

# Supercritical CO<sub>2</sub> Deposition of Cathode Materials for Lithium-Sulfur Battery

Junjun Zhao<sup>1</sup>, Yun Zhu<sup>1</sup>, Liping Kong<sup>1</sup>, Chengcheng Wang<sup>1</sup>, Feilong Gong<sup>2</sup>, Xiangrong Ye<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

<sup>2</sup>School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan  
Email: 582396380@qq.com, yxr@zjnu.cn

Received: Apr. 27<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2017; published: May.16<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

On account of its surpassing theoretical specific capacity (1675 mAh/g) and energy density (2600 wh/Kg), lithium-sulfur (Li-S) battery has attracted extensive attention nowadays. However, its practical application is hindered by the electric insulativity of sulfur and Li<sub>2</sub>S as well as the well-known shuttle effect. In this work, a novel method, supercritical CO<sub>2</sub> (SCCO<sub>2</sub>) assisted precipitation, is reported to load sulfur onto commercial activated carbon (QR1500) as cathode material of Li-S battery, which exhibits improved cycling performance. SCCO<sub>2</sub> provides low viscosity, low surface tension and high diffusivity like gas as well as appreciable density and solvation power like liquid, enabling uniform dispersion of sulfur into porous QR1500 and intimate contact of sulfur with carbon. As cathode materials of Li-S battery, the resultant composite gives rise to an initial discharge capacity of 810 mAh/g at 0.5°C, which is higher than that of 139 mAh/g for its counterpart prepared by traditional melting infiltration. Furthermore, 55% of capacity was preserved after 150 cycles.

## Keywords

Supercritical CO<sub>2</sub>, Sulfur, Activated Carbon, Cathode Material, Li-S Batteries

# 活性炭载硫材料的超临界二氧化碳制备及在锂硫电池中的应用

赵俊俊<sup>1</sup>, 朱允<sup>1</sup>, 孔丽萍<sup>1</sup>, 王呈呈<sup>1</sup>, 巩飞龙<sup>2</sup>, 叶向荣<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

<sup>2</sup>郑州轻工业学院, 材料与化学工程学院, 河南 郑州

\*通讯作者。

文章引用: 赵俊俊, 朱允, 孔丽萍, 王呈呈, 巩飞龙, 叶向荣. 活性炭载硫材料的超临界二氧化碳制备及在锂硫电池中的应用[J]. 物理化学进展, 2017, 6(2): 52-59. <https://doi.org/10.12677/japc.2017.62007>

Email: 582396380@qq.com, yxr@zjnu.cn

收稿日期: 2017年4月27日; 录用日期: 2017年5月13日; 发布日期: 2017年5月16日

## 摘要

锂硫(Li-S)电池因其理论比容量和能量密度分别高达1675 mAh/g和2600 wh/Kg而备受关注, 但硫与放电最终产物 $\text{Li}_2\text{S}$ 的电子绝缘性以及“穿梭效应”使其实际应用存在较大困难。为寻求上述问题的潜在解决方案, 本工作发展了一种新颖的Li-S电池正极材料制备技术, 即通过超临界 $\text{CO}_2$ (SCCO<sub>2</sub>)辅助沉积, 将硫负载到商业活性炭(QR1500)。SCCO<sub>2</sub>近似气体的低粘度、低表面张力与高扩散性和类似液体的密度与溶剂化能力, 使得硫均匀分散在活性炭孔道结构并与碳接触充分。以所得材料为正极的锂硫电池, 展现出良好的循环性能。0.5 C倍率下循环第一圈比容量达到810 mAh/g, 循环150圈后容量保持在55%, 而用常规熔融渗透法制备的碳硫复合材料, 其首次充放电比容量为139 mAh/g。

## 关键词

超临界二氧化碳, 硫, 活性炭, 正极材料, 锂硫电池

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 前言

近年来随着电动汽车和便携式电子设备等的飞速发展, 对二次电池的能量密度、环境友好等提出了越来越高的要求。作为一种目前应用最广泛的二次电池, 锂离子电池的能量密度为 350~380 wh/Kg, 因受到理论能量密度的制约, 需寻找更高能量密度的二次电池体系。锂硫电池因而受到广泛的关注[1] [2], 锂硫电池以锂为负极, 硫为正极的二次电池, 它具有以下优点: 硫的理论比容量达到 1675 mAh/g, 理论比能量高达 2600 wh/Kg; 硫来源广泛, 成本低廉; 环境友好, 设计多样[3] [4]。然而, 作为一种理论高能量、高容量密度的二次电池, 锂硫电池还存在以下问题: 硫的导电率极低, 需寻找高导电易三维化的导电材料负载硫, 提高硫的导电性[5] [6]; 放电终产物( $\text{Li}_2\text{S}$  或  $\text{Li}_2\text{S}_2$ )的具有电子绝缘性, 沉积在导电骨架, 阻碍了硫与导电基底材料的接触性[7] [8];  $\text{S}_8$  分子( $2.07 \text{ g/cm}^3$ )与  $\text{Li}_2\text{S}$  或  $\text{Li}_2\text{S}_2$  ( $1.66 \text{ g/cm}^3$ )的密度不同, 导致正极材料的体积膨胀[9]; 充放电中间产物多硫化物溶于电解液, 在正负极之间循环穿梭引发的“穿梭效应”导致电池的循环稳定性差, 电池寿命短等问题[10]。为了解决这些问题, 目前, 主要采取的措施是提高硫在导电材料上的负载量, 并使硫尽可能均匀地负载, 提高活性材料的利用率; 同时尽可能地将中间产物多硫化物限域在导电材料的孔道内, 减少“穿梭效应”, 从而提高电池的循环稳定性。目前, 研究者在导电材料的研究主要有以下几种: 一维/多壁碳纳米管、石墨烯/氧化石墨烯、多孔碳、导电聚合物以及导电金属氧化物等[11] [12]。在负载方法上的探索主要有以下几种: 熔融渗透法[11] [12] [13]、浸渍法[14]、气相扩散沉积[15]和化学原位沉积[16]等。尽管高比表面积且孔径较小(<5 nm)的活性炭也较容易得到, 但是有效地负载硫到导电材料上仍然是一个较难解决的问题。传统的熔融浸渍法一般是将导电材料和硫球磨混合后在 155°C 或 160°C 下保持 12~24 h; 浸渍法是将过量硫的溶液和导电材料混合浸渍之后将溶剂挥发; 气相扩散沉积法是取过量的硫与导电材料在高温下扩散较长时间, 使其充分沉积; 化学

原位沉积法通常是通过化学反应得到单质硫同时逐步沉积到导电材料的孔道内或者导电材料原位包覆由反应生成的单质硫, 这些常见的负载方法都存在负载渗透过程缓慢, 熔融硫或硫蒸气的扩散能力有限, 过程复杂, 利用率低等问题。

近年来, 超临界  $\text{CO}_2$  ( $\text{SCCO}_2$ ) 负载技术在催化剂等领域研究广泛,  $\text{SCCO}_2$  类似于气体的低粘度、高扩散性、低表面张力和类似于液体的溶剂化能力可以快速到达小孔、复杂表面, 达到高均匀性和同质性, 且材料无特征倒塌或几何构型损坏; 其自身较高的压力也使其可以携带样品进入小孔[17][18]。本文报道了一种新颖的用  $\text{SCCO}_2$  一步法沉积硫到多孔活性炭基底材料中, 以  $\text{SCCO}_2$  为溶剂、以  $\text{CS}_2$  作助溶剂制备碳硫复合物。 $\text{SCCO}_2$  粘度低、高扩散性和低表面张力以及类似于液体的密度和溶剂化力可使硫高度均匀地分散到活性炭孔道内, 且达到小孔较深处。将  $\text{SCCO}_2$  辅助沉积方法制备的复合材料用作锂硫电池正极与传统的熔融渗透法制备的复合材料相比也得到了较高的循环性能。本文对两种复合材料进行了以下表征: X 射线粉末衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、热重分析(TGA)、透射电镜图分析(TEM)、77 K 下  $\text{N}_2$  吸-脱附。并将复合材料组装成扣式电池, 对比两种材料的电化学性能。

## 2. 实验过程

### 2.1. 碳硫复合材料的制备

#### 2.1.1. $\text{SCCO}_2$ 辅助制备碳硫复合材料(C-S- $\text{SCCO}_2$ )

选取一种微孔型商业活性炭(QR1500, 福建省鑫森炭业股份有限公司提供), 称取一定量的活性炭和升华硫(2:5)放入高压反应釜中, 加入 5 mL  $\text{CS}_2$ , 再向高压反应釜中泵入高压  $\text{CO}_2$ , 将密闭体系在  $120^\circ\text{C}$ , 200 MPa, 搅拌状态下保持 3 h 之后泻压, 降到室温。取出复合样品于管式炉中在  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛下保持 0.5 h。样品命名为 C-S- $\text{SCCO}_2$ 。

#### 2.1.2. 熔融渗透法制备碳硫复合材料(C-S-Melting)

取与 2.1.1 中相同的活性炭与升华硫, 称取相同的量球磨混合 3 h 后转移入密闭反应釜中, 将反应釜放入鼓风干燥箱, 将密闭体系在  $160^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  下保持 12 h。取出复合样品于管式炉中在  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛下保持 0.5 h。样品命名为 C-S-Melting。

### 2.2. 电极材料的制备及电池的组装

称取制备好的复合材料 C-S- $\text{SCCO}_2$  0.35 g, 乙炔黑 0.10 g, 聚偏氟乙烯(PVDF) 0.05 g, 于玛瑙研钵中手动研磨 2 h 将三种物质混合均匀。将混合物转移入有密封盖的 20 mL 玻璃瓶中, 放入小磁子, 滴加适量 1-甲基-2-吡咯烷酮, 用恒温磁力搅拌器搅拌 12 h。然后, 裁剪  $20\text{ cm} \times 8\text{ cm}$  大小的铝箔作集流体。将制备好的浆料用涂抹器(选取  $100\ \mu\text{m}$  厚度)均匀地涂布在集流体上。将涂好的极片于真空干燥箱中  $90^\circ\text{C}$  条件下保持 24 h。用切片器将电极片冲成直径为 14 mm 正极片, 将隔膜切为直径为 18 mm 的小圆片。在手套箱中(氧气与水含量均小于 0.1 ppm)氩气保护下, 组装扣式电池。电池组装从下到上依次为: 正极电池壳 - 正极片 - 滴加适量电解液(LiTFSI) - 隔膜 - 负极材料 - 锂片 - 泡沫镍 - 负极壳 - 用扣式电池封口机压紧。将复合材料 C-S-Melting 以相同的方法制备电极材料并组装为扣式电池。最后, 将制备好的电池在室温下静置 12 h 后进行电化学性能的测试。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 复合材料的结构和组成表征

为得到硫在 QR1500 活性炭中的分布情况及尺寸, 对两种复合材料进行了 TEM 的表征, 表征结果如

图 1 所示。从图 1(a), 图 1(b)中观察到, C-S-SCCO<sub>2</sub> 中硫被高度分散, 且能观察到的硫颗粒也十分微小(小于 5 nm)。而从图 1(c), 图 1(d)中可以观察到, C-S-Melting 中硫颗粒分散不均匀, 且存在硫颗粒大量聚集的现象, 从图 1(d)中我们观察到存在的硫颗粒尺寸大于 10 nm。因为 SCCO<sub>2</sub> 独特地高扩散性、低表面张力、低粘度以及与液体相似的溶剂化能力, 使 SCCO<sub>2</sub> 可以快速将高分散的硫纳米颗粒带入活性炭的窄小孔道, 达到高度的均匀性。而熔融渗透法中硫的渗透扩散能力有限, 导致硫团聚现象的发生。

为得到所选取的商业活性炭 QR1500、C-S-SCCO<sub>2</sub>、C-S-Melting 的比表面积和孔结构特征, 继续对三种材料进行了 77 K 下 N<sub>2</sub> 吸-脱附表征, 表征结果如图 2 和表 1 所示。从图 2 中的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线可以观察到 QR1500 中有介孔和微孔存在, 微孔数量占多数, C-S-SCCO<sub>2</sub> 材料中孔数量很少, 有少量微孔存在, 而 C-S-Melting 中有微孔和介孔存在。表 1 中的结果表明, 负载硫之后 C-S-SCCO<sub>2</sub> 的比表面积降到 4 m<sup>2</sup>/g, 而 C-S-Melting 的比表面积仍然有 98 m<sup>2</sup>/g, 可以得出负载硫之后 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中微孔的数量远小于 C-S-Melting, 证明在 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中, 硫进入微孔, 这有利于将电化学反应中产生的多硫化物限域在微孔内, 减少“穿梭效应”, 提高电池循环性能。

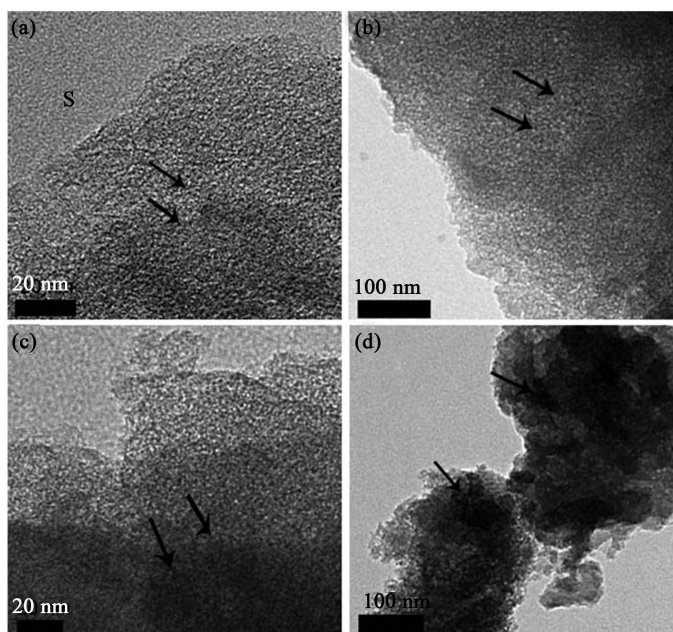


Figure 1. TEM images of ((a), (b)) C-S-SCCO<sub>2</sub> and ((c), (d)) C-S-Melting (sulfur in the figure marked as arrow)  
图 1. TEM 图: C-S-SCCO<sub>2</sub>: ((a), (b)); C-S-Melting: ((c), (d)) (图中箭头标注处为硫)

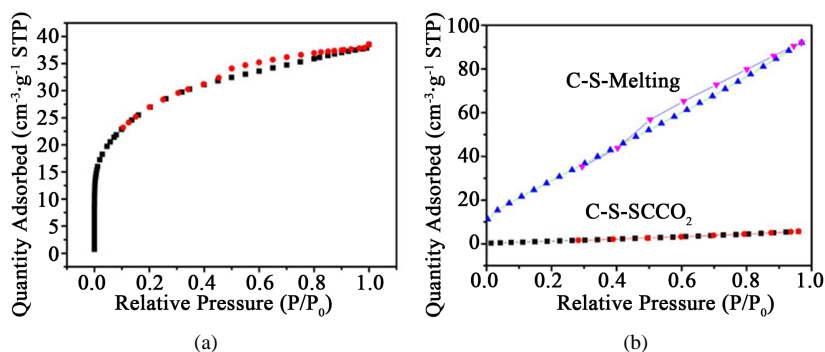


Figure 2. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms of QR1500 and (b) Isotherm of C-S-SCCO<sub>2</sub> and C-S-Melting  
图 2. N<sub>2</sub> 吸脱附等温曲线(BET): (a): QR1500; (b) C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting

**Table 1.** BET specific surface area, pore volume and pore size of QR1500, C-S-SCCO<sub>2</sub>, C-S-Melting.  
**表 1.** BET 比表面积、孔体积和孔径: QR1500; C-S-SCCO<sub>2</sub>; C-S-Melting

材料	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	孔体积(cm <sup>3</sup> /g)	最可积孔径(nm)
QR1500	2018	1.308	2.7963
C-S-SCCO <sub>2</sub>	4	0.009	3.663
C-S-Melting	98	0.142	3.750

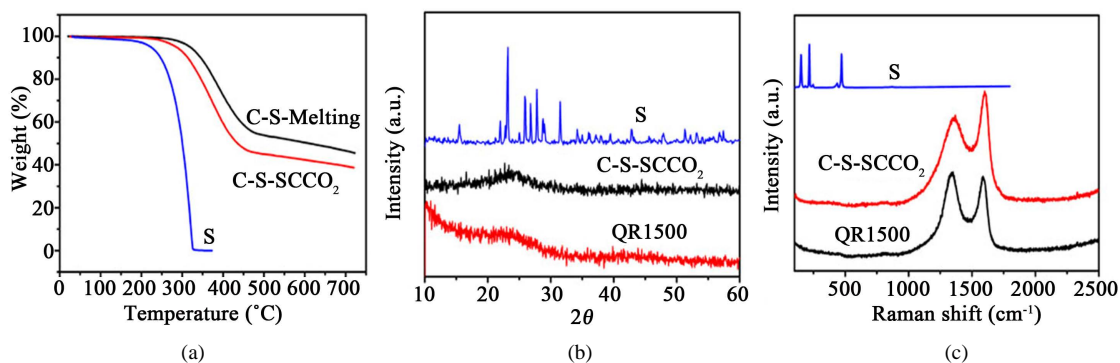
为得到 C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 复合材料中的硫含量, 在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 10°C/min 的升温速率, 升温到 750°C, 对复合材料进行了热重分析表征, 如图 3(a)所示。从图 3(a)中可以观察到, C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 中的硫含量分别是 62%, 55%。由此可知 SCCO<sub>2</sub> 负载硫到活性炭 QR1500 上, 得到了更高的负载含量。且与表 1 中的结果比较, 可以发现, 硫含量增多是由于大多数微孔也被硫充满, 是熔融渗透法所达不到的, 证明超临界二氧化碳作为介质负载硫具有十分明显的优势, SCCO<sub>2</sub> 可以利用自身独特的高扩散性、低粘度和低表面张力将硫带入微孔, 从而减少“穿梭效应”, 提高锂硫电池性能。

为得出 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中的硫在负载前后的晶型结构变化, 对 S、C-S-SCCO<sub>2</sub>、QR1500 进行了 XRD 表征, 如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以观察到, 负载前, S<sub>8</sub> 分子在 15°~30°之间有很强的衍射峰, 证明硫以正交晶形结构存在; 而在负载后, S<sub>8</sub> 分子的特征衍射峰消失, 证明在 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中, 硫高度分散, 且分散均匀, 没有结块现象发生。为进一步证明 XRD 结果, 我们对 S、C-S-SCCO<sub>2</sub>、QR1500 做了 Raman 表征, 结果如图 3(c)所示。从图 3(c)中可以观察到在负载前, S<sub>8</sub> 分子在 500-100 cm<sup>-1</sup>之间有很强的特征峰, 而负载之后, 在 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中, S<sub>8</sub> 分子的特征峰消失, 证明硫高度分散在 QR1500 活性炭中, 结果与 XRD 一致。

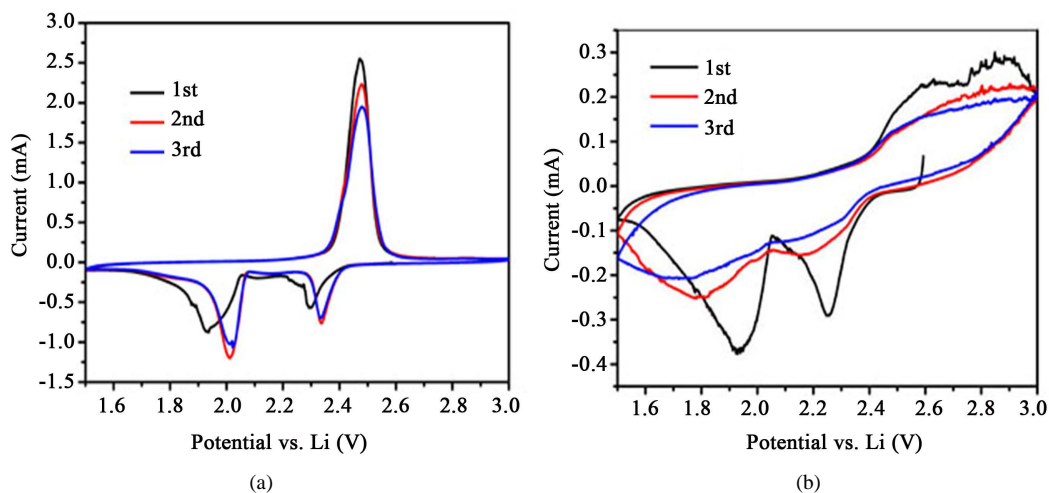
### 3.2. 材料的电化学性能表征

图 4(a)和图 4(b)分别是 C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 的循环伏安曲线图。两种复合材料的循环伏安曲线均由两个还原峰和一个氧化峰组成。两个还原峰分别对应锂硫电池的两步还原反应, 即在~2.3 V 处 S<sub>8</sub> 分子开环还原成长链聚硫化物(Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, 4 ≤ n ≤ 8); 在~2V 处聚硫化物(Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, 4 ≤ n ≤ 8)进一步还原成短链的 Li<sub>2</sub>S 或者 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>。氧化峰在~2.45V 处, 是由 Li<sub>2</sub>S 或者 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 氧化成为可溶的聚硫化物 Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> 形成的。从图 4(a)中我们观察到循环第一圈与后两圈的峰位置不同, 这是由于第一圈时电极未完全活化, 第二圈与第三圈峰位置和峰型基本保持不变, 证明 C-S-SCCO<sub>2</sub> 良好的电化学稳定性。而从图 4(b)中我们发现第一圈循环峰型明显, 但峰位置偏离较大, 此外第二圈与第三圈峰几乎消失, 呈现平滑的宽峰, 证明电极出现了较大的极化现象, 电极材料很不稳定, 电极电化学反应活性较差。这也证明了超临界二氧化碳做介质负载硫到活性炭上制备的碳硫复合电极具有良好的循环稳定性。

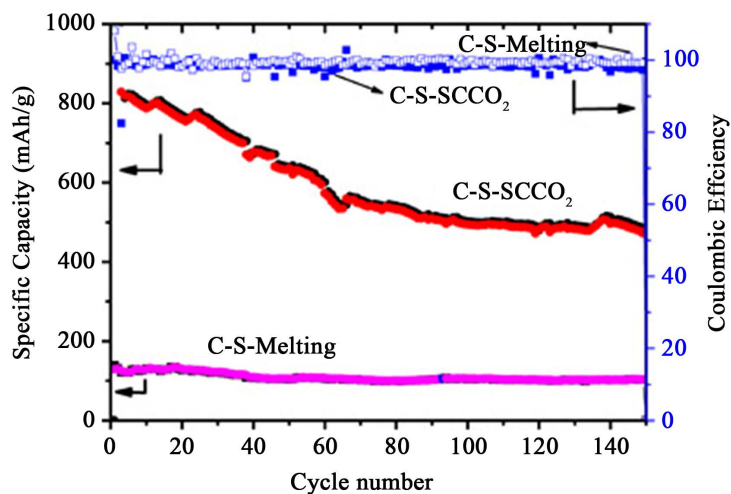
对 C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 复合正极进行了电池循环性能的测试, 如图 5 所示。为提高硫的利用率, 先在 0.1 C (1 C = 1675 mA/g) 倍率条件下循环 2 圈活化电极, 然后在 0.5 C 倍率条件下循环 150 圈。从图 5(a)中可以观察到在 0.5 C 倍率条件下, C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 的首次充放电比容量分别是 810, 139 mAh/g, 循环 150 圈后电池比容量分别保持在 450, 103 mAh/g, 容量保持率分别约为 55%, 74%。从电池循环性能数据看出超临界二氧化碳辅助方法制备的 C-S-SCCO<sub>2</sub> 的电化学性能远强于熔融法制备的 C-S-Melting。虽然从容量保持率比较低, 但是循环 150 圈后比容量仍然远高于 C-S-Melting, 充分体现了 C-S-SCCO<sub>2</sub> 优良的循环性能。SCCO<sub>2</sub> 的低粘度, 高扩散性, 以及类似液体的溶剂化能力将硫颗粒带到小孔内, 以至于在电化学反应中将聚硫化物限域在小孔内, 缓解了“穿梭效应”, 电池容量较常规方法有显著提高。



**Figure 3.** (a) TGA curves of sulfur powder, C-S-SCCO<sub>2</sub> and C-S-Melting in N<sub>2</sub> with a heating rate of 10 K/min; (b) XRD patterns of pure sulfur powder, QR1500 and C-S-SCCO<sub>2</sub>; (c) Raman spectra of pure sulfur powder, QR1500 and C-S-SCCO<sub>2</sub>  
**图 3.** (a) 热重分析曲线(TG, 在 N<sub>2</sub> 气氛下以 10 K/min 速率升温): S, C-S-SCCO<sub>2</sub>, C-S-Melting; (b) X 射线粉末衍射(XRD): S, QR1500, C-S-SCCO<sub>2</sub>; (c) 拉曼光谱分析(Raman): S, QR1500, C-S-SCCO<sub>2</sub>



**Figure 4.** Cyclic voltammetry (scan rate 0.1 mV/s, 1.5-3.0 V) of (a) C-S-SCCO<sub>2</sub> and (b) C-S-Melting used as electrodes  
**图 4.** 循环伏安曲线(扫速 0.1 mV/s, 1.5 - 3 V): (a) C-S-SCCO<sub>2</sub>; (b) C-S-Melting



**Figure 5.** Cycling stability and coulombic efficiency of C-S-SCCO<sub>2</sub> and C-S-Melting electrodes at 0.5 C rate  
**图 5.** C-S-SCCO<sub>2</sub> 和 C-S-Melting 的电池循环性能曲线 (0.5 C)

## 4. 结论

利用超临界二氧化碳类似于气体的低粘度、高扩散性、低表面张力和类似于液体的溶剂化能力,用超临界二氧化碳做介质负载硫到商业活性炭上,制备了一种碳硫复合物(C-S-SCCO<sub>2</sub>),并与常见的熔融渗透负载方法制备的碳硫复合物(C-S-Melting)做了比较:

1) 通过 TEM、77 K 下 N<sub>2</sub> 吸-脱附、TGA、XRD、Raman 等表征手段,对 C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 两种复合材料作了分析,发现 C-S-SCCO<sub>2</sub> 中的硫高度分散,多数以纳米形式存在于孔道内,且得到了 62% 的硫负载量。而 C-S-Melting 中的硫有结块现象,分散不均一,有团聚的硫颗粒存在,硫颗粒尺寸约为 10 nm,硫负载量仅为 55%。

2) 通过将 C-S-SCCO<sub>2</sub> 与 C-S-Melting 材料应用于锂硫电池正极,得到的电池在 0.5 C 倍率条件下首次充放电容量分别为 810, 139 mAh/g, 循环 150 圈后容量分别保持在 450, 103 mAh/g。证明 SCCO<sub>2</sub> 辅助载硫对锂硫电池循环性能的改善效果更为显著。

## 5. 展望

采用超临界流体沉积技术制备硫碳复合材料,并将其应用于锂硫电池正极,目前的研究中报道较少。本文处于对制备复合材料的探索阶段,本文只选取了一种商业活性炭做载硫基体材料,采用 SCCO<sub>2</sub> 辅助沉积方法负载硫,探索了超临界方法制备碳硫复合正极的条件并初步得出结论。此方法应用于锂硫电池正极材料的制备还有许多方面值得进一步研究。如选取其他的导电基体材料,如石墨烯,导电聚合物,金属氧化物等,采用 SCCO<sub>2</sub> 辅助沉积方法负载硫制备锂硫电池正极材料,对复合材料进行表征和电化学性能测试,并与常规负载方法做比较,找到提高材料性能的方法。

## 参考文献 (References)

- [1] Zhang, K., Qin, F., Lai, Y., *et al.* (2016) Efficient Fabrication of Hierarchically Porous Graphene-Derived Aerogel and Its Application in Lithium Sulfur Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 525-533. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12586>
- [2] Li, L., Wu, Z.P., Sun, H., *et al.* (2015) A Foldable Lithium-Sulfur Battery. *ACS Nano*, **9**, 11342-11350. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05068>
- [3] Agostini, M., Xiong, S., Matic, A., *et al.* (2015) Polysulfide-Containing Glyme-Based Electrolytes for Lithium Sulfur Battery. *Chemistry of Materials*, **27**, 4604-4611. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00896>
- [4] Yuan, Z., Peng, H.J., Hou, T.Z., *et al.* (2016) Powering Lithium-Sulfur Battery Performance by Propelling Polysulfide Redox at Sulfiphilic Hosts. *Nano Letters*, **16**, 519. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04166>
- [5] Zhang, Z., Jing, H.K., Liu, S., *et al.* (2015) Encapsulating Sulfur into a Hybrid Porous Carbon/CNT Substrate as a Cathode for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 6827-6834. <https://doi.org/10.1039/C4TA07183B>
- [6] Wang, H., Yang, Y., Liang, Y., *et al.* (2011) Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Letters*, **11**, 2644-2647. <https://doi.org/10.1021/nl200658a>
- [7] Wu, F., Ye, Y., Chen, R., *et al.* (2015) A Systematic Effect for an Ultra-Long Cycle Lithium-Sulfur Battery. *Nano Letters*, **15**, 7431-7439.
- [8] He, G., Evers, S., Liang, X., *et al.* (2013) Tailoring Porosity in Carbon Nanospheres for Lithium-Sulfur Battery Cathodes. *ACS Nano*, **7**, 10920-10930. <https://doi.org/10.1021/nn404439r>
- [9] Zhou, W., Chen, H., Yu, Y., *et al.* (2013) Amylopectin Wrapped Graphene Oxide/Sulfur for Improved Cyclability of Lithium-Sulfur Battery. *ACS Nano*, **7**, 8801-8808.
- [10] Xu, T., Song, J., Gordin, M.L., *et al.* (2013) Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube-Sulfur Composite Microspheres for High-Areal-Capacity Lithium-Sulfur Battery Cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 11355-11362. <https://doi.org/10.1021/am4035784>
- [11] Sheng, L., Li, G.R. and Gao, X.P. (2016) Lanthanum Nitrate as Electrolyte Additive to Stabilize the Surface Morphol-

- ogy of Lithium Anode for Lithium-Sulfur Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 7783-7789. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12231>
- [12] Jung, D.S., Hwang, T.H., Ji, H.L., *et al.* (2014) Hierarchical Porous Carbon by Ultrasonic Spray Pyrolysis Yields Stable Cycling in Lithium-Sulfur Battery. *Nano Letters*, **14**, 4418-4425. <https://doi.org/10.1021/nl501383g>
- [13] Chen, J.J., Yuan, R.M., Feng, J.M., *et al.* (2015) Conductive Lewis Base Matrix to Recover the Missing Link of Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> during the Sulfur Redox Cycle in Li-S Battery. *Chemistry of Materials*, **27**, 2048-2055. <https://doi.org/10.1021/cm5044667>
- [14] Zhou, G., Yin, L.C., Wang, D.W., *et al.* (2013) Fibrous Hybrid of Graphene and Sulfur Nanocrystals for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **7**, 5367-5375.
- [15] Peng, L.L., Liu, G.B., Wang, Y., *et al.* (2014) A Comparison of Sulfur Loading Method on the Electrochemical Performance of Porous Carbon/Sulfur Cathode Material for Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **18**, 935-940. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2337-3>
- [16] Su, Y.S. and Manthiram, A. (2012) A Facile *In Situ* Sulfur Deposition Route to Obtain Carbon-Wrapped Sulfur Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochimica Acta*, **77**, 272-278. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.002>
- [17] Ye, X. and Wai, C.M. (2003) Making Nanomaterials in Supercritical Fluids: A Review. *Journal of Chemical Education*, **34**, 198-204. <https://doi.org/10.1021/ed080p198>
- [18] Xu, Q.Q., Zhao, X.C., Yin, J.Z., *et al.* (2016) Direct Growth of Highly Dispersed MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O Nanostructures with Different Morphologies on Graphene in Supercritical CO<sub>2</sub>. *Materials Research Express*, **3**, 6.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)