

DOI: 10.13234/j.issn.2095-2805.2018.6.179

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

# 高性能锂硫电池正极复合材料研究现状

秦海超<sup>1</sup>, 燕映霖<sup>1</sup>, 杨 蓉<sup>2</sup>, 李巧乐<sup>1</sup>, 王 岩<sup>1</sup>, 陈利萍<sup>1</sup>  
(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048; 2. 西安理工大学理学院  
化学电源研究所, 西安 710048)

**摘要:** 锂硫电池具有理论比容量高(1 675 mA·h/g)、硫资源丰富、环境友好无毒和价格低廉等优点, 是下一代二次电池的研究重点。单质硫作为锂硫电池正极材料时, 其导电性差、中间产物溶解及放电过程体积膨胀导致的电化学性能衰减, 严重制约着锂硫电池的商品化。对单质硫进行复合是目前主要的改性方法和研究热点。综述了吸附型、包覆型和多元复合型等多种硫基正极复合材料的研究现状, 分析了复合材料微观结构对其电化学性能的影响, 并展望了硫基正极复合材料及锂硫电池的发展前景。

**关键词:** 锂硫电池; 正极材料; 复合材料; 微观结构

## Research Status of Cathode Composite Materials for High-performance Lithium-sulfur Batteries

QIN Haichao<sup>1</sup>, YAN Yinglin<sup>1</sup>, YANG Rong<sup>2</sup>, LI Qiaole<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, CHEN Liping<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Institute of Chemical Power Sources, School of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Lithium-sulfur(Li-S) batteries have many advantages, such as higher theoretical capacity(1 675 mAh/g), abundant sources of S, environmental friendliness and nontoxicity, as well as low cost. Therefore, they have become a research focus of rechargeable battery in the next generation. When elemental sulfur is used as cathode material for Li-S batteries, it has several disadvantages, including poor electrical conductivity, dissolution of mid-product, and deterioration of electrochemical performance due to volume expansion during discharging, which seriously restrict the commercialization of Li-S batteries. At present, sulfur-based composite is one of the main modification methods and a hot research spot. In this paper, the research status of sulfur-based cathode composite materials was reviewed, including types of adsorption, coating, and multi-component; the effect of composite microstructure on the electrochemical performance was analyzed; moreover, the development outlook of the sulfur-based cathode composite materials and Li-S batteries was provided.

**Keywords:** lithium-sulfur battery; cathode material; composite material; microstructure

化石能源的日益枯竭, 催动新能源与可再生能源的快速发展<sup>[1]</sup>, 二次电池作为新能源领域中的绿色可循环型储能装置备受关注。二次电池是利用化学能与电能之间相互转换的原理, 成功地将热力学

第二定律的卡诺循环限制避开, 实现了高效能量转换, 成为新能源领域研究热点<sup>[2-3]</sup>。目前采用过渡金属氧化物为正极材料的商用锂离子电池实际容量已接近理论极限, 难以继续提升, 而过渡金属资源稀缺, 价格高昂, 且具有一定生物毒性, 难以满足当代社会及市场对二次电池高容量、低成本和绿色环保的要求<sup>[4-5]</sup>。近年来, 采用单质硫为正极、金属锂为负极的锂硫电池, 具有突出的理论能量密度(2 600 W·h/kg)和理论比容量(1 675 mA·h/g), 约为目前商用锂离子电池理论比能量(<300 W·h/kg)的近 10 倍<sup>[6,7]</sup>。

收稿日期: 2016-09-28; 修回日期: 2018-07-06

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350); 陕西省教育厅自然科学专项资助项目(15JK1536, 15JK15 38)  
Project Supported by the International Science and Technology Cooperation Program of China(2015DFR50350); Scientific Research Program of Shaanxi Provincial Education Department(15JK1536, 15JK1538)

而且单质硫具有价格低廉、无毒性、对环境友好等优点,是极具前景的新型二次电池。与此同时,在锂硫电池中仍存在着很多亟待解决的问题:①硫单质及其放电产物近乎绝缘,使其有效利用率较低<sup>[8]</sup>;②充放电中间产物多硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}_n, 1 \leq n \leq 8$ )易溶于电解液中造成容量衰减较快,循环性能差<sup>[9]</sup>;③聚硫离子深层扩散到负极与金属锂发生反应后,又会扩散回到正极与硫发生反应,周而复始产生“穿梭效应”<sup>[10]</sup>,不仅会使负极表面形成锂枝晶,或脱落导致容量损失,或刺穿隔膜引发安全事故,还会使不导电的硫化锂沉积在负极表面,使得深层次放电变得极为困难,所以电极的循环稳定性变差。近年来,研究人员为解决上述问题提出了多种方案,其中采用良导电材料对单质硫正极进行复合改性是主要研究方向之一。目前,对单质硫正极材料的复合类型主要有:①采用多孔材料与硫单质进行复合吸附型正极复合材料;②利用导电聚合物或纳米颗粒对单质硫进行包覆形成包覆型正极复合材料;③结合吸附型和包覆型正极复合材料的优点对硫单质同时进行多元改性的正极复合材料。以上 3 种类型的正极复合材料在优化锂硫电池电化学性能方面都具有优秀的表现,是目前硫基正极复合材料的研究热点。

## 1 吸附型正极复合材料

锂硫电池中吸附性材料主要是指利用材料自身存在的不同尺寸空间结构来吸附限制多硫离子的流失<sup>[11]</sup>。目前主要是采用机械球磨法或热处理溶化法以及化学沉积法将硫嵌入进具有吸附性的材料表面或其孔道中,利用材料自身的多孔性和较大的比表面积对锂硫电池的充放电中间产物进行吸附,从而限制多硫化物,提高电极的循环性能和比容量。锂硫电池应用中主要有硫-多孔碳复合材料,硫-碳纳米管或碳纤维复合材料等。

### 1.1 硫-多孔碳复合材料

多孔碳材料具有比表面积大、导电率高、孔径小等优点,因此多孔碳材料是改善硫单质的利用率、阻

止多硫化物向电解液中扩散的理想材料之一<sup>[12]</sup>。多孔碳复合单质硫正极复合材料具有以下优点:①由于孔隙的存在,可以容纳和储存更多的单质硫和电解液;②充放电反应基本发生在多孔碳材料的孔隙内,多硫离子被限制在孔隙内;③碳材料的内壁和活性物质直接接触,能提高电子的传输速率。Wang 等<sup>[13]</sup>将单质硫和介孔碳混合物热处理后,制得 S/C 复合正极,复合正极的首次放电比容量为  $1\ 280\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,经过 40 次循环后约为  $550\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,硫单质直接和介孔碳内壁接触,可以有效提高载流量和电子传输速率,生成的多硫离子被限制在空腔内部,有效提高了活性物质利用率;2013 年, Kai 等<sup>[14]</sup>采用酚醛树脂和原硅酸四乙酯也制备出了多孔碳球,孔径分布在  $1\sim 25\ \text{nm}$  之间,比表面积达到  $1\ 520\ \text{m}^2/\text{g}$ ,载硫量为 50.2%,在 0.1 C 放电倍率下,50 次循环后比容量为  $1\ 130\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,放电倍率增加至 0.5 C,50 次循环后放电比容量降为  $784\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,因此认为由于多孔碳的立体结构和不同孔径的存在,限制了多硫离子的穿梭,同时提高了硫的负载率,缓解了体积膨胀。

### 1.2 硫-碳纳米管复合材料

碳纳米管具有一维的中空管状结构且具有很大的比表面,具有良好的导电性能<sup>[15]</sup>,可以负载上较多的硫,同时提供一个良好的导电网络。对于锂硫电池正极复合材料来说,碳纳米管是其增强改性的首选材料,研究发现<sup>[16]</sup>,锂硫电池引入碳纳米管改性后的正极复合材料其导电性显著提高,同时利用碳纳米管做出的不同结构对限制多硫离子的流失也起到明显的作用。Han 等<sup>[17]</sup>课题组利用化学气相沉积法合成了多壁碳纳米管-硫的复合材料,是较早将多壁碳纳米管 MWCNT(multiwalled carbon nanotube)引入单质硫的改性工作中;Qiu 等<sup>[18]</sup>将硫溶覆在碳纳米管的内壁,则电子迁移速率明显提高,充放电产生的多硫离子被限制在内部孔隙,从而提高了活性物质硫的利用率,同时循环寿命得到显著提高;为了提高覆硫的均匀性,Geng 等<sup>[19]</sup>采用沉淀法制得到了多壁碳纳米管-硫复合材料,硫通过沉积过程均匀地分布在多壁碳纳米管上。相对于利

用球磨法得到的多壁碳纳米-硫复合材料来说,利用沉积法制得的复合材料的电化学性能明显提高,通过在 0.05 C 倍率下充放电测试,其首次放电比容量达到了 1 130 mA·h/g,50 次循环后,比容量保持在 800 mA·h/g,这是因为多壁碳纳米管具有比表面积高和长程导电性好的缘故。

## 2 包覆型正极复合材料

研究表明<sup>[20]</sup>,采用导电材料将单质硫进行包覆,形成具有核壳结构的复合正极材料,能够有效限制多硫离子的流失以及缓解充放电造成的体积膨胀等问题。能够对单质硫进行包覆的导电材料有导电聚合物<sup>[21]</sup>或氧化物<sup>[22]</sup>,或易于形成核壳结构的石墨烯材料<sup>[23]</sup>等。根据导电材料的类型分别描述如下。

### 2.1 硫-导电聚合物复合材料

导电聚合物如聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等<sup>[24]</sup>,主链上含有交替排列的单键和双键,形成了连续共轭  $\pi$  体系,使其具有良好的导电性。设计具有合理结构的导电聚合物,将单质硫与其侧链键合吸附,从而形成导电聚合物-硫正极材料。聚吡咯是典型的导电聚合物,通过不同的方法可以得到不同形貌比如:树枝状、网状、管状等的聚吡咯。2006 年,Sun 等<sup>[25]</sup>采用热处理熔融法制备了一种网状聚吡咯纳米线(PPy)-硫正极材料,PPy 和硫之间没有化学键的形成,硫分散在 PPy 骨架及内表面上,形成了硫包覆聚吡咯纳米线正极材料。与传统的炭黑材料相比,采用聚吡咯纳米线能够有效地提高复合材料的硫含量以及导电性等性能,PPy-S 复合材料电极在 0.1 C 放电倍率下首次比容量可达 1 222 mA·h/g,20 次循环后保持在 570 mA·h/g。2012 年,Zhang 课题组<sup>[26]</sup>采用常规球磨法,在没有热处理的条件下制得了纳米结构的硫-聚吡咯复合材料,通过充放电测试发现,首次放电比容量为 1 320 mA·h/g,经 25 次循环后容量降为 600 mA·h/g,40 次循环后容量仍保持在 500 mA·h/g,这是由于聚吡咯的导电性好和表面积大,同时聚吡咯能缓解电池在充放电过程中的体积变化,因此显著提高了复合材料中硫的利

用率和循环性能。

### 2.2 硫-石墨烯复合材料

石墨烯<sup>[27]</sup>的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环,是最理想的二维纳米材料。理想的石墨烯结构是平面六边形点阵,每个碳原子均为  $sp^2$  杂化,并贡献剩余的 1 个 p 轨道上的电子形成大  $\pi$  键, $\pi$  电子可以自由移动,赋予石墨烯良好的导电性。另外,石墨烯本身具有高的强度和柔韧性,可以形成不同形状;其片层之间甚至可以相互交叠、缠绕,构成丰富的孔道结构,因此更好地缓冲电极体积变化。Wang 等<sup>[28-29]</sup>用石墨烯包裹纳米硫得到了石墨烯-硫复合材料,在 0.2 C 放电倍率下,初始放电比容量约为 750 mA·h/g,10 次循环后,放电比容量稳定在 600 mA·h/g,100 次循环后,放电比容量仅降低了 13%;由于石墨烯的高电子电导率为硫活性物提供快速交换电子的导电网络,有利于缩短离子在其中的扩散路径、促进电荷的传输与转移,所以改善了电池的循环性能。Xu 等<sup>[30]</sup>采用  $COCl_2$  辅助还原的方法得到了三维的还原石墨烯薄层,通过热复合的方法与负载硫,经热重分析测试发现覆硫量达到 73%,在 0.1 C 放电倍率下,100 次循环后该材料可逆容量仍在 700 mA·h/g 以上,由于 3D 石墨烯的空间结构可以给电子传输提供更多的路径,因此复合材料导电性大大提高;同时该结构可以保持空间的稳定性,缓和体积变化的影响,在相同条件下与还原氧化石墨烯-硫材料相比,电化学性能显著提高。

### 2.3 硫-金属氧化物复合正极材料

金属氧化物<sup>[31]</sup>具有导电性强、比表面积大等特点,因此被引进锂硫电池正极材料改性中。由于纳米金属氧化物的存在增大了材料的比表面积,增加了电子的传输通道。纳米金属氧化物层还可以降低电极与电解液的反应活性使电解液对活性物质有更好的浸润效果,进而阻止活性物质在电解液中的溶解,限制多硫离子的穿梭效应,有效缓解反应过程中的体积变化等问题,从而提高电池的循环稳定性。Zheng 等<sup>[32]</sup>采用固相反应法制取纳米氧化镧,并应用在锂硫电池正极材料中制得硫-纳米氧化镧

复合材料,在复合材料中,纳米氧化镧由于高的比表面积从而使电子传输路径增多、导电性增强,也使正极孔隙率增加,促进了电解液与电极的接触,同时催化了锂硫氧化还原反应的速率。此外,氧化镧具有强的吸附能力,对于多硫离子及活性物质的流失具有明显的改善作用,通过充放电循环测试,氧化镧复合电极首次放电的比能量达  $800 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,而经过 80 次循环后,其比容量仍保持在  $450 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Seh 课题组<sup>[33]</sup>针对锂硫电池中充放电导致的体积膨胀问题,制备出了一种 S-TiO<sub>2</sub> 核壳结构,硫作为内核被二氧化钛外壳包裹着,外壳带有直径约 3 nm 的小孔,这些小孔可以限制多硫化锂的穿梭流失以及到锂负极的钝化问题,TiO<sub>2</sub> 表面的基团和表面羟基对聚 S 阴离子有吸附作用,同时 S 内核和 TiO<sub>2</sub> 外壳之间存在一定的空隙,可以防止硫原子理化过程中的体积膨胀问题,从而提高了电池的比容量和循环稳定性。在 0.5 C 放电倍率下,首次放电比容  $1\ 030 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,经过 1 000 次循环后,库仑效率依然保持在 98.4%,循环损失率极低。

### 3 多元复合型正极材料

多元复合型正极材料<sup>[34]</sup>是指在吸附型或者包覆型正极材料上进一步的改性材料,即结合吸附型和包覆型正极材料的特点,对硫及其充放电中间产物多硫化锂进行吸附和包覆,如采用氧化物包碳-硫复合材料制备成氧化物-硫-多孔碳复合型正极材料<sup>[35]</sup>,以及采用高性能高比表面导电材料石墨烯进行修饰正极材料,形成石墨烯-碳-硫复合型正极材料等<sup>[36]</sup>。

#### 3.1 氧化物-硫-多孔碳复合型正极材料

由前述多孔碳-硫复合正极材料的特点可知,多孔碳的存在虽然限制了多硫离子的穿梭,提高了活性物质的利用率,但是电池的首次放电容量还不是很,同时部分多硫离子依然可以来回迁移等,因此结合氧化物和多孔碳的特点,制备出了氧化物包覆多孔碳-硫的核壳结构多元复合正极材料。2012 年,Nazar 课题组<sup>[37]</sup>采用热处理熔融法制备了

有序双介孔碳微球-硫正极材料,硫负载量达到了 70%,电化学性能也比较好。为了进一步提高电化学性能,该课题组尝试引入氧化物对先前材料进行改性,将 SiO<sub>x</sub> 包覆在双介孔碳微球-硫(S-BMC/S)的表面,得到 S-BMC/S-70-Si 正极复合正极材料。将该材料用在了锂硫电池中,通过对比包覆前后的材料进行充放电测试发现,在 1 C 倍率下,循环 100 次后,S-BMC/S-70 和 S-BMC/S-70-Si 正极材料的比容量分别为  $700 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $820 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,由于内部有序的多孔碳不仅能够吸附可溶性的充放电中间产物,而且可以提高核壳结构的稳定性,适应硫的体积膨胀,维持复合材料的微观形貌;外部氧化物孔径进一步减小,与多孔碳的孔径形成多级多孔依次来限制不同粒径多硫离子的扩散和迁移等。在内部吸附和外部包覆的共同作用下,电池的电化学综合性能得到了很大的提升。

#### 3.2 石墨烯-硫-碳复合型正极材料

石墨烯作为一种新型的碳材料,其比表面积大,电导率高,强度和韧性高,并且可以形成不同的结构,因此,可将石墨烯引进锂硫正极复合材料中做进一步的改性,利用不同材料之间的优异性能,使材料之间的协同作用发挥出来。Liu 等<sup>[38]</sup>利用模板法得到多孔碳后,利用热熔法将硫熔融进入其孔隙中,然后在静电作用和表面张力的协同作用下将石墨烯片层覆盖到其表面,形成石墨烯包覆多孔碳-硫正极复合材料。多孔碳作为硫的载体,可以增加载流量,也可以限制多硫离子的溶解,而石墨烯作为基体,提高了电子的有效接触和传输路径,同时作为阻挡层再一次限制了多硫离子的穿梭效应,缓解了体积膨胀等问题,因此正极材料的综合电化学性能得到改善。通过电化学测试,该材料在 1C 的高倍率下,可逆容量为  $760 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,经过 400 次循环充放电后,依然有较高的容量,每次衰减只有 0.12%。Chen 等<sup>[39]</sup>分析认为,氧化石墨烯由于羟基等官能团的存在,导致片层间有比较大的距离,而在还原到石墨烯的时候由于官能团的去除,片层间的斥力减小而发生团聚,在此步可将复合材料引入石墨烯片层之间,并基于此想法将硫和多壁碳纳米管

复合的核壳结构嵌入到石墨烯片层之间,合成一种三维的层状复合材料,经热重分析发现硫含量达到了70%。通过电化学测试,在0.2 C放电倍率下初始容量为1 400 mA·h/g,100次循环后,可逆容量为850 mA·h/g。

## 4 其他类型正极材料

目前对锂硫电池的研究大部分集中在正极材料的研究上,将各种导电材料与硫复合以此来提高硫的电化学活性,同时减少多硫化物的溶解。然而,充放电过程中的体积变化也是锂硫电池中需要解决的关键问题,这个问题可以导致包覆层结构失效甚至电池破裂等问题,从而影响电池的使用寿命,因此近几年有研究者将注意力转移到了体积膨胀问题。Guo等<sup>[40]</sup>提出采用多孔芳香骨架材料(PAF)作为基体,由于PAF比表面积约高达2 000 m<sup>2</sup>/g,孔径为1.6 nm,有很好的空间结构特性且强度高,所以可以做硫正极的骨架材料。155℃下将硫填充进孔隙中,得到PAF/S复合热材料,在放电倍率为0.05 C时,经过50次循环后,比容量为690 mA·h/g,容量保持率83%。

## 5 结论与展望

通过近十年对锂硫电池正极材料的不懈研究,在比容量和循环稳定性上取得了一定的进步,然而在改善硫单质正极材料时既要提高导电率,减少活性物质损失以保持循环稳定性,又要考虑尽量提高硫的负载率以保证高的能量密度,因而硫正极材料的设计与改性依然是未来研究的重点,主要目标包括。

(1)高载硫量和高电导率;

(2)结构稳定,既能限制多硫离子的流失又能保证不失效;

(3)电极对电解液兼容性好;

(4)高比容量和高循环稳定性;

(5)材料制备容易和成本低。

与此同时,近年来国内外学者对锂硫电池的认

识不断加深,从锂硫电池的正极材料改性、黏结剂选择、电解液复配和负极表面处理4个方面进行了全面的研究,但是与产业化的目标仍有一定的距离,存在的主要挑战有:

(1)锂硫电池的氧化还原反应过程极其复杂,以目前的研究手段和方法,尚存在大量的科学问题有待研究者进一步探索;

(2)研究不同类型电解质与电极材料的作用机制并开发适用于锂硫电池的电解质材料仍需要更深入的探究;

(3)锂负极的稳定性与安全隐患也是急需改良的主要问题。

因此,锂硫电池的商品化面临着各个主要部件共同突破和相互匹配,是一个系统性工程问题,仍需进行大量的研究工作。

### 参考文献:

- [1] Cheng Fangyi, Liang Jing, Tao Zhanliang, et al. Functional materials for rechargeable batteries[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(15): 1695-1715.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [4] Liang Chengdu, Dudney N J, Howe J Y. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4724-4730.
- [5] Wu Feng, Chen Junzheng, Li Li, et al. Improvement of rate and cycle performance by rapid polyaniline coating of a MWCNT/sulfur cathode[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(49): 24411-24417.
- [6] Yang Yuan, Yu Guihua, Judy J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(11): 9187-9193.
- [7] Ji Xiulei, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(6): 500-506.
- [8] He Xiangming, Pu Weihua, Ren Jianguo, et al. Charge/discharge characteristics of sulfur composite electrode at

- different temperature and current density in rechargeable lithium batteries[J]. *Ionics*, 2008, 14(4): 335-337.
- [9] Yamin H, Peled E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium-sulfur cell[J]. *Journal of Power Sources*, 1983, 9(3): 281-287.
- [10] 艾新平, 曹余良, 杨汉西. 锂-硫二次电池界面反应的特殊性与对策分析[J]. *电化学*, 2012, 18(3): 225-228.
- Ai Xinpings, Cao Yuliang, Yang Hanxi. The particularity of lithium secondary battery-sulfur interface reaction and countermeasure Analysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(3): 225-228(in Chinese).
- [11] Xiao Lifeng, Cao Yuliang, Engelhard M H, et al. A soft approach to encapsulate sulfur: polyaniline nanotubes for lithium-sulfur batteries with long cycle life[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1176-1181.
- [12] Du XueLi, You Ya, Yan Yang, et al. Conductive carbon network inside a sulfur-impregnated carbon sponge: a bioinspired high-performance cathode for Li-S battery [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 34(8): 22261-22269.
- [13] Wang J, Chew S Y, Zhao Z W, et al. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries[J]. *Carbon*, 2008, 46(2): 229-235.
- [14] Zhang Kai, Zhao Qing, Tao Zhanliang, et al. Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of L-S batteries with high performance[J]. *Nano Research*, 2013, 6(1): 38-46.
- [15] 周庆祥, 肖军平, 汪卫东, 等. 碳纳米管应用研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25(7): 750-754.
- Zhou Qingxiang, Xiao Junping, Wang Weidong, et al. Progress of the application of carbon nanotubes[J]. *Chemical progress*, 2006, 25(7): 750-754 (in Chinese).
- [16] Xu Dawei, Xin Sen, You Ya, 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]. *ACES*, 2016, 2(7): 712-718.
- [17] Han S C, Song M S, Lee H, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(7): A889-A893.
- [18] Yuan Lixia, Yuan Huiping, Qiu Xinpings, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1141-1146.
- [19] Geng Xiuyu, Rao Mumin, Li Xiaoping, et al. Highly dispersed sulfur in multi-walled carbon nanotubes for lithium/sulfur battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(4): 987-992.
- [20] Liang Xiao, Nazar L F. In-situ reactive assembly of scalable core-shell sulfur-MnO<sub>2</sub> composite cathodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4192-4198.
- [21] Yang Yuan, Yu Guihua, Cha J J. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9187-9193.
- [22] Xiao Lifeng, Cao Yuliang, Xiao Jie, et al. A soft approach to encapsulate sulfur: polyaniline nanotubes for lithium-sulfur batteries with long cycle life[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1176-1181.
- [23] Zhang Chaofeng, Wu Haobin, Yuan Changzhou. Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(38): 9592-9595.
- [24] 侯春平, 马勇, 董祥芝, 等. 导电聚合物在正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 上的应用及进展[J]. *功能材料*, 2016, 47(8): 8050-8057.
- Hou Chunping, Ma Yong, Dong Xiangzhi, et al. The application and progress of the conducting polymers in LiFePO<sub>4</sub> cathode material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(8): 08050-08057(in Chinese).
- [25] Zhang Yongguang, Bakenov Z, Zhao Yan, et al. One-step synthesis of branched sulfur/polypyrrole nanocomposite cathode for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208(2): 1-8.
- [26] 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.
- [27] Zhou Lan, Zong Yun, Liu Zhaolin, et al. A polydopamine coating ultralight graphene matrix as a highly effective polysulfide absorbent for high-energy Li-S batteries [J]. *Renewable Energy*, 2016, 96(10): 333-340.
- [28] Wang Hailiang, Yang Yuan, Liang Yongye, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-

- sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2011(11): 2644-2647.
- [29] Zhou Guangmin, Yin Lichang, Wang Dawei, et al. Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high-performance lithium sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2013(7): 5367-5375.
- [30] Xu Chunmei, Wu Yishan, Zhao Xuyang, et al. Sulfur/three-dimensional graphene composite for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 22-25.
- [31] Su Heng, Jaffer S, Yu Haijun. Transition metal oxides for sodium-ion batteries review article[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 5(10): 116-131.
- [32] Zheng W, Hu X G, Zhang C F. Electrochemical properties of rechargeable lithium batteries with sulfur-containing composite cathode materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(7): A364-A367.
- [33] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231(2): 153-162.
- [34] Peng Peng, Jiang Fangming. Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: a numerical study original research article[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 103(11): 1008-1016.
- [35] Yang Yuan, Yu Guihua, Cha J J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 9187-9193.
- [36] Yang Xi, Zhang Long, Zhang Fan, et al. Sulfur-infiltrated graphene-based layered porous carbon cathodes for high-performance Lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5208-5215.
- [37] Yu Mingpeng, Yuan Wenjing, Li Chun, et al. Performance enhancement of a graphene-sulfur composite as a lithium-sulfur battery electrode by coating with an ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film via atomic layer deposition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(20): 7360-7366.
- [38] Liu Shuangke, Xie Kai, Li Yujie, et al. Graphene oxide wrapped hierarchical porous carbon-sulfur composite cathode with enhanced cycling and rate performance for lithium sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(8): 5516-5522.
- [39] Chen Renjie, Zhao Teng, Lu Jun, et al. Graphene-based three-dimensional hierarchical sandwich-type architecture for high-performance Li-S batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(10): 4642-4649.
- [40] Guo Bingkun, Ben Teng, Bi Zhonghe, et al. Highly dispersed sulfur in a porous aromatic framework as a cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(43): 4905-4907.



秦海超

## 作者简介:

秦海超(1989-),男,硕士研究生,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:54184422@qq.com。

燕映霖(1987-),男,通信作者,博士,讲师,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:yyl3550@xaut.edu.cn。

杨蓉(1973-),女,博士后,副教授,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:yangrong@xaut.edu.cn。

李巧乐(1991-),男,硕士研究生,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:2389712538@qq.com。

王岩(1991-),女,硕士研究生,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:512868885@qq.com。

陈利萍(1990-),女,博士研究生,研究方向:锂硫电池正极材料,E-mail:307660963@qq.com。