

氮掺杂多孔碳纤维改性锂硫电池正极材料

刘北元¹, 谢朝香², 崔志兴³, 刘琦¹, 李纯莉¹, 赵志坤¹, 穆道斌¹
(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 上海空间电源研究所, 上海 200245;
3. 中国航天科技集团有限公司 无人机系统工程研究所, 北京 100094)

摘要: 锂硫电池具有高比能量密度, 在航空航天、无人机等电源系统应用方面受到了广泛关注。但是其本身也存在一些问题, 如电池正极材料反应前后体积膨胀、导电性差和容量衰减迅速等, 这些均限制了其应用推广。本文通过引入氮掺杂多孔碳纤维作为硫正极材料载体来改善其性能。一方面, 碳纤维能提供大的反应比表面积和相互交织的导电网络, 有效促进了活性材料之间的电化学反应; 另一方面, 氮原子掺杂和表面孔的存在, 增强了对反应中间产物多硫化锂的吸附性, 使得电极循环稳定性得到提高。研究表明: 改性后含硫正极在 $167.5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 初始放电比容量达到 $1078.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 100 周充放电循环后, 容量可保持在 $525.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每周容量衰减率为 0.5%; 当电流密度增大到 $1675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 放电比容量仍可以达到 $502.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现了良好的循环稳定性和倍率性能。

关键词: 硫正极; 锂硫电池; 多孔碳纤维; 氮掺杂; 循环稳定性

中图分类号: TN 911.73; TP 391.9

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.009

Modification of Li-Sulfur Battery Cathode Material by Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers

LIU Beiyuan¹, XIE Chaoxiang², CUI Zhixing³, LIU Qi¹, LI Chunli¹,
ZHAO Zhikun¹, MU Daobin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China; 3. Research Institute of UAV System Engineering, China Aerospace Science and Technology Group Co., Ltd., Beijing 100094, China)

Abstract: Li-sulfur batteries have high specific energy density, and have received extensive attention in power system application such as aerospace and unmanned aerial vehicle. However, there are some obstacles, e.g., Li-sulfur battery cathode materials have poor conductivity and rapid capacity decay and their volumes will expand before and after reactions. All these limit their application and promotion. In this work, nitrogen-doped porous carbon nanofibers are introduced to improve the properties of Li-sulfur battery cathode materials. Carbon nanofibers provide a large specific surface area for the reactions and an intertwined conductive network, which effectively promote the electrochemical reactions among the active materials. Besides, the presence of nitrogen atoms and surface pores enhances the absorbability of the reaction intermediates, i.e., lithium polysulfides, resulting in the improvement of the electrode cycle stability. The study results show that the initial discharge specific capacity of the modified sulfur-containing cathode electrode reaches $1078.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $167.5 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. After 100 cycles of charging and discharging, the capacity can be maintained at $525.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and the average capacity decay rate is 0.5% per cycle. When the current density is increased to $1675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the discharge specific capacity can still reaches $502.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, indicating good cycle stability and rate performance.

收稿日期: 2019-01-04; 修回日期: 2019-03-07

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2016YFE0102200); 上海航天科技创新基金项目(SAST2018-114); 北京理工大学 2018 年度博士后创新人才支持计划项目(BX20180038); 装备部装备预研共用技术项目(41421040202)

作者简介: 刘北元(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为锂硫电池正极材料制备及电化学性能。

通信作者: 穆道斌(1968—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为二次电池关键材料及器件。

Key words: sulfur cathode; Li-sulfur battery; porous carbon nanofiber; nitrogen-doped; cycle stability

0 引言

伴随社会的快速进步与发展,化石能源减少与环境污染的问题日益严重,开发新型环保、绿色、可再生的清洁能源成为全球各个国家关注的重点^[1]。锂离子二次电池作为安全、低成本的电化学储能装置,在便携式电子设备、空间电源、电动汽车等方面得到了广泛应用。但是,锂离子二次电池主要使用金属氧化物(磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂和三元材料等)作为正极材料,其理论比容量一般不超过 300 mAh·g⁻¹,导致储能电池的能量密度很难突破 400 Wh·kg⁻¹,难以满足目前对于高比能电池的需求。因此,开发高理论比容量正极材料成为目前发展新型二次电池的关键研究。据了解,国外 SionPower 公司在 2010 年将锂硫电池应用于大型无人机,与以锂离子电池作为动力来源的无人机相比,实现了让无人机在高空低温环境下长时间滞空。单质硫作为锂硫电池正极材料,其理论比容量为 1 675 mAh·g⁻¹,理论比能量可达到 2 600 Wh·kg⁻¹,并且硫单质原料丰富、成本低廉、对环境友好,因此,发展锂硫电池得到了人们的广泛关注^[2-4]。

目前,限制锂硫电池商业化应用的因素主要存在以下几点:1) 硫单质的导电性差,室温电导率仅为 5×10^{-30} S·cm⁻¹,导致活性材料硫化困难;2) 电化学反应中间产物多硫化锂 Li₂S_x (3 < x ≤ 8) 易溶于电解液,在正负极之间反复迁移,引起“穿梭效应”导致活性硫材料损失利用率低,容量衰减快,并且不溶性的 Li₂S₂ 和 Li₂S 易在负极锂金属表面不均匀沉积,形成锂枝晶,影响电池的安全性能;3) 硫被锂化后体积膨胀接近 80%,容易导致电极整体结构破坏等^[5-7]。迄今为止,科研工作者们为了解决以上问题进行了大量的研究,其中,主要方法是将碳材料(碳球、碳纳米管、碳纤维、石墨烯等)与硫单质复合。利用碳基材料的良好导电性能及自身存在的孔或层状结构,一方面能够改善锂硫电池正极导电性差的问题;另一方面能够通过物理阻隔溶解在电解液中的多硫化锂向负极一侧迁移^[8-10]。然而,仅仅依靠物理阻隔对多硫化物的限制作用是有限的,导致循环稳定性变差。为了提高对多硫化物的约束作用,一些能够吸附多硫离子的杂原子被掺杂入碳材料中来改善其离子亲和性^[11-12]。例如,Zhao 等^[13]

通过制备氮掺杂的石墨烯作为锂硫电池正极载体材料,对多硫化物有很好的亲和作用,能够束缚多硫化物的扩散迁移,使得锂硫电池循环稳定性得到改善。Gordin 等^[14]利用氮掺杂介孔碳复合硫正极,通过提高对多硫化物的化学吸附作用,有效改善了锂硫电池的循环稳定性。针对锂硫电池正极材料电导率低、循环稳定性差的问题,本研究通过静电纺丝结合碳化方法制备了氮掺杂的多孔碳纤维用于改性硫正极材料,利用碳纤维骨架良好的导电性实现活性硫材料的高效电化学反应,利用所制备纤维的多孔性及氮原子掺杂提高对多硫化物的吸附能力,实现含硫正极材料循环比容量的低衰减率,以及充放电平台稳定的电化学性能。分析了改性后含硫正极材料循环伏安性能、不同电流密度和小倍率下的恒电流充放电性能等。研究可得:改性后的含硫正极材料在 0.1 C(C 为库伦倍率,1 C=1 675 mA·g⁻¹)倍率下初始放电比容量可达 1 078.3 mAh·g⁻¹,电极极化程度小,活性材料容量发挥出理论比容量的 64.4%,经过 100 周循环后依然可以保持 525.4 mAh·g⁻¹ 比容量,平均每周容量衰减率为 0.5%;当电流密度增大到 1 C 时,依然可以达到 502.3 mAh·g⁻¹ 的放电比容量。本研究结果与纯硫正极相比,表现出良好的循环稳定性和倍率性能。

1 实验

含硫正极的制备:聚氧化乙烯(PEO,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)和聚丙烯腈(PAN,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)按质量比 1:2 称量混合,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,完全溶解后得均匀纺丝液,纺丝电压为 20 kV。将静电纺丝所得 PEOPAN 纤维首先置于马弗炉中低温热处理,然后转移至氩气气氛下的管式炉中,升温至 1 000 °C 进行碳化处理,制备得到氮掺杂多孔碳纤维(NPCNF)。接着与升华硫粉(S,国药集团化学试剂有限公司)按质量比 1.0:1.5 混合均匀,转入密封反应釜内在 155 °C 熔融载硫,制得 NPCNF/S 复合正极材料。

电池组装:将 NPCNF/S 复合正极、导电碳黑 Super P 和聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂按质量比 7:2:1 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制备均匀浆

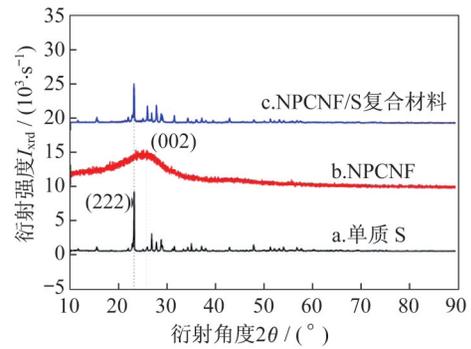
料,以铝箔为集流体,双三氟甲基磺酸亚胺锂(LiTFSI)为添加剂的乙二醇二甲醚(DME)和1,3-二氧戊环溶液(DOL)为电解液,锂片为负极,在真空手套箱中组装成CR2025型扣式电池。

材料表征及电化学性能测试:利用X射线衍射仪(XRD,UltimaIV-185)测试材料成分特征,场发射扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800)观察所制备氮掺杂碳纤维的结构形貌,使用电化学工作站(CHI660e)和蓝电测试系统(CT2001ALand)测试电池循环伏安特性和恒电流充放电性能。

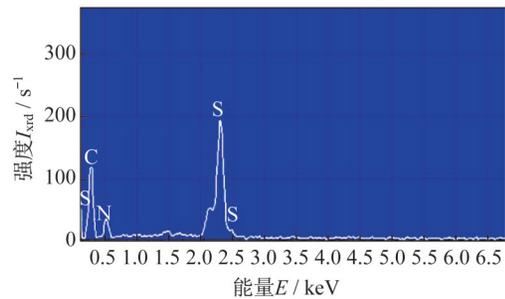
2 分析与讨论

材料成分组成及含量分析如图1所示。其中,图1(a)为实验所用单质S,制备所得氮掺杂多孔碳纤维(NPCNF)和NPCNF/S复合材料的XRD图谱。图1(a)中, 2θ 为衍射角度, I_{xd} 为衍射强度,即每秒记录的X射线光子数。对比曲线a、c可知,NPCNF/S复合材料保持了单质S的X射线衍射特征,说明NPCNF/S复合材料中含有单质S,复合材料衍射峰强度较单质S略低,部分S可能进入了NPCNF孔内,使得纤维表面硫含量减少。曲线b是静电纺丝所得纤维高温热处理后的XRD图谱,显示在 26° 附近有一个漫包峰,对应于石墨结构的(002)晶面,表明经碳化后组成纤维的碳为无定形态,推测实现了部分石墨化,这有利于NPCNF/S复合材料的电子传导^[15]。图1(b)为对NPCNF/S复合材料的能谱分析, E 表示为X射线能量, I_{eds} 为X射线每秒计数。可以看到含有C、S和N元素,证明实现了碳纤维与硫材料的复合,并且氮元素掺杂其中。图1(c)为材料的热重曲线分析, T 为测试温度。从热重曲线可以看出制备所得PEOPAN纤维具有两个放热阶段:第1阶段是 $340\sim 360^\circ\text{C}$ 范围,对应于PAN纤维上的不饱和氰基发生环化反应;第2阶段是 $420\sim 450^\circ\text{C}$ 范围,对应于纤维中PEO的热分解,在碳纤维骨架表面和内部生成孔,以及PAN成碳过程中进一步的环化反应,可以看出由于PEO的加入,最终NPCNF剩余碳质量相较PAN减少。比较单质S以及NPCNF/S的热重曲线可以发现,单质S的失重温度在 $220\sim 370^\circ\text{C}$ 范围,表明制得复合材料NPCNF/S的载硫量为55.6%。

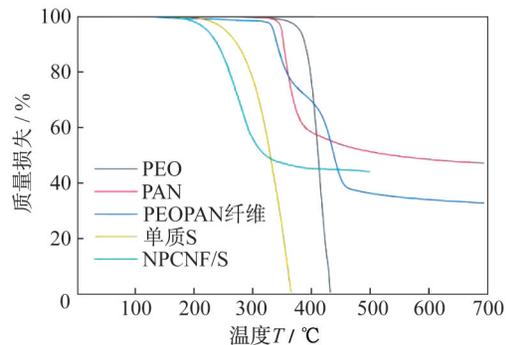
材料的SEM分析如图2所示。从图2(a)可以看出,通过静电纺丝所得碳纤维结构粗细均匀,相



(a) S、NPCNF和NPCNF/S的XRD图谱



(b) NPCNF/S复合材料能谱分析



(c) 材料的热重分析曲线

图1 材料成分组成及含量分析

Fig.1 Analysis of the material composition and content

互交织形成网络,这可以提供大的反应比表面积和广泛的电子传输通路,改善活性材料导电性。图2(b)是热处理后所得碳纤维图,可以看到纤维表面有大小不等的孔生成(图中黑线圈标注),这是因为PEO热分解消失,在碳纤维骨架表面留下孔,它可以有效容纳反应过程中单质S的体积膨胀和吸附中间产物多硫化锂,减轻穿梭效应影响。图2(c)和(d)是NPCNF/S复合材料的SEM图,可以看出硫颗粒均匀负载在碳纤维上,且没有大颗粒团聚,有利于活性材料与电解液更好地接触,促进电化学反应的进行。图3为NPCNF/S的电化学性能分析。

图3(a)显示了所制备的NPCNF/S复合正极材料在 $1.5\sim 2.8\text{ V}$ 之间前4周的循环伏安曲线,图3

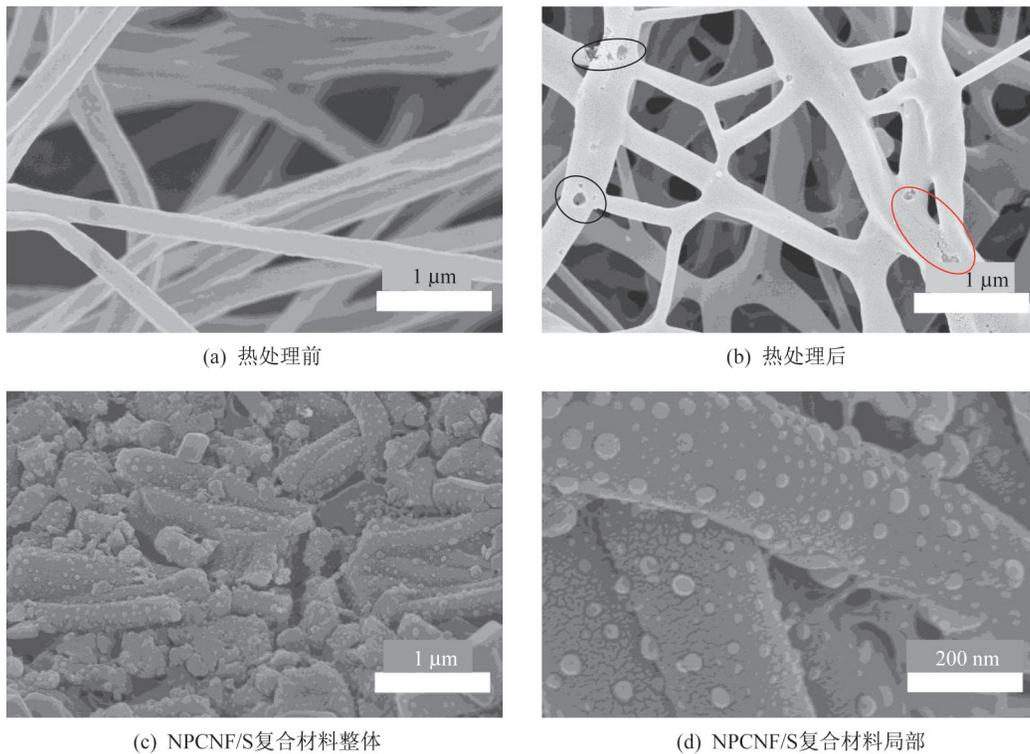


图 2 材料的 SEM 分析图

Fig.2 SEM analysis diagram of the material

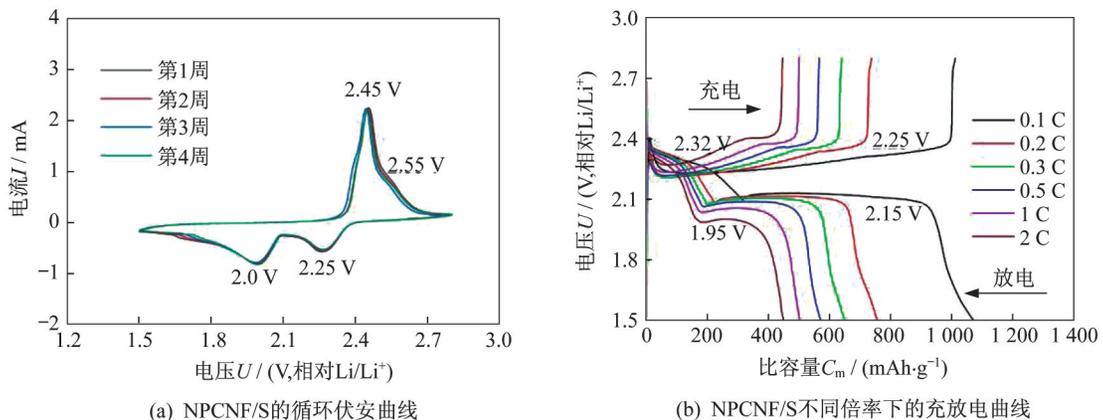


图 3 NPCNF/S 的电化学性能分析

Fig.3 Electrochemical performance analysis of NPCNF/S

(a)中, U 为相对锂(Li)/锂离子(Li^+)电位, I 为电极电流。在每1周的阴极扫描过程中,可以在2.00和2.25 V附近看到两个明显的还原峰,其中,2.25 V处的反应对应于S元素被还原生成可溶性长链状多硫化锂(Li_2S_x , $3 < x \leq 8$),接着2.00 V附近反应则对应于长链状多硫化锂进一步被还原生成不溶的短链状多硫化锂(Li_2S_2 和 Li_2S)。在每1周的阳极扫描曲线上可以看到在2.45和2.55 V附近分别有一个宽峰和较弱的肩峰,分别对应于长链多硫化锂被氧化

生成短链多硫化锂和元素S^[16-17]。随着扫描进行可以发现,前4周氧化峰与还原峰的电位差没有发生明显改变,表明所制备的NPCNF/S复合正极材料极化程度小,峰面积变化不大,表明具有良好的电化学循环稳定性。图3(b)显示了NPCNF/S复合正极材料在不同电流密度下的充放电曲线图,图3(b)中, C_m 为质量比容量。可以看出:在不同电流密度下含硫复合正极对应电压平台分别约为1.95~2.15 V和2.25~2.32 V,这与循环伏安曲线中的峰

值电位接近,表明改性后含硫电极材料极化程度小,且随着充放电循环倍率逐渐增大,含硫电极仍可表现出典型的双平台放电特性;在 $0.1\text{ C}\sim 2\text{ C}$ 倍率下,分别表现出了 $1\ 071.9$ 、 756.2 、 648.8 、 570.4 、 502.3 和 $448.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电比容量,表明具有良好的倍率性能。

材料的电化学性能分析如图 4 所示,图中, D_0 为放电比容量, CE 为库伦效率。图 4(a)显示了 NPCNF/S 和 S 正极的倍率曲线。经过 0.1 C 循环 5 周活化之后, NPCNF/S 电极可以放出 $839.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,保持率为 78.3% ,开始数周的容量衰减可能是因为多硫化锂在电解液中溶解迁移,在正负极之间往复穿梭引起的活性材料损失。当电流密度逐渐增大到 0.2 C 、 0.3 C 、 0.5 C 、 1 C 和 2 C 时,电极恒电流放电可逆比容量仍可以达到 $756.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (占初始放电比容量的 70.5% ,下同)、 $648.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (60.5%)、 $570.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (53.2%)、 $502.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (46.8%) 和 $448.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (41.9%)。相比较,单质 S 电极材料在 $0.1\text{ C}\sim 2\text{ C}$ 倍率充放电循环下,可以分别表现出循环可逆放电比容量 $506.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (70.9%)、 $375.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (52.6%)、 $265.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (37.2%)、 $194\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (27.2%)、 $124.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (17.4%) 和 $84.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (11.8%),表明改性后的含硫电极具有较好的倍率性能与循环稳定性能。

值得注意的是,当电流密度重新回到 0.2 C 时, NPCNF/S 和 S 电极分别得到了 $572.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (占初始 0.2 C 放电比容量的 75.7%) 和 $254.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (67.9%) 的放电比容量,表明改性后的 NPCNF/S 复合正极具有较好的循环可逆性能。图 4(b) 显示了 NPCNF/S 复合正极和 S 正极材料在 0.1 C 电流密度下的 100 周循环充放电测试曲线和对应库伦效率。注意到复合电极材料的初始放电比容量为 $1\ 078.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (理论值为 $1\ 675\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),意味着活性材料容量发挥出理论比容量的 64.4% ;而单质 S 正极初始比容量仅为 $721.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,活性材料容量发挥出 43.1% ,说明氮掺杂多孔碳纤维形成的导电网络有利于促进活性材料的电化学反应,使得 NPCNF/S 复合正极材料表现出更好的性能。经过 100 周恒电流充放电循环之后, NPCNF/S 复合正极材料依然可以保持 $525.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量,容量保持率为 48.7% ,平均库伦效率约 98% 。相比较,单质 S 正极材料只能放出 $224.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 31.1% ;改性后的 NPCNF/S 复合正极循环稳定性更好,说明氮掺杂多孔碳纤维可以增强对多硫化锂的吸附能力,减轻电化学反应过程中的穿梭效应,使得放电比容量衰减减缓^[18-19]。可以发现在循环后期,单质 S 正极比 NPCNF/S 复合正极材料具有更高的库伦效率。

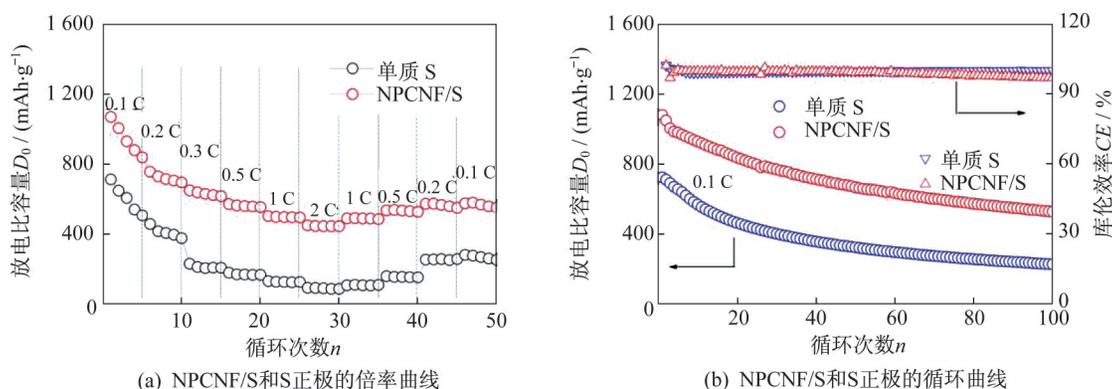


图 4 材料的电化学性能分析

Fig.4 Electrochemical performance analysis of the material

3 结束语

本工作利用静电纺丝结合碳化方法制备了氮掺杂的多孔碳纤维,用于改性硫正极材料,得到 NPCNF/S 复合正极,且研究了正极的充放电循环稳定性。结果显示:在 0.1 C 电流密度下, NPCNF/S 复

合正极的初始放电比容量为 $1\ 078.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;经过 100 周循环后,仍然可以保持 $525.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 放电比容量,容量保持率为 48.7% ,平均每周容量衰减率为 0.5% ,库伦效率约 98% 。相比较,单质 S 正极初始放电比容量仅为 $721.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,100 周循环后只能

放出 $224.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 比容量,容量保持率为 31.1%。表明改性后的含硫正极具有较好的循环稳定性。当电流密度从 0.1 C 增大到 1 C 时,复合电极材料可逆放电比容量能够达到 $502.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,而单质 S 正极材料放电比容量仅为 $124.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,表明改性后的含硫正极具有较好的倍率性能。改性后 NPC-NF/S 复合正极电化学性能较好,原因是其结构由相互交织的碳纤维骨架构成,能够提供大的反应比表面积,有利于促进活性材料电化学反应的进行,碳纤维的表面孔可以容纳反应过程中 S 的体积膨胀并且配合氮原子掺杂吸附中间产物多硫化锂,减轻穿梭效应,降低了比容量衰减率,提高了循环稳定性。

参考文献

- [1] LARCHER D, TARASCON J. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(1): 19-29.
- [2] ARUMUGAM M, CHUNG S H, ZU C X. Lithium-sulfur batteries: progress and prospects [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 1980-2006.
- [3] PENG H, HUANG J, CHENG X, et al. Review on high-loading and high-energy lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (24) : 1700260.
- [4] 陈雨晴,杨晓飞,于滢,等. 锂硫电池关键材料与技术的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(2): 169-189.
- [5] GUO X, LI K, BAO W, et al. Highly reversible lithium polysulfide semiliquid battery with nitrogen-rich carbon fiber electrodes [J]. *Energy Technology*, 2017, 6(2): 1700531.
- [6] ARUMUGAM M, FU Y, SHENG-HENG C, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(23): 11751-11787.
- [7] ARUMUGAM M, YU X, WANG S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(3): 16103.
- [8] ZHANG J, HUANG M, XI B, et al. Systematic study of effect on enhancing specific capacity and electrochemical behaviors of lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8 (2) : 1701330.
- [9] ZHONG Y, XIA X, DENG S, et al. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: rapid puffing fabrication from rice and its applications in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8 (1) : 1701110.
- [10] 张强,程新兵,黄佳琦,等. 碳质材料在锂硫电池中的应用研究进展[J]. *新型炭材料*, 2014, 29(4): 241-264.
- [11] YANG J, JING X, ZHOU X, et al. Functionalized N-doped porous carbon nanofiber webs for a lithium-sulfur battery with high capacity and rate performance [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(4): 1800-1807.
- [12] 苏香香,杨蓉,李兰,等. 氮掺杂石墨烯的制备及其在化学储能中的研究进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(2): 137-146.
- [13] QIU Y, LI W, ZHAO W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4821-4827.
- [14] SONG J, XU T, GORDIN M, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(9): 1243-1250.
- [15] YANG D S, SUDESHNA C, RAJESH K P, et al. Preparation of nitrogen-doped porous carbon nanofibers and the effect of porosity, electrical conductivity, and nitrogen content on their oxygen reduction performance [J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(5): 1236-1244.
- [16] MAO M, CUI C, WU M, et al. Flexible ReS_2 nanosheets/N-doped carbon nanofibers-based paper as a universal anode for alkali (Li, Na, K) ion battery [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 346-352.
- [17] PANG Q, KUNDU D, CUISINIER M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4759.
- [18] SONG J, GORDIN M, XU T, et al. Strong lithium polysulfide chemisorption on electroactive sites of nitrogen-doped carbon composites for high-performance lithium-sulfur battery cathodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54 (14) : 4325-4329.
- [19] LU Q, ZHONG Y, ZHOU W, et al. Dodecylamine-induced synthesis of a nitrogen-doped carbon comb for advanced lithium-sulfur battery cathodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(9): 1701659.