

2019-12-28

Electrochemical Properties of Sulfur in Different Carbon Support Materials

Bo ZHANG

Energy & Materials Engineering Centre, College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; Tianjin International Joint Research Centre of Surface Technology for Energy Storage Materials, Tianjin 300387, China; zhangbo2014@tjnu.edu.cn

Jia LIU

Xiao-chen LIU

De-jun LI

Recommended Citation

Bo ZHANG, Jia LIU, Xiao-chen LIU, De-jun LI. Electrochemical Properties of Sulfur in Different Carbon Support Materials[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 749-756.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181117

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181117

Artical ID:1006-3471(2019)06-0749-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 749-756

Http://electrochem.xmu.edu.cn

硫在不同碳载体材料中的电化学性能研究

张波^{1,2*}, 刘佳^{1,2}, 刘晓晨^{1,2}, 李德军^{1,2}

(1. 天津师范大学物理与材料科学学院能源材料工程中心, 天津 300387;

2. 天津市储能材料表面技术国际联合研究中心, 天津 300387)

摘要: 为了探索碳载体材料结构对于硫的电化学性能的影响, 本文通过高温固相法将升华硫与石墨烯、导电炭黑、多孔碳等三种不同结构的碳载体材料复合, 制备得到硫含量相近的三种硫碳复合材料。通过电镜扫描、低温氮吸附、X 射线衍射等方法, 对所制备的硫碳复合材料的结构和硫的分布状态进行了表征和分析。并进一步对三种复合材料进行了电化学性能测试, 结果表明, 硫负载到多孔碳中的电化学性能最好, 其初始放电比容量达到了 $1623.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 100 周之后, 其放电比容量仍能保持在 $845 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这主要因为相比于石墨烯的层状结构和导电炭黑的链状结构, 多孔碳材料中含有大量的微孔和介孔, 负载硫后, 与硫分子的接触面积大, 活性物质的利用率高, 从而提高了硫的电化学性能。

关键词: 锂硫电池; 硫/碳复合材料; 多孔碳材料; 石墨烯; 导电炭黑

中图分类号: O646

文献标识码: A

环境问题已成为人类社会进步和发展面临的重大挑战, 人们要寻找新型能源来满足社会不断进步和经济快速发展的需要。目前, 太阳能、风能和潮汐能等二次能源由于其清洁、可再生的特点受到了全世界的普遍关注, 并且得到了一定的开发和利用。但是这些新型的能源存在着间歇性和不平衡性的特点, 难以提供稳定持续的输出, 无法满足人们对能源供给的要求。而化学电源因其优异的储能性能, 有望解决清洁二次能源的存储问题。

在化学电源中, 锂离子电池凭借其特有的电压高、使用寿命长、能量密度大及对自然环境的污染比较小等优点得到了普遍的关注和大规模应用^[1]。然而, 随着智能手机尤其是电动汽车的发展, 传统锂离子电池的能量密度已经不能满足社会的发展。近些年来, 科研人员开始把目光转移到高能锂硫电池。锂硫电池以单质硫作为正极活性材料, 金属锂作为负极构成了一个新型电池体系, 当硫与金属 Li 充分反应生成硫化锂放电产物时, 整个体系理论上的比容量可达到 $1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 能量密度可达到 $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远高于目前应用的其它类型

的锂离子电池的理论比容量和能量密度^[2]。而且正极活性材料单质硫拥有环境友好、成本低和自然储量可观等优点。然而, 锂硫电池技术的发展仍然面临着很多挑战。首先, 硫和放电产物固态硫化锂是电子和离子的绝缘体(室温下硫的电子电导率约为 $10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 这将导致低的活性材料利用率、差的倍率性能和高的过电势^[3-7]。其次, 放电过程中生成的中间产物长链多硫化合物可溶于常见的有机电解液, 溶解的多硫化锂“穿梭”于硫正极和锂负极之间, 最终造成不可溶且绝缘性的 Li_2S 沉积在金属锂电极表面。这种所谓的“穿梭效应”将导致活性材料的损失、低库仑效率和有限的循环寿命^[8-11]。最后, 在硫转化为硫化锂的反应中, 存在着约 80% 的体积膨胀, 这将容易造成电极材料结构的坍塌和容量的快速衰减^[12]。

由于上述问题的存在, 近年来研究最多的是以导电碳材料作为硫的载体以及导电骨架的硫碳复合正极材料, 通过调控碳材料的结构来制备具有不同结构的复合材料以改善锂硫电池的活性物质利用率和循环性能, 例如碳纳米管^[13]、空心碳^[14]、微孔碳球^[15]、聚合物^[16]等。为了能够有效增强硫碳复

合电极材料的导电性,提高电极的动力学性能,抑制穿梭效应,提高未来硫复合正极的电化学性能。本文将多孔碳、石墨烯和导电炭黑三种碳材料分别与硫进行复合,探索碳材料的结构对于所负载硫的电化学性能的影响,从而为优化硫碳复合材料的性能提供理论依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

FeCl₃·6H₂O (分析纯,天津市大茂化学试剂厂)、KOH(95%,萨恩化学技术(上海)有限公司)、升华硫(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)、浓盐酸(分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司)、吡咯(化学纯)、石墨烯(内蒙古瑞盛新能源有限公司)、导电炭黑(日本电气化学公司)、无水乙醇(分析纯,天津市化学试剂六厂)、氩气和氮气(99.99%,天津东祥特种气体有限责任公司)。

真空干燥箱(施都凯仪器设备(上海)有限公司,VOS-30A)、磁力搅拌器(HJ-6)、管式炉(天津市中环实验电炉有限公司,MTI-OFT-1200X)、手套箱(Etelux-Lab2000)、扫描电子显微镜(Hitachi SU8010)、X射线衍射仪(Bruker D8.A)、比表面积测试仪(Quabrorb SI-3MP)、ARBIN 电池测试系统(BT-2000, ARBIN INSTRUMENTS)、电化学工作站(Princeton Applied Research VersaSTAT4)。

1.2 多孔碳的制备

在 FeCl₃(0.5 mol·L⁻¹, 200 mL)溶液中滴加 3.5 mL 吡咯(在 N₂ 下新鲜蒸馏),然后将该混合物磁力搅拌 2 小时,搅拌完成后进行三次水洗和二次乙醇洗涤,抽滤处理后放入真空烘箱中干燥得到聚吡咯。

将 KOH 和聚吡咯按照质量比为 4:1 混合均匀后放入管式炉中,在氩气环境下 800 °C 下活化 1 h,活化后的样品用稀盐酸洗涤 3 次以除去样品中残留的无机盐,然后用蒸馏水洗涤 3 次,直到获得中性 pH。最后,把样品放置在 80 °C 的烘箱里干燥得到多孔碳材料。

1.3 电极制备及电池组装

首先,将多孔碳、石墨烯、导电炭黑分别与升华硫以 1:1 质量比放入玛瑙研钵中进行 0.5 h 研磨,然后把研磨好的混合物转移到充满氩气两端可以密封的不锈钢管中。随后把不锈钢管放在氩气管式炉中,155 °C 下热处理 12 h 获得最终的硫/碳复合材料,通过计算热处理前后的物料的质量

差计算得到硫的含量为 50%。

接着把复合材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比为 7:2:1 混合,滴加适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨成浆状物,将其均匀地涂抹于泡沫镍上,在 80 °C 的真空烘箱中干燥整夜,经辊压过程,制得电极片。在充有高纯氩气(O₂ < 0.1 ppm, H₂O < 0.1 ppm)的手套箱 Lab2000 内组装 CR2032 型扣式电池,以金属锂片为对电极,聚丙烯(Celgard 2400)为隔膜。1 mol·L⁻¹ LiTFSI 的 1,3-dioxolane 和 1,2-dimethoxyethane (1:1, v/v) 溶液为电池电解液(添加剂为 0.2 mol LiNO₃)。

1.4 材料微观结构表征

粉末材料的比表面积和孔径分布通过 Brunauer-Eet-Teler(BET)进行测试;进行 SEM 测试时,样品均在真空干燥箱干燥后直接通过导电胶黏贴在样品台上;材料的物相和结晶度使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪分析,辐射源为 Cu-K_α,扫描范围 10° ~ 80°。

1.5 电池性能测试

室温下,采用 ARBIN 电池测试系统(BT-2000, ARBIN INSTRUMENTS)对组装的扣式电池进行充放电循环测试,电压范围为 1.0 ~ 3.0 V。充放电电流密度为 200 mA·g⁻¹,电极的比容量是按照其中复合材料的质量计算而得。循环伏安(CV)采用电化学工作站(Princeton Applied Research VersaSTAT4)测试。CV 的扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹,电压范围为 1.0 ~ 3.0 V。EIS 测试频率范围为 0.01 Hz ~ 100 kHz,交流信号振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 碳材料的 N₂ 吸/脱附曲线

图 1(A-C)显示了不同碳材料的 N₂ 吸/脱附等温线曲线。从图 1(A-C)可以看出石墨烯材料和导电炭黑材料的等温曲线为 IV 类等温曲线,表明碳材料存在介孔,石墨烯的孔的数量要比导电炭黑多一些;从图 1B 中可以发现,多孔碳材料的等温曲线为 I 类等温曲线,表明碳材料存在大量微孔。多孔碳材料的比表面积高达 2866.8 m²·g⁻¹,结合等温线类型分析可知微孔贡献了主要的比表面积;石墨烯材料的比表面积为 288.0 m²·g⁻¹,远远低于多孔碳材料;导电炭黑材料的比表面积更低,只有 56.3 m²·g⁻¹。多孔碳的微孔结构更有利于硫的储存^[17],为后续的化学反应提供一定的反应场所。

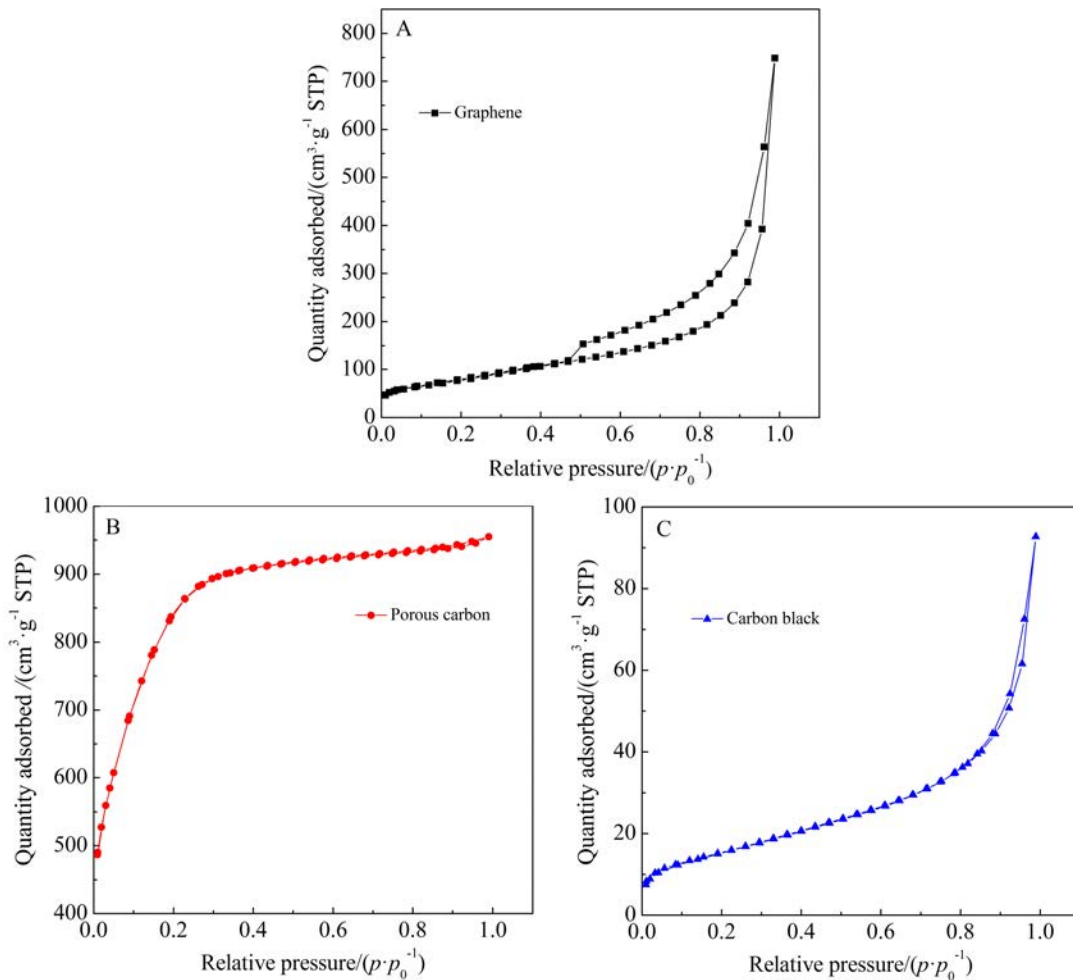


图 1 三种碳载体的 N_2 吸/脱附曲线 (A)石墨烯;(B)多孔碳;(C)导电炭黑

Fig. 1 N_2 adsorption/desorption isotherms. (A) Graphene; (B) Porous carbon; (C) Carbon black.

2.2 SEM 分析

由图 2 可知,三类碳载体与硫复合前后的形貌改变并不大,对比可以推断 S/C 复合之后硫并没有完全附着在碳表面,而是分布在碳材料的孔径或者碳层中.由图 2(A-B)可以看出石墨烯为层状结构,层间距小于 $1 \mu\text{m}$,在硫碳复合的过程中硫可以填充到石墨烯的层间.图 2(C-D)是多孔碳的 SEM 照片,从图中可以直观看出多孔碳材料中含有大量的大孔和介孔,大孔孔径约 $5 \mu\text{m}$,这种大孔和介孔结构有利于电解液的渗透,从而有利于锂离子的扩散.在图 2(E-F)可以看出导电炭黑为链状结构,直径约 100 nm ,在硫碳复合后,其形貌与未复合前没有明显变化.

2.3 XRD 分析

本实验采用 X 射线衍射仪对实验所用到的石墨烯、导电炭黑、多孔碳以及其与硫复合之后的复

合材料进行分析,确定复合材料的结构以及硫在碳载体中的分布状态.

作者使用熔融扩散法将石墨烯、多孔碳和导电炭黑分别与硫进行复合.图 3 给出了三种碳材料与硫复合后的以及三种碳材料和最初的硫的 XRD 谱图,可以看出硫的衍射峰十分尖锐,表明硫以晶态存在^[20].导电炭黑材料的宽衍射峰出现 25° 和 43° 左右;石墨烯材料的宽衍射峰出现 33° 和 45° 左右;多孔碳材料的宽衍射出现在 30° 和 43° 左右.将三种与硫复合之后的材料与硫本身的 XRD 谱图进行对比,作者发现导电炭黑、石墨烯在与硫进行复合后,复合材料中仍有硫的特征峰存在,而在多孔碳/硫复合材料中硫的特征衍射峰完全消失,表明硫在导电炭黑和石墨烯碳载体中仍以较大的晶体颗粒存在,而在多孔碳材料中则以纳米尺度均匀分散在多孔碳的孔隙中.这种以纳米尺度分布

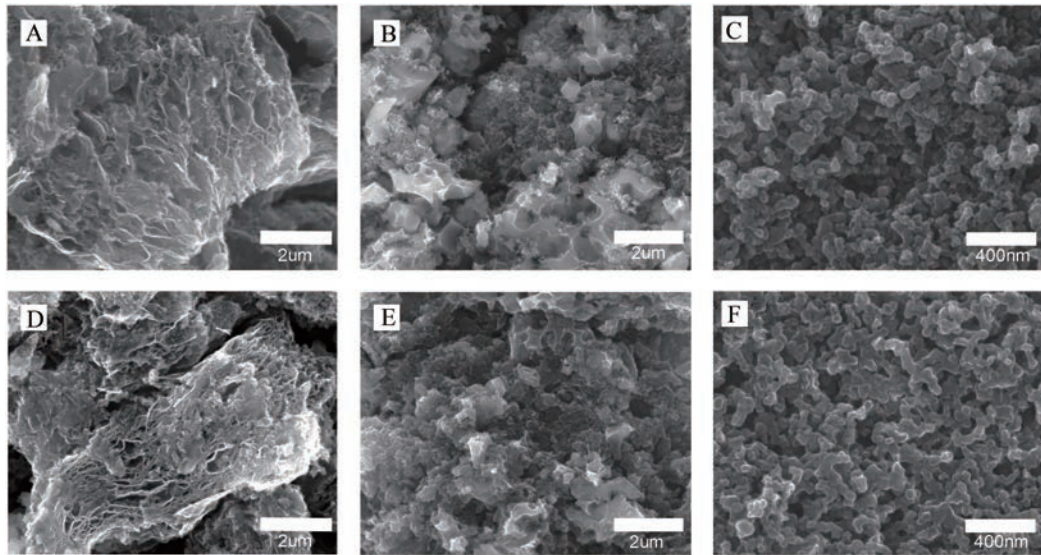


图 2 石墨烯(A)、石墨烯/硫复合材料(B)、多孔碳(C)、多孔碳/硫复合材料(D)、导电炭黑(E)以及导电炭黑/硫复合材料(F)的 SEM 照片
 Fig. 2 SEM images of graphene (A), graphene/S composite (B), porous carbon (C), porous carbon/S composite (D), carbon black(E), and carbon black/S composite (F)

在多孔碳中的状态可以确保多孔碳与硫的充分接触,增强硫碳复合材料的导电性,提高硫的利用率.

2.4 首次恒流充放电曲线、循环伏安曲线

图 4(A)、(C)和(E)显示了三种复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒定电流下首次充放电曲线. 在放电过程中,可见在 2.3 V 和 2.1 V 处(vs. Li^+/Li)有两个明显的电压平台. 在 2.3 V 处的放电平台归因于硫放电生成高阶的多硫化锂 ($\text{Li}_2\text{S}_x, 4 \leq x \leq 8$),其易溶于电解液从而引发穿梭效应. 而 2.1 V 处的第二个平台是由于多硫化锂继续反应生成 Li_2S_2 或

$\text{Li}_2\text{S}^{[18-20]}$,这个过程贡献了大部分的放电容量. 多孔碳/硫复合正极的初始放电比容量和充电比容量分别为 $1552.8 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1170.5 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,高于石墨烯/硫复合材料的初始放电比容量和初始充电比容量 ($1511.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $926.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),远高于导电炭黑/硫的复合材料的初始放电比容量和初始充电比容量 ($681.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $526.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$),表明多孔碳/硫复合材料中硫的利用率最高.

图 4(B)、(D)和(F)所示是石墨烯/硫、多孔碳/硫和导电炭黑/硫复合材料组装成电池后,在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线图. 从图中可以看出,在负向扫描过程中有两个还原峰,峰电位分别在 2.3 V 和 2.1 V 左右,在正向扫描过程中仅有一个氧化峰,峰电位在 2.5 V 左右. 在 2.3 V 左右和 2.1 V 左右处出现的两个显著的还原峰,正好与充/放电电压曲线的还原平台相对应. 对于多孔碳/硫复合材料,在第一次扫描中,由于多孔碳材料中的微孔和硫的相互作用引起的硫的极化现象^[21-23]. 在后面的扫描中,对于多孔碳/硫复合材料,氧化峰和还原峰仍然尖锐,扫描时没有明显变化;对于石墨烯/硫和导电炭黑/硫复合材料,三次扫描没有明显变化. 多孔碳/硫复合材料所组装成的电池在 2.3 V 左右和 2.1 V 左右的还原峰电流大于石墨烯/硫和导电碳/硫的峰电流;在正向扫描过程中,只出现

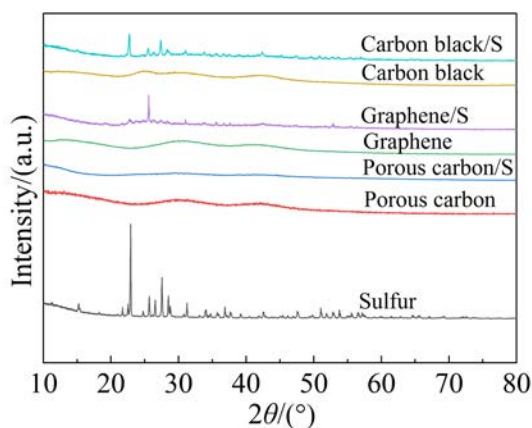


图 3 不同复合材料的 XRD 谱图
 Fig. 3 XRD patterns of different composites

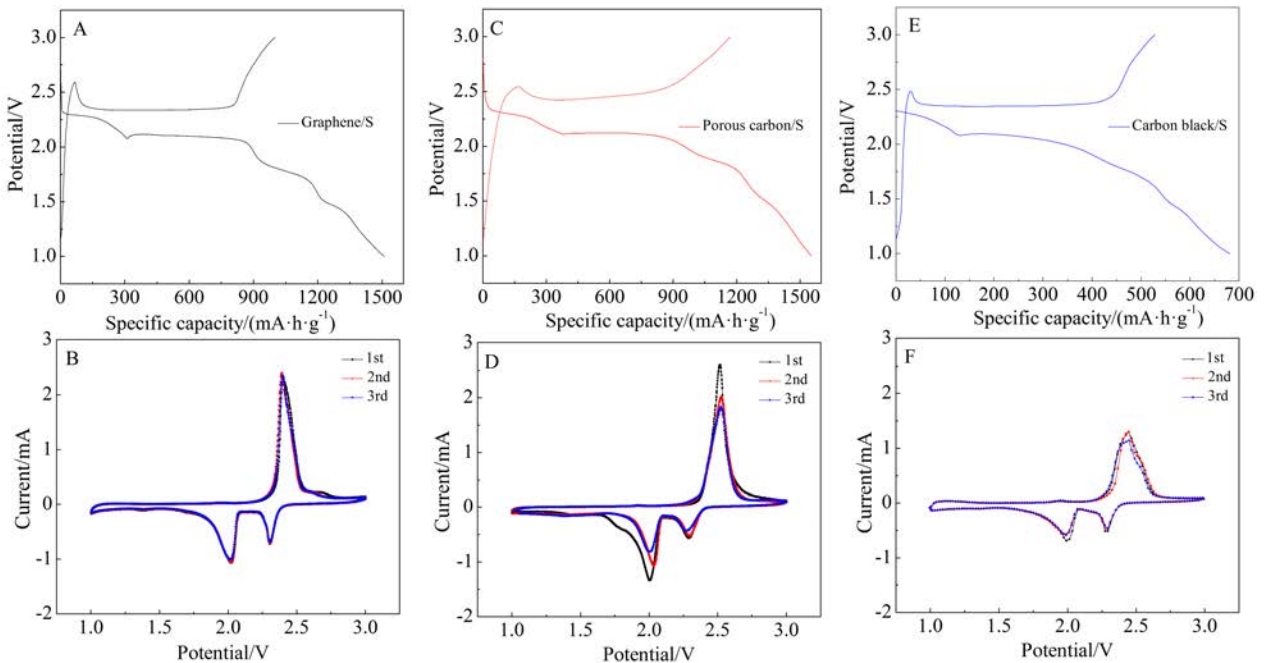


图 4 (A)、(C)和(E)为三种复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒定电流下的首次充放电电压曲线。(B)、(D)和(F)分别是石墨烯/硫、多孔碳/硫以及导电炭黑/硫的复合材料的循环伏安(CV)曲线。

Fig. 4 (A, C, E) The initial charge-discharge voltage profiles of three composites at constant current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, (B, D, F) CV curves for graphene/S, porous carbon/S and carbon black/S composites.

了一个比较强的氧化峰，其中多孔碳/硫复合材料组成的电池的氧化峰更强更尖锐，说明多孔碳/硫复合材料具有更好的导电性。

2.5 循环图和倍率图

图 5(A)中给出了三种复合材料在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下进行 100 次充放电的循环性能图。从图中可以看出，多孔碳/硫复合材料的初始放电比容量达到了 $1624.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ，循环 100 周之后，其放电

比容量仍能保持在 $845 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ；石墨烯/硫复合材料的初始放电比容量达到了 $1552.9 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ，循环 100 周之后，其放电比容量仍能保持在 $543.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ；导电炭黑/硫复合材料的初始放电比容量达到了 $929.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ，循环 100 周之后其放电比容量保持在 $460.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ，由此可见多孔碳/硫的复合材料表现出更好的循环稳定性。

图 5(B)为不同电流密度下多孔碳/硫、石墨

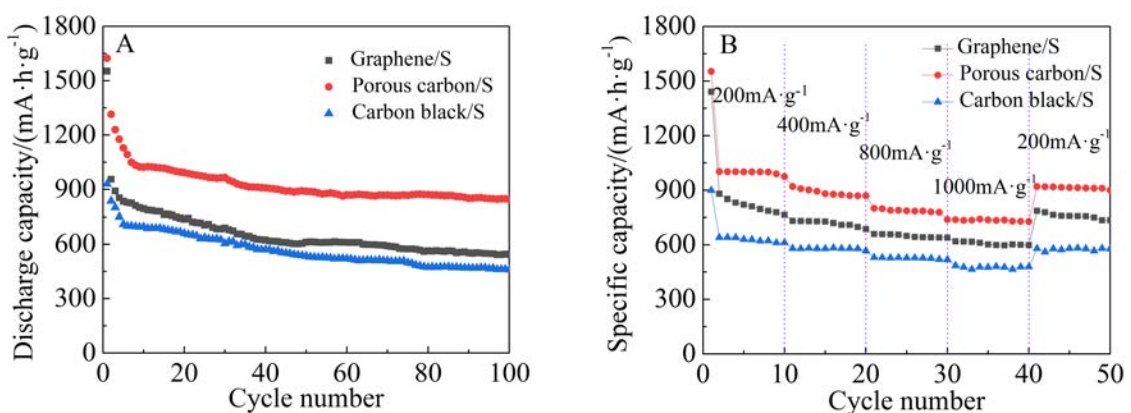


图 5 不同复合材料的循环图(A)和倍率图(B)

Fig. 5 Cycle voltammograms (A) and rate performance curves (B) of different composites

烯/硫和导电炭黑/硫复合材料的倍率性能图.在 200、400、800 和 1000 mA·g⁻¹ 的电流密度下, 多孔碳/硫复合材料的可逆容量分别为 1000.1、875.5、778.3 和 729.5 mA·h·g⁻¹, 石墨烯/硫复合材料的可逆容量分别为 786.5、719.3、643.2 和 600 mA·h·g⁻¹, 导电炭黑/硫复合正极的可逆容量分别为 628.8、579.6、525.6 和 477.3 mA·h·g⁻¹. 由此可知, 多孔碳/硫的可逆容量远高于后面两者, 当电流密度从 1000 mA·g⁻¹ 重置到 200 mA·g⁻¹ 时, 多孔碳/硫的复合正极的容量恢复到约 1000 mA·h·g⁻¹, 与倍率测试前相比无明显容量衰减. 然而, 在同样条件下, 石墨烯/硫复合材料的容量只能恢复到 700 mA·h·g⁻¹, 导电炭黑/硫复合材料的容量恢复到只有 550 mA·h·g⁻¹, 相比于倍率放电前容量衰减明显. 由此可见, 多孔碳/硫复合材料具有更好的循环和倍率性能.

2.6 交流阻抗图

图 6 为石墨烯/硫、多孔碳/硫和导电炭黑/硫复合材料放电前的电化学阻抗谱(EIS). 图 6 中复合材料的 EIS 曲线是由高频区的半圆和低频区的斜线构成, 分别对应于复合正极中的电荷转移阻抗^[24-26]和活性材料中的锂离子扩散阻抗^[27]. 此外, 水平轴 Z 上的截距表示由电解液的离子电导阻抗、正极材料阻抗、Li 负极、隔膜以及活性物质和集流体间的界面接触阻抗组成的总阻抗^[26]. 图 6 中给出

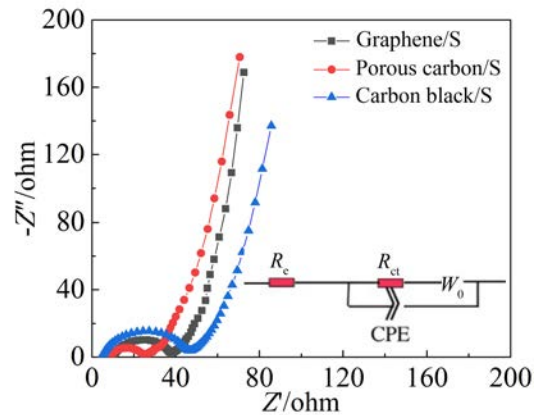


图 6 不同复合材料的交流阻抗曲线及其等效电路

Fig. 6 Nyquist plots of different composites. The inset shows the equivalent circuit.

了等效电路图, 通过等效电路模拟原电路, 石墨烯/硫、多孔碳/硫和导电炭黑/硫复合材料的锂离子的扩散阻抗 (W_T) 分别为 0.64976 Ω、1.821 6 Ω 和 0.81331 Ω, 可以看出三种复合材料的锂离子的扩散阻抗相差很小. 作者还得到了石墨烯/硫、多孔碳/硫和导电碳/硫复合材料的电荷转移阻抗 (R_{CT}) 分别为 25.79 Ω、15.03 Ω 和 39.26 Ω, 显然多孔碳/硫的阻抗最小. 因此, 可以看出多孔碳的孔状结构有利于与硫的紧密接触, 提高复合材料的导电性, 促进

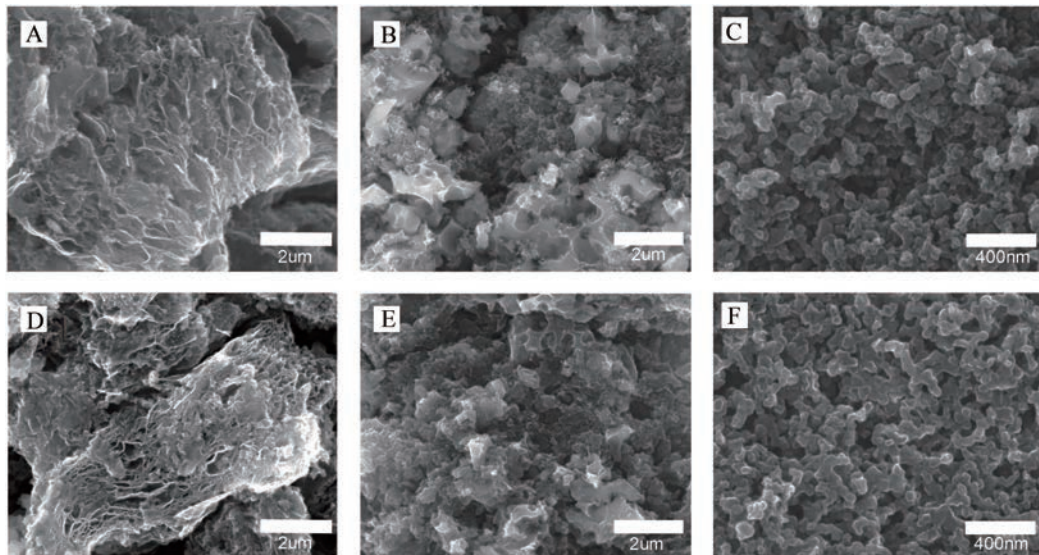


图 7 循环前石墨烯/硫复合正极材料(A)、循环 40 周后石墨烯/硫复合材料(B)、循环前多孔碳/硫复合材料(C)、循环 40 周后多孔碳/硫复合材料(D)、循环前导电炭黑/硫复合材料(E)、循环 40 周后导电炭黑/硫复合材料(F)的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of graphene/S composite before (A) and after 40 cycles (B), porous carbon/S composite before (C) and after 40 cycles (D), carbon black/S composite before (E) and after 40 cycles (F)

电荷的转移,从而有助于提高硫的电化学性能。

2.7 循环前后硫碳复合材料电极表面的 SEM 观测

为了进一步分析三种硫@碳复合材料电化学性能存在差异的原因,并对前面提出的机理进行印证,作者对循环前后硫碳复合材料电极表面的形貌进行了 SEM 观测。由图 7(A-B)可以看出石墨烯负载硫后其形貌没有明显变化,表明大部分硫都填充到石墨烯的层间,而经过 40 周充放电循环后,部分硫附着在石墨烯层的表面,从而降低了电极的电导,阻止了锂离子的扩散,造成了石墨烯/硫复合材料电化学性能的衰减。而图 7(C-D)与之形成鲜明对比,结合 BET 结果和 SEM 照片可知多孔碳主要由介孔和微孔组成,微孔为硫发生电化学反应提供反应场所,介孔有利于电解液的渗透,40 周循环后电极形貌并未发生明显的变化,表明硫的电化学反应限定在多孔碳的微孔中,几乎没有硫沉积在电极的表面,从而表现出最佳的电化学性能。从图 7(E-F)可以看出导电炭黑负载硫后仍然保持主链状结构,颗粒分散性好。而由于导电炭黑的比表面积只有 $56.3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其结构中孔隙少,所以可以推断硫主要附着在炭黑颗粒的表面。40 周循环后可以明显看出导电炭黑/硫颗粒团聚,降低了电极的导电性,并且由于炭黑的导电性低于石墨烯,从而呈现出最差电化学性能。循环前后电极的 SEM 照片对比,为前面的机理分析提供了直观的证据。

3 结论

通过各种电化学测试手段对不同硫碳复合材料进行了研究。通过与石墨烯的层状结构和导电炭黑的链状结构相比较,作者发现以聚吡咯作为前驱体所合成的多孔碳材料,与硫复合后所表现出来的性能最好。硫在与多孔碳材料复合的过程中以纳米尺度均匀地分散在多孔碳的孔隙中。这种以纳米尺度分布在多孔碳中的状态可以确保多孔碳与硫的充分接触,增强硫碳复合材料的导电性,提高硫的利用率。这种孔结构对设计高性能硫/碳正极材料具有很好的借鉴意义。

致谢

感谢天津师范大学人才引进项目(No. 011/5RL132)资助;感谢内蒙古瑞盛新能源公司提供石墨烯样品。

参考文献(References):

- [1] Terranova M L, Orlanducci S, Tamburri E, et al. Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 167-177.
- [2] Zhang B(张波), Chen S T(陈思婷), Gao X P(高学平). Performance of sulfur-super conductive carbon black composite in electrolyte mixed with room temperature ionic liquid[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2010, 16(1): 36-38.
- [3] Du W C, Yin Y X, Zeng X X, et al. Wet chemistry synthesis of multidimensional nanocarbon-sulfur hybrid materials with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3584-3590.
- [4] Xiao Z B, Yang Z, Wang L, et al. A lightweight TiO₂/graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2891-2898.
- [5] Hu J J, Long G K, Liu S, et al. A LiFSI-LiTFSI binary-salt electrolyte to achieve high capacity and cycle stability for a Li-S battery[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 14647-14650.
- [6] Li N W, Yin Y X, Yang C P, et al. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(9): 1853-1858.
- [7] Chen J H(陈加航), Yang H J(杨慧军), Guo C(郭城), et al. Current status and prospect of battery configuration in Li-S system[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2019, 25(1): 3-16.
- [8] Yang C P, Yin Y X, Ye H, et al. Insight into the effect of boron doping on sulfur/carbon cathode in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8789-8795.
- [9] Lyu Z Y, Xu D, Yang L J, et al. Hierarchical carbon nanocages confining high-loading sulfur for high-rate lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 657-665.
- [10] Qiu Y C, Li W F, Zhao W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped grapheme[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4821-4827.
- [11] Zhu P Y, Song J X, Lv D P, et al. Mechanism of enhanced carbon cathode performance by nitrogen doping in lithium-sulfur battery: An X-ray absorption spectroscopic study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(15): 7765-7771.
- [12] Lai C(赖超), Li G C(李国春), Ye S H(叶世海), et al. Sulfur-carbon composite as cathode with high capacity [J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2011, 23(2/3):

- 527-532.
- [13] Zhao M Q, Liu X F, Zhang Q, et al. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: one-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 10759-10769.
- [14] Zhou L(周兰), Yu A S(余爱水). current status and prospect of cathode materials for lithium sulfur batteries [J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(3): 211-220.
- [15] Zhang B, Qin X, Li G R, et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(10): 1531-1537.
- [16] Liang X, Wen Z, Liu Y, et al. Preparation and characterization of sulfur-polypyrrole composites with controlled morphology as high capacity cathode for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 347-350.
- [17] Zhang B, Zhao Y M, Liu J, X. et al. Impact of micro-/mesoporous carbonaceous structure on electrochemical performance of sulfur[J]. Electrochimica Acta, 2017, 248: 416-424.
- [18] Xu J T, Ma J M, Fan Q H, et al. Recent progress in the design of advanced cathode materials and battery models for high-performance lithium-X (X = O₂, S, Se, Te, I₂, Br₂) batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1606454.
- [19] Wang D X, Fu A P, Li H L, et al. Mesoporous carbon spheres with controlled porosity for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285: 469-477.
- [20] Fu Y Z, Manthiram A. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries [J]. RSC Advances, 2012, 2(14): 5927-5929.
- [21] Guo J X, Zhang J, Jiang F, et al. Microporous carbon nanosheets derived from corncoals for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 853-860.
- [22] 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.
- [23] Miao L X, Wang W K, Wang A B, et al. A high sulfur content composite with core-shell structure as cathode material for Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(38): 11659-11664.
- [24] Guo Z J, Zhang B, Li D, et al. A mixed microporous/low-range mesoporous composite with high sulfur loading from hierarchically-structured carbon for lithium sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, 230: 181-188.
- [25] Zhou W D, Xiao X C, Cai M, et al. Polydopamine-coated, nitrogen-doped, hollow carbon-sulfur double-layered core-shell structure for improving lithium-sulfur batteries [J]. Nano letters, 2014, 14(9): 5250-5256.
- [26] Zhang Z Y, Lai Y Q, Zhang Z A, et al. Al₂O₃-coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 129: 55-61.
- [27] Zhang K, Wen M, Wang S, et al. Sputter deposited NbC_xN_y films: Effect of nitrogen content on structure and mechanical and tribological properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 746-753.

Electrochemical Properties of Sulfur in Different Carbon Support Materials

ZHANG Bo^{1,2*}, LIU Jia^{1,2}, LIU Xiao-chen^{1,2}, LI De-jun^{1,2}

(1. Energy & Materials Engineering Centre, College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin International Joint Research Centre of Surface Technology for Energy Storage Materials, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to investigate the effect of carbon structure on electrochemical performance of sulfur/carbon composite in lithium-sulfur battery, in this paper, sublimation sulfur was incorporated into three types of carbon materials, namely, graphene, carbon black and porous carbon. The three sulfur/carbon composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and X-ray diffraction (XRD) techniques, and their electrochemical performances were also studied. The results showed that the sulfur/porous carbon composite offered an initial discharge capacity of 1623.2 mA·h·g⁻¹ and remained 845 mA·h·g⁻¹ after 100 cycles. Compared with graphene and carbon black, the mesopores and micropores in porous carbon improved the utilization of sulfur, contributing to better electrochemical performance of sulfur.

Key words: lithium-sulfur batteries; sulfur/carbon composites; porous carbon materials; graphene; carbon black