode materia

0 引 言

随着石化能源的不断消耗和环境的日益恶化,人们对高效、清洁、可持续的能源资源以及能源节约的新技术的要求越来越高。目前主要的可再生能源是风能和太阳能,为了更好地利用自然资源,良好的电力储备和相关的电化学储能技术显得尤为重要^[1-2]。电池作为储能产品的一种,已经广泛应用于电动汽车、手机等电子设备,电池作为电子产品的重要部件,对电子产品的性能有着至关重要的影响。以锂离子电池为主的电池不足以满足电动汽车的需求。因此,开发一种高性能的锂二次电池显得尤为重要^[3]。锂硫电池因为其比容量高(1675 mAh/g)、能量密度大(2600 Wh/kg)、成本低和环境友好等因素成为下一代储能设备的备选材料之一^[4-5]。然而,锂硫电池因为一些因素导致其难以商业化,这些因素主要有:活性物质硫的导电性差,电子导电率较低,导致电池的倍率性能差;充放电过程中产生的多硫化物溶解致使活性物质减少,造成容量衰减;锂硫电池本身的“穿梭效应”引起的电极材料的腐蚀,库伦效率下降;体积膨胀导致电极材料结构坍塌等^[6-9]。

为解决上述问题,越来越多的方法被用以硫正极的改善。例如,利用碳的高导电性、低成本和大比表面积的特性来改善硫正极中的电子转移,进而提高锂硫电池的电化学性能^[10-12]。因此,多种碳材料被用作硫载体,如多孔碳^[13-15]、碳纤维^[16-18]、石墨烯^[19-20]和空心碳球^[21-22]。研究指出介孔能够使电解液很好的渗透,保证锂离子在电化学反应时的快速转化,微孔能够有效抑制可溶性多硫化物的溶出^[20]。Guo 等^[23]证实了在 0.50 nm 微孔中,由于空间限制,硫单质主要以小分子($S_n, 2 < n < 4$)形式存在。传统多孔碳的制备多以硬模板法为主(如聚苯乙烯^[22]、金属氧化物^[23-25]、硅胶^[26]等),Ding 等^[25]以 SiO_2 颗粒作为硬模板,合成出直径和壳厚可调的空心碳纳米微粒,该纳米微粒用于锂硫电池正极,在 1.00 C 大电流密度下循环 100 圈后容量保持率为 76.30%。但硬模板在去除过程中会容易引入杂质,还会破坏纳米结构的完整性^[14]。软模板法是一种直接合成介孔碳的方法,该方法减少了除去模板的过程,相比硬模板更加方便,是制备多孔材料的另外一种方法。Li 等^[27]以三嵌段共聚物聚(苯乙烯-*b*-2-乙烯基吡啶-*b*-环氧乙烷)(PS-*b*-P2VP-*b*-PEO)胶束为软模板,制备了空心碳纳米球(HCNs),将其用于超级电容器后表现出较好的性能。

本文利用油液相界面自聚合成功制备出直径约 200 nm 聚多巴胺(PDA)纳米粒子,进一步碳化后生成 PDA 源碳纳米粒子,比传统碳的制备方法更简单,效率高。材料中的孔结构能够为活性物质提供充足的空间;碳纳米粒子优异的导电性可有效缩短充放电过程中离子与电子的传输路径。将制备的碳纳米粒子热熔载硫后得到的 NSC/S 复合材料用于锂硫电池正极,并对其电化学性能进行测试,表现出了优异的导电性和长循环性能。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

盐酸多巴胺(上海麦克林生化科技有限公司),聚醚 F127(上海麦克林生化科技有限公司),1,3,5-三甲苯(TMB,上海麦克林生化科技有限公司),氨水(杭州龙山精细化工有限公司),二硫化碳(分析级,阿拉丁试剂(上海)有限公司),科琴黑(分析级,深圳市鹏翔运达机械科技有限公司),N-甲基吡咯烷酮(NMP,99.5%,阿拉丁试剂(上海)有限公司),聚偏氟乙烯(PVDF,分析级,西格玛奥德里奇贸易有限公司),电解液(1 mol/L LiTFSI+DOL/DME,电池级,北京化学试剂研究所),无水乙醇(ETOH,杭州高晶精细化工有限公司),去离子水自制。

1.2 实验方法

1.2.1 PDA 源碳纳米粒子的制备

准确称取 0.5 g 盐酸多巴胺,1.0 g 聚醚 F127 溶解在 100 mL 去离子水和无水乙醇中($V(H_2O):V(ETOH)=1:1$),搅拌 30 min 后加入 2 mL TMB 并超声 2 min,继续加入 5 mL $NH_3 \cdot H_2O$,搅拌 24 h 后离心,用去离子水和乙醇分别清洗数次。将离心获得的产物分散在 100 mL 去离子水和无水乙醇中($V(H_2O):V(ETOH)=1:1$)中,转移至聚四氟乙烯反应釜,100 °C 条件下水热 24 h 后离心清洗,产物在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h。干燥后的产物置于管式炉内,氮气气氛保护下 300 °C 保温 3 h 后继续升温至 800 °C 保温 2 h(升温速率为 2 °C/min),自然冷却至室温,得到黑色粉末(简称 NSC)。

1.2.2 NSC/S 复合材料的制备

将上述所得碳纳米粒子与升华硫按照 3:7 的质量比均匀分散在 10 mL 二硫化碳溶液中,室温搅拌至溶剂完全挥发,得到混合物粉末。充分研磨碳/硫混合物后转移至聚四氟乙烯反应釜中(氩气氛围),155 °C 条件下保温 12 h。所得产物用无水乙醇和二硫化碳混合溶液($V(ETOH):V(CS_2)=9:1$)冲洗表

面的硫,最后在 60 °C 下干燥,得到 NSC/S 复合材料。

1.2.3 电池组装

将上述所得 NSC/S 复合材料、科琴黑和黏结剂(PVDF)按照质量比 7:2:1 混合均匀后涂覆在干净的铝箔上,60 °C 真空烘干,切片,称量。电池组装在手套箱中进行(Ar 氛围),以切好的电极片为正极,金属锂片为负极,Cellgard 2500 膜为隔膜,含有 LiNO_3 (质量浓度为 1%) 添加剂的 1 mol/L $\text{LiTFSI}+\text{DOL}/\text{DME}$ (体积比为 1:1) 混合溶液为电解液,组装成扣式电池。

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)观察:采用带有能谱分析仪的 Ultra 55 型扫描电子显微镜分析样品形貌(加速电压为 5 kV)。

透射电子显微镜(TEM)观察:用美国 832 型透射电子显微镜观察样品内部结构(加速电压 200 kV)。

孔径分析(BET):用 3H-2000PS1 型氮气吸脱附孔结构测定仪对材料进行表征,并利用 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布。

X 射线衍射(XRD):用 ARL XTRA 型衍射仪

分析样品的成分和晶体结构,扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$

1.3.2 电化学性能测试

采用 BTS-5 V 5 mA 型和 BTS-5 V 10 mA 型测试柜进行恒电流充放电测试,电压区间为 1.70~3.00 V。采用 CHI660E 型电化学工作站进行循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS),CV 测试区间为 1.70~3.00 V;EIS 的正弦激励电压为 5.0 mV。扫描频率为 $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 NSC 的形貌及结构分析

NSC 的扫描电子显微镜图(SEM)和透射电子显微镜图(TEM)如图 1 所示,图 1(a)可以看出 NSC 的直径约 200 nm,表面略粗糙,分布均匀,且有小颗粒分布,对其进行元素分析可知(图中红色方框部分),其 C、N、O 的原子百分比分别为 66.23%、18.79%、14.98%,表明 NSC 内部含有丰富的氮元素。NSC 的透射电子显微镜图中有明显的明暗衬度对比(图 1(c)),可能是 NSC 内部存在较小的孔,载硫后 NSC 表面光滑没有团聚硫出现(图 1(b))。

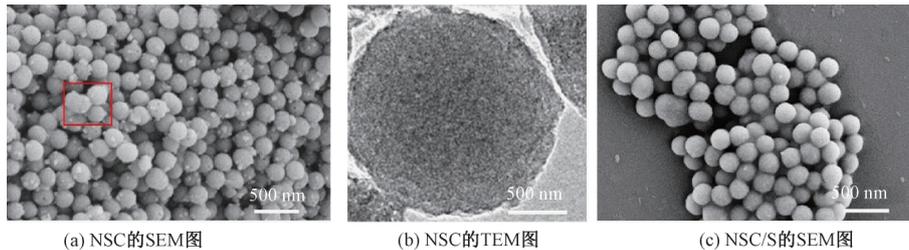


图 1 NSC 的 SEM 图、TEM 图和 NSC/S 的 SEM 图

利用 N_2 吸附/脱附法对所制备材料的比表面积和孔径分布进行表征(图 2)。图 2(a)为 III 型吸附等温线,并含有 H3 型滞后环,其中 P/P_0 表示相对压力,其中 P_0 为测试温度下被吸附的饱和蒸气压, P 为吸附平衡时的压力,通过图 2(a)的曲线计算得出 NSC 的比表面积为 $461.9094 \text{ m}^2/\text{g}$, H-K

(Original) 法计算得出 NSC 的平均孔直径为 0.63 nm(图 2(b)),与 TEM 图中明暗衬度比相对应,说明 NSC 内部含有微孔。NSC 的高表面积能提供足够多的沉积位点,微孔结构对活性物质硫的载入和溶出有很好的限制作用,从而减少活性物质的损失,提高电池的总性能。

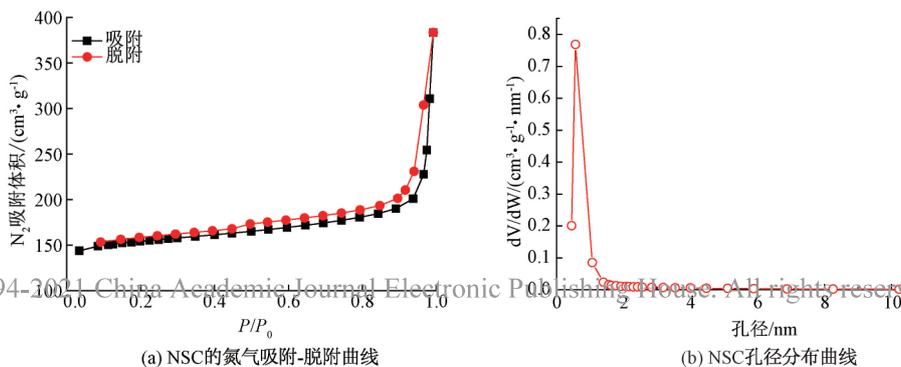


图 2 NSC 的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布曲线

采用熔融法负载活性材料单质硫,得到 NSC/S 复合材料。图 3 为 NSC 和 NSC/S 复合材料的 X 射线衍射图,在图 3(a) 中,NSC 在 $2\theta=23^\circ$ 左右有一个明显的无定形碳峰,在 $31.589^\circ, 45.545^\circ, 56.027^\circ, 61.344^\circ, 66.227^\circ, 75.232^\circ$ 处分别有结晶碳峰出现,与

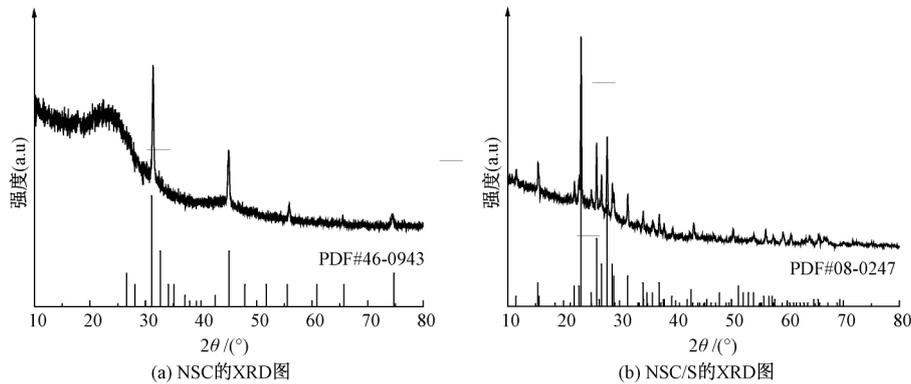


图 3 NSC 和 NSC/S 的 XRD 图

热重法表征 NSC/S 复合材料的热重(TG)曲线如图 4 所示。图 4 中硫负载量为 62.96%,随着温度的升高,硫的质量开始变化,但 NSC/S 复合材料的曲线有明显的后滞现象,其原因主要是温度升高,碳孔外的硫升华后,碳的高表面作用力和吸附力使碳孔内的硫升华较慢,从而产生滞后现象。

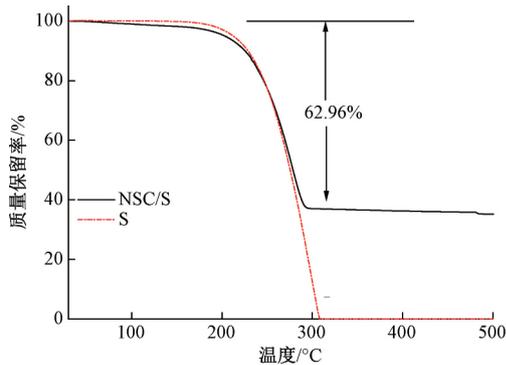


图 4 NSC/S 复合材料的热重(TG)曲线

2.2 电化学性能分析

以金属锂片为负极,NSC/S 复合材料作为锂硫电池正极材料制备 2032 型纽扣电池测试其电化学性能,结果如图 5 所示。由图 5 可知,在 1.70~3.00 V 之间的循环伏安曲线(CV)有一个氧化峰和两个还原峰,锂硫电池中硫正极的还原反应是一个多级反应:2.31 V 处对应的还原峰是单质硫(S_8)转变为长链多硫化物($Li_2S_n, 4 \leq n \leq 8$)的过程,2.00 V 左右为长链多硫化物向短链多硫化物(Li_2S_2)和固态硫化锂的过程;2.40 V 左右的氧化峰为不溶性硫化锂(Li_2S)向短链多硫化物转变,并由短链多硫化物转化为长链多硫化物,进一步转化为环单质硫

标准卡片上碳的特征峰一致(PDF#46-0943);在图 3(b) 中,NSC/S 复合材料的曲线中可以看到升华硫的特征峰,但与标准卡片上的特征峰(PDF#08-0247)相比有所减弱,说明升华硫热熔后渗入到了 NSC 的孔内,NSC 外表面升华硫残留量较少的缘故。

的过程^[28],与第 1 圈扫描相比,第 2 圈和第 3 圈氧化峰峰值有所下降,第 4 圈和第 3 圈基本重叠,说明 NSC/S 电极存在极化现象,从第 3 圈开始稳定,几乎重叠的氧化还原峰表明 NSC/S 电极优异的循环稳定性和氧化还原反应的高度可逆性。

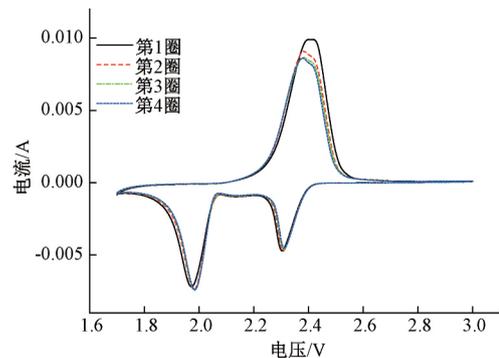


图 5 NSC/S 的 CV 曲线

NSC/S 电极在 0.20 C 电流密度下前 4 圈充放电曲线如图 6(c) 所示,放电曲线中有两个明显的放电平台,代表着单质硫还原成长链多硫化物,最终转变为固态硫化锂,充电曲线只有一个平台,对应长链多硫化物的形成进一步转变为单质硫的过程,氧化还原反应与 CV 曲线一致。长循环测试表明:在 0.20 C 电流密度下(图 6(a)),其初始放电比容量为 950 mAh/g,循环 200 圈后仍保持 629 mAh/g 的容量,平均每圈衰减率为 0.16%,主要归因于 NSC 的多孔球形结构,一方面能够分散更多的活性物质,有足够多的空间缓解充放电过程中产生的体积膨胀;另一方面,三维球形多孔结构能够容纳更多的电解液,使其与活性物质充分接触,并为活性物质提供充足的离子。电流密度增加至 1.00 C(图 6(b)和

图 6(d), 电极在前 10 圈表现出典型的电池衰减现象, 之后电池容量衰减速率减缓, 趋于稳定。首圈放电比容量为 691 mAh/g, 循环 400 圈后容量高达 503 mAh/g, 容量保持率为 72.79%。锂硫电池首次放电后, 长链多硫化物难以完全转化为单质硫, 未转化为 S_8 的多硫化物造成活性物质的损失和容量的快速衰减^[28]。更高电流密度 2.00 C 下, 首圈放

电容量为 505 mAh/g(图 6(e)), 循环 400 圈后容量衰减至 324 mAh/g, 容量保持率为 64.41%, 相比 1.00 C 电流密度下长循环后显示出较低的比容量和容量保持率。大电流密度下, 电池放电容量的持续衰减主要是因为持续性的电流冲击造成 NSC 内部孔结构的破坏, 导致整个三维结构的坍塌, 使得容量持续下降。

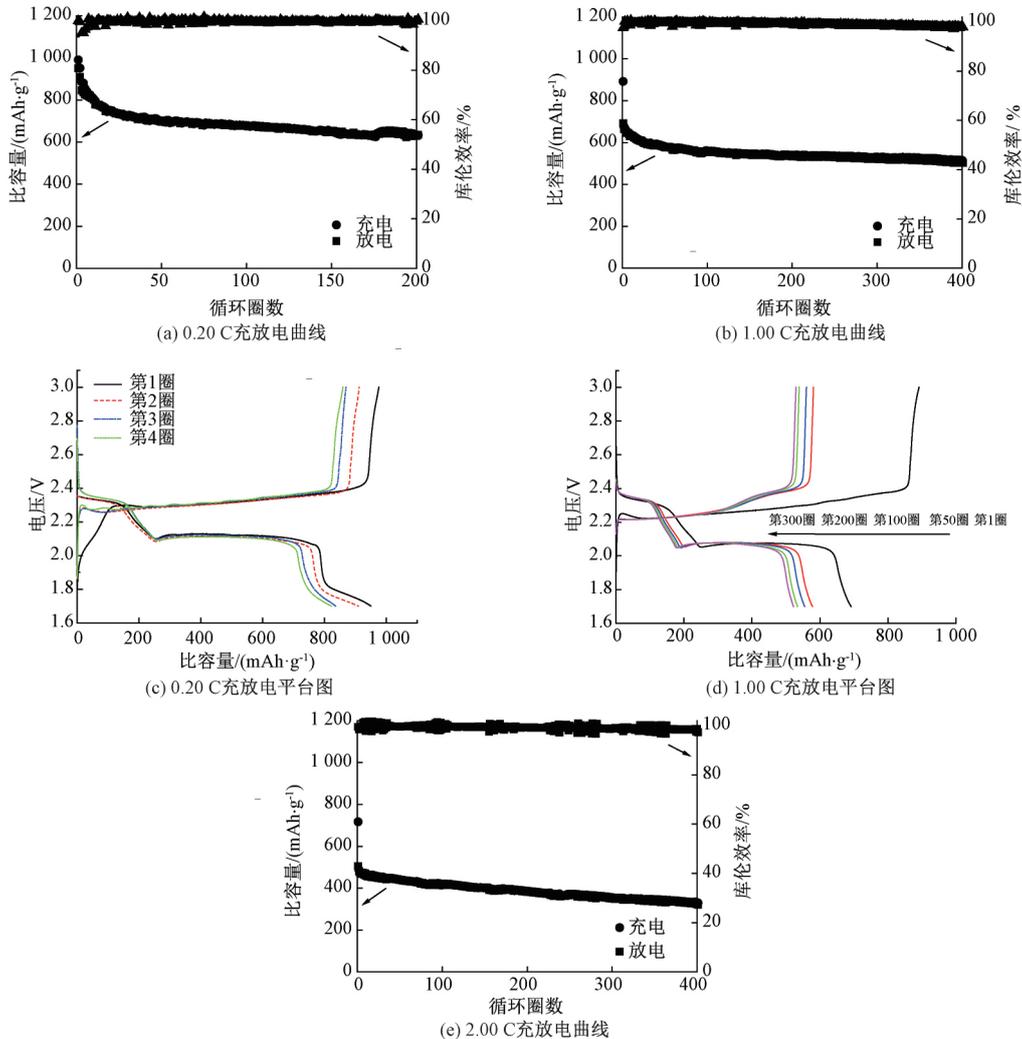


图 6 NSC/S 电极在不同电流密度下的充放电曲线及充放电平台曲线

图 7(a) 为 NSC/S 电极在不同倍率下的电化学性能, 随着电流密度的增加, NSC/S 在 0.20、0.50、1.00、2.00 C 和 3.00 C 下的可逆容量分别为 947、709、616、528 mAh/g 和 339 mAh/g, 当从 3.00 C 变回 0.20 C 时可逆容量恢复率为 95.17%, 整个过程中的库伦效率保持在 98.00% 左右。NSC/S 电极用于锂硫电池时, 碳基体中的氮掺杂增加了材料对多硫化物的吸附性能, 其孔结构提供了整个体系接受大电流密度的能力, 使得电极具有良好的循环稳定性。图 7(b) 为不同电流密度下的充电/放电平台曲线。图中所有曲线呈现出相似的形状, 且都有典

型的放电平台, 随着电流密度的增加, 相应放电平台的长度明显变短, 放电平台降低, 可能是因为 NSC 表面的活性物质溶解于电解液中导致, 电极极化随着电流密度的增加而增加, 极化现象导致活性物质利用率降低, 使得第一放电平台缩短, 进而影响第二平台, 导致最终容量降低。

不同碳材料作为锂硫电池正极硫载体时的电化学性能比较的结果如表 1 所示。由表 1 可知, 碳/硫复合电极作为锂硫电池正极时, 低电流密度下, 虽表现出较高的首圈放电比容量, 循环一定圈数后的容量衰减率均大于 0.10%^[28-29]。Xu 等^[30] 制备纳米孔

碳微球用于锂硫电池正极, 0.10 C 电流密度下初始容量为 1274 mAh/g, 50 圈循环后的容量保持率为 60.94%, 平均圈衰减率为 0.78%。本文所制备的

NSC/S 复合电极有高导电性, 在长循环后仍保持较高的容量和优异的循环稳定性, 有优异的长循环性能。

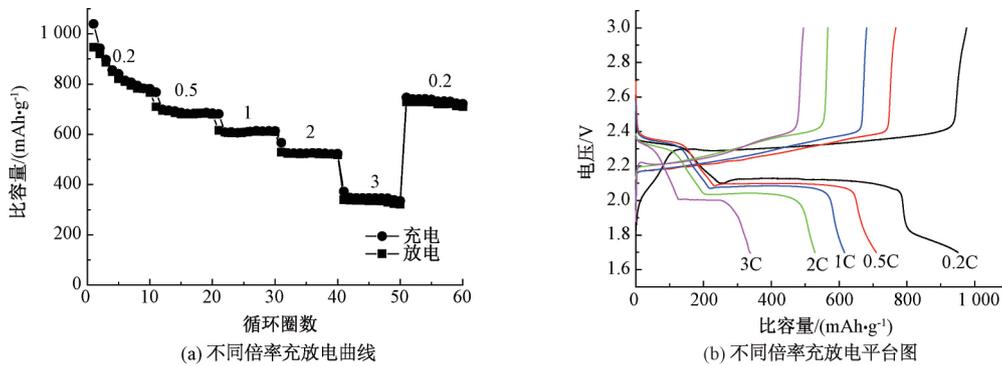


图 7 NSC/S 不同倍率充放电曲线及不同倍率充放电平台图

表 1 S/C 电极的电化学性能比较

电极材料	应用	容量(电流密度)/(mAh·g ⁻¹)	容量衰减速率(循环圈数)	文献来源
HYS/S	硫正极	1002(0.20 C)	0.17%(200 th)	[28]
NPCM/S	硫正极	830(1.00 C)	0.44%(50 th)	[30]
CFC/S	硫正极	927(0.05 C)	0.69%(50 th)	[29]
S@CB/VGCF	硫正极	1112(0.20 C)	0.24%(200 th)	[31]
NSC/S	硫正极	691(1.00 C)	0.068%(400 th)	本文

表 2 阻抗拟合等效电路参数

电极材料	界面电阻/ Ω	电荷转移电阻/ Ω	Warburg 阻抗/ Ω	CPE/T
NSC/S	1.49	33.06	0.74	4.3412×10^{-5}
NSC/S ^{500th}	2.33	16.73	0.23	3.7072×10^{-6}

电化学交流阻抗测试用以研究 NSC/S 电极中的电荷转移和锂离子扩散情况如图 8 所示。图 8 表明, NSC/S 组装的电池在循环前和循环 400 圈(1 C)之后的交流阻抗图, 整体图形符合奈奎斯特图的特征, 主要由高频区的半圆弧和低频区的直线两部分组成^[32]; X 轴的截距对应电极/电解液的界面阻抗(R_s), 高频区的半圆直径代表电荷转移电阻(R_{ct}), 低频区的斜率为 Warburg 阻抗(Z_w), 主要与正极中的 Li^+ 扩散有关; 等效电路拟和电阻值如表 2 所示。NSC/S 循环前的电荷转移电阻为 33.06 Ω , 循环 400 圈后 R_{ct} 降低至 16.73 Ω , 这主要归功于碳材料的高导电性和纳米球内部多孔结构, 长循环过程中, 电解液逐渐渗透, 多孔结构为整个体系提供了三维的导电网络, 缩短了离子传输路径^[33], 提升了电池整体导电率。

2.3 制备过程及原理分析

图 9 为 NSC/S 复合材料的制备示意图, 以盐酸多巴胺为原料, TMB 为制孔剂, 聚醚 F127 为软模板, 氨水为引发剂, 室温条件下, 在水油液相界面处形成直径约 200 nm 的 PDA 纳米颗粒, 以所制备 PDA 为碳前驱体, 碳化过程中转变为具有丰富氮元素的多孔 PDA 碳纳米球(NSC)。采用熔融法负载活性物质—硫(图中黄色小球), 得到 NSC/S 复合材料。在锂化过程中 NSC 中丰富的氮元素对多硫化物(图中绿色小球)有良好的固定作用, 可以将大部分的活性物质限制在 NSC 孔洞内部或纳米球外表面。从而减少活性物质的损失, 增加电池的整体性能。

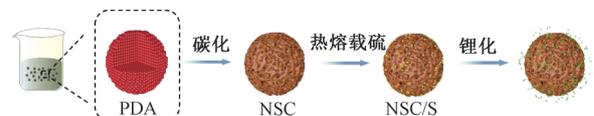


图 9 NSC/S 复合材料的制备示意图

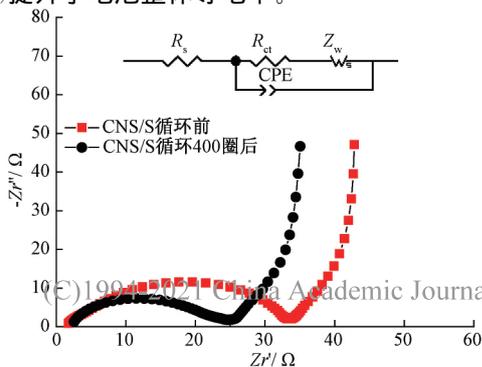


图 8 NSC/S 循环前后阻抗图

3 结论

本文以盐酸多巴胺原料, TMB 为制孔剂, 在油液两相界面自组装合成直径在 200 nm 左右的 PDA 纳米粒子, 经碳化后得到 N 掺杂 NSC 多孔碳材料。利用熔融法获得载硫量为 62.96% 的 NSC/S 复合材料, 将其用于锂硫电池正极, 对 NSC 的形貌结构和 NSC/S 电化学性能进行表征得出以下结论:

a) 利用自组装的 PDA 纳米颗粒经碳化后得到

的 NSC 的直径在 200 nm 左右,分布均匀,具有大量微孔结构;

b) NSC/S 电极用于锂硫电池时表现出优异的电化学性能。0.20 C 时,首圈充放电比容量为 950 mAh/g,200 圈后放电比容量为 630 mAh/g,1.00 C 电流密度下,其首圈放电比容量为 691 mAh/g,循环 400 圈后容量保持率为 72.79%,平均每圈衰减率为 0.07%,表现出了良好的导电性的和长循环稳定性。

参考文献:

- [1] Chen M, Zhou S, Zeng G M, et al. Putting carbon nanomaterials on the carbon cycle map[J]. *Nano Today*, 2018, 20: 7-9.
- [2] Zhou K L, Li Y W. Carbon finance and carbon market in China: Progress and challenges[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 214: 536-549.
- [3] Mi L W, Xiao W D, Cui S Z, et al. An N-doped three dimensional flexible carbon/sulfur cathode for lithium sulfur battery design [J]. *Dalton transactions (Cambridge, England)*, 2016, 45(8): 3305-3309.
- [4] Borchardt L, Althues H, Kaskel S. Carbon nanocomposites for lithium-sulfur batteries [J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 4: 64-71.
- [5] He Y B, Chang Z, Wu S C, et al. Effective strategies for long-cycle life lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6155-6182.
- [6] Bosubabu D, Sivaraj J, Gurunathan P, et al. Hollow Co_3O_4 microspheres grafted with nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient sulfur host for high performing lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16810-16818.
- [7] Pan H, Cheng Z, He P, et al. A review of solid-state lithium-sulfur battery: ion transport and polysulfide chemistry[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(10): 11942-11961.
- [8] Sevilla M, Carro-Rodriguez J, Diez N, et al. Straightforward synthesis of sulfur/N,S-codoped carbon cathodes for Lithium-Sulfur batteries [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 4866.
- [9] Ye H L, Sun J G, Zhang S L, et al. Enhanced polysulfide conversion catalysis in lithium-sulfur batteries with surface cleaning electrolyte additives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128284.
- [10] Lee S Y, Choi Y, Kim J K, et al. Biomass-garlic-peel-derived porous carbon framework as a sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 94: 272-281.
- [11] Sun Z P, Fang L J, Cai J J. A hierarchical composites constructed by ZIF-8 derived carbon core and Mn_3O_4 /N-doped carbon shell as efficient polysulfide entrapment host for Li-S batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 158461.
- [12] Xin S S, Li J, Cui H T, et al. Self-templating synthesis of prismatic-like N-doped carbon tubes embedded with Fe_3O_4 as a high-efficiency polysulfide-anchoring-conversion mediator for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128153.
- [13] 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, 35(5): 551-559.
- [14] Li S Q, Fan Z Y. Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: a review [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 107-127.
- [15] Yu Z S, Liu M L, Guo D Y, et al. Radially inwardly aligned hierarchical porous carbon for ultra-long-life lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(16): 6468-6473.
- [16] 马丹阳,蔡周阳,徐彦,等. 碳纳米管-介孔碳/硫复合材料的制备及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 492-498.
- [17] Bai S L, Sun C Z, Yan H, et al. Healable, transparent, room-temperature electronic sensors based on carbon nanotube network-coated polyelectrolyte multilayers [J]. *Small*, 2015, 11(43): 5807-5813.
- [18] Ma J J, Yang L, Yang X X, et al. Bagasse as a carbon structure with high sulfur content for lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(54): 32345-32349.
- [19] Jia Y, Zhao Y S, Yang X X, et al. Sulfur encapsulated in nitrogen-doped graphene aerogel as a cathode material for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(10): 7642-7652.
- [20] Wang Y Q, Zhao Y S, Yang X X, et al. Graphene nanosheet @ spherical ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposites as cathode material for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(56): 32654-32663.
- [21] Sequeira C A C. Carbon anode in carbon history[J]. *Molecules*, 2020, 25(21): 4996.
- [22] Walle M D, Liu Y N. Confine sulfur in double-hollow carbon sphere integrated with carbon nanotubes for

- advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2021, 10(1): 1-8.
- [23] Guo J, Xu Y, Wang C. Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4288-4294.
- [24] Balgis R, Ogi T, Arif A F, et al. Morphology control of hierarchical porous carbon particles from phenolic resin and polystyrene latex template via aerosol process [J]. *Carbon*, 2015, 84: 281-289.
- [25] Ding X, Jin J L, Huang X B, et al. An in situ template for the synthesis of tunable hollow carbon particles for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(14): 16088-16094.
- [26] Mezzavilla S, Baldizzone C, Mayrhofer K J J, et al. General method for the synthesis of hollow mesoporous carbon spheres with tunable textural properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23): 12914-12922.
- [27] Li Y, Tan H, Salunkhe R R, et al. Hollow carbon nanospheres using an asymmetric triblock copolymer structure directing agent [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2016, 53(1): 236-239.
- [28] Li Y J, Cai Y R, Cai Z Y, et al. Sulfur-infiltrated yeast-derived nitrogen-rich porous carbon microspheres @ reduced graphene cathode for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 317-325.
- [29] 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 (Cambridge, England)*, 2014, 50(87): 13231-13234.
- [30] Xu S T, Zhang Z F, Li J P, et al. Nanoporous carbon microspheres as matrix of sulfur to prepare sulfur/carbon cathode material for lithium-sulfur battery [J]. *Ionics*, 2018, 24(9): 2509-2521.
- [31] Zhang X Q, Xie D, Wang D H, et al. Carbon fiber-incorporated sulfur/carbon ternary cathode for lithium-sulfur batteries with enhanced performance [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21(4): 1203-1210.
- [32] Long T, Meng F C, Xu B, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes intertwined with porous carbon with enhanced cathode performance in lithium - sulfur batteries [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(8): 3926-3933.
- [33] Ye Z Q, Jiang Y, Qian J, et al. Exceptional adsorption and catalysis effects of hollow polyhedra/carbon nanotube confined CoP nanoparticles superstructures for enhanced lithium-sulfur batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103965.

(责任编辑:唐志荣)