

锂硫电池膨胀氧化石墨/硫复合正极材料的制备及其性能

毛艳 张传辉 张洋 王琪 徐桂良 黄令* 李君涛 孙世刚

(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 以棒状石墨为原料, 采用改良的 Hummers 法与热处理制备得到膨胀氧化石墨(E-GO), 利用在酸性水溶液中归中化学反应的方法合成纳米尺寸的硫颗粒, 使其嵌入到膨胀氧化石墨的内部, 制备了膨胀氧化石墨-硫复合材料。采用红外光谱, X-射线光电子能谱表征了膨胀氧化石墨表面官能团的存在和种类; X-射线衍射分析结果表明生成的硫属于斜方晶结构; 扫描电子显微镜和透射电镜分析证明了材料中硫的均匀分布。恒电流充放电结果表明该复合正极材料的首次放电容量为 $1\ 020\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 周循环之后其容量还保持在 $650\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右; 材料的倍率性能和库伦效率优异, 这可能得益于小尺寸的硫在材料中均匀分布, 以及表面官能团对硫的固定化作用。

关键词: 单质硫; 归中化学反应; 锂硫电池; 膨胀氧化石墨

中图分类号: O646.54 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)05-0889-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.141

Synthesis and Electrochemical Performance of Novel Expanded Graphite Oxide/Sulfur Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries

MAO Yan ZHANG Chuan-Hui ZHANG Yang WANG Qi

XU Gui-Liang HUANG Ling* LI Jun-Tao SUN Shi-Gang

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The expanded graphite oxides were prepared by modified Hummers method. The expanded graphite oxide/sulfur (E-GO/S) composites have been successfully prepared by a new chemical reaction method based on comproportionation in the acidic aqueous solution. FT-IR, XPS were characterized the existence of functional groups on the surface of expanded graphite oxide. XRD results showed that the as-prepared sulfur belongs to orthorhombic system. SEM and TEM results indicated the uniform distribution of the sulfur in the composite. The electrochemical test showed that the expanded graphite oxide/sulfur (E-GO/S) composites can deliver the highest discharge capacity of $1\ 020\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the first cycle, after 100 cycles of charge-discharge, the discharge capacity of the composites keep the capacity of *ca.* $650\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and have the excellent rate performance and coulombic efficiency that may be attributed to the homogeneous distribution of sulfur in the composites and the chemical approach to fix sulfur and the lithium polysulfides via the chemical bonds with the functional groups on the surface of expanded graphite oxide.

Key words: elemental sulfur; comproportionation; lithium-sulfur battery; expanded graphite oxide

收稿日期: 2012-12-01。收修改稿日期: 2013-01-06。

国家“973”计划(No.2009CB220102)和国家基础科学人才培养计划(No.J1210014)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: huangl@xmu.edu.cn

0 引言

锂硫电池是一类非常具有吸引力的新型高比能电池体系,近年来受到电池研究工作者的广泛关注。硫具有超高的理论比容量和比能量,在电池的放电过程中,假设 S 和 Li 完全反应生成 Li_2S ,则会得到 $1\ 675\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量和 $2\ 600\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的比能量。此外硫还具有廉价,自然界储量丰富且环境友好等其他锂离子电池正极材料无法媲美的优点^[1-3]。但是,任何事物都具有两面性,锂硫电池优点突出,很多限制因素却阻碍了其大规模的实际应用。首先是硫的绝缘性问题,作为电池材料而言,优良的导电性是最基本的要求,硫在室温下的导电率却只有 $5\times 10^{-30}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[4];其次,更亟待解决的是它的快速衰减问题:在充放电过程中产生的中间产物多硫化物(S_n^{2-})易溶解在电解质中,并向负极转移,与锂负极反应生成不可溶解的沉淀物,造成活性物质的损失和较大的能量损耗;另外,生成的沉淀物吸附在负极表面,导致电池的内部阻值升高,产生穿梭效应^[5-7]。

近几十年来,前人很多优秀的工作致力于解决硫的利用率低和循环性能差等问题。由于硫的绝缘性质,将硫和导电材料复合,制备复合材料成了必然步骤。很多导电材料被用来与硫进行复合,包括 MWCNTs^[8-9],导电聚合物^[10-12],介孔碳^[4,13-14],石墨烯^[15]等。另一方面,对电解液进行了优化:(一)选择合适的溶剂;(二)加入添加剂。比如添加 LiNO_3 会起到保护负极的作用,从而达到改善库伦效率的目的^[16-17]。

基于碳材料表面的含氧官能团具有固硫的作用^[18]。在本文中,我们利用膨胀氧化石墨表面上的含氧官能团来吸附硫单质和中间产物多硫化锂。另外在载硫方式上也进行了创新,利用在酸性水溶液中硫的高价盐和低价盐的归中化学反应的方式来制备硫-碳复合材料,该复合材料电化学测试表明具有良好的储锂性能。

1 实验部分

1.1 膨胀氧化石墨的制备

以棒状石墨为原料,采用改良的 Hummers 法^[19-20]制备得到氧化石墨(GO),将 GO 置于含有流动 Ar 气氛的管式炉中,在 $400\ ^\circ\text{C}$ 的温度下膨胀,得到产物膨胀氧化石墨(E-GO)。

1.2 膨胀氧化石墨/硫(E-GO/S)的制备

E-GO/S 是在酸性水溶液中制备得到的。将 $200\ \text{mg}$ 的 E-GO, $0.88\ \text{g}$ 的 Na_2SO_3 , $2.88\ \text{g}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 依次加入到圆底烧瓶中,再加入 $120\ \text{mL}$ 的去离子水,磁力搅拌 $30\ \text{min}$ 。用恒压漏斗逐滴滴加 $20\ \text{mL}$ 的 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。大约 $1\ \text{h}$ 滴加完毕,将恒压漏斗取下,密封瓶口防止中间产物 H_2S 和 SO_2 气体逸出,在常温下持续搅拌 $12\ \text{h}$,抽滤,洗涤, $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥 $24\ \text{h}$ 得到膨胀氧化石墨-硫复合材料。为了说明膨胀氧化石墨上的含氧官能团对硫有吸附作用,将膨胀氧化石墨置于流动还原性气氛的管式炉中 $400\ ^\circ\text{C}$ 处理 $6\ \text{h}$,将其表面的官能团去掉,按同样的方法制备了膨胀石墨/硫(E-G/S)复合材料作为对比实验。

1.3 材料表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet 380)用来表征膨胀氧化石墨(E-GO)表面官能团的种类;使用元素分析仪(Vario EL III)来测定复合材料中硫的含量;利用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'pert PRO)对 E-GO 和 E-GO/S 进行物相分析;样品的形貌以及各元素的分布采用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800)和透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F-30 or JEOL-2100)来表征;样品载硫之前和之后的比表面积的变化用 Brunauer-Emment-Teller (BET, Micromeritics Tristar 3000)来表征。使用 X 射线光电子能谱(XPS, Spes PHOIBOS 100 analyzer)进一步确定 E-GO 表面官能团的存在和种类,同时给出 E-GO/S 复合材料的元素信息。

1.4 电池的组装和电化学测试

将膨胀氧化石墨/硫复合材料,导电剂,水性粘结剂 LA132 按 $7:2:1(m/m/m)$ 配比搅拌 $24\ \text{h}$,将浆料均匀地涂覆在粗糙过的铝箔上面(对比实验与上述一致)。 $55\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $18\ \text{h}$ 后,在充满氩气的手套箱中将极片组装成 2025 型扣式电池,以纯锂片为负极,电池隔膜为微孔聚丙烯膜(Celgard2400)。使用 $50\ \mu\text{L}$ 的 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiTFSI/DME}+\text{DOL}$ ($1:1, V/V$) 加入 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiNO}_3$ ^[7] 作为添加剂的电解液。恒电流充放电测试是在 Neware BTS-610 充放电仪上进行的,电压范围在 $1.5\sim 3.0\ \text{V}$ 之间。使用电化学工作站 CHI660 进行循环伏安(CV)测试,设定扫速为 $0.2\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压窗口为 $1.5\sim 3.0\ \text{V}$ 。电化学阻抗测试(EIS)在 PARSTAT 2263 上进行,以 $\pm 10\ \text{mV}$ 为振幅,频率范围为 $0.01\ \text{Hz}\sim 100\ \text{kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 膨胀氧化石墨的红外光谱分析

图1示出膨胀氧化石墨(E-GO)的红外光谱测试结果, 其红外光谱在 $3\ 430\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 722\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$ 、和 $1\ 055\ \text{cm}^{-1}$ 等位置出现吸附峰, 根据文献^[21]可知, 膨胀氧化石墨表面存在-COOH ($3\ 430\ \text{cm}^{-1}$); C=O ($1\ 722\ \text{cm}^{-1}$); O-H ($1\ 622\ \text{cm}^{-1}$); C-OH ($1\ 384\ \text{cm}^{-1}$); C-O ($1\ 055\ \text{cm}^{-1}$) 等官能团。

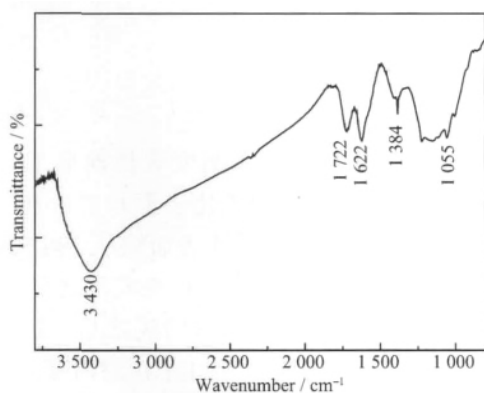


图1 膨胀氧化石墨的 FT-IR 光谱图

Fig.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectrum of the expanded graphite oxide (E-GO)

2.2 材料的 X-射线衍射分析结果

对 E-GO 和载硫量为 75.13wt% 的 E-GO/S 复合材料进行物相分析, 结果如图 2 所示。图 2 底部红色柱状图是 S 的 Fddd 型斜方晶结构的标准谱峰。E-GO 样品在 $2\theta=24^\circ$ 左右的位置出现一个比较明显的(002)衍射峰, 由此也可以说明制备的碳材料保有晶体结构, 不具备石墨烯的完美单层结构^[22](图 2a)。E-GO/S 样品的硫含量很高, 达到 75.13wt%, 所以不可避免的在复合材料的表面有单质硫的存在, 对比图 2b 和硫的标准衍射峰我们可以发现, 复合材料

的衍射峰和 S 的 Fddd 型斜方晶结构的标准谱峰基本上吻合的。由此可以得知, 通过化学反应生成的硫是斜方晶结构, 这种形态的硫在 $95.5\ ^\circ\text{C}$ 温度以下是最稳定的^[23]。

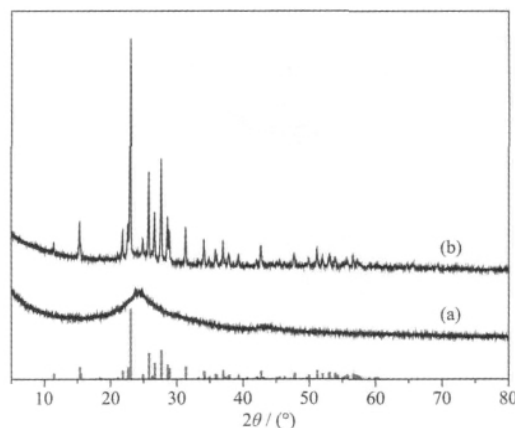


图2 (a) E-GO; (b) E-GO/S 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of composites (a) E-GO; (b) E-GO/S

2.3 材料的 X-射线光电子能谱分析结果

图 3a 示出 E-GO 样品 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱图, 经过软件 XPSpeak 4.1 拟合, 分别在结合能为 284.61 eV, 285.84 eV, 287.92 eV 和 289.23 eV 出现 4 个峰, 对应的化学键分别为 C-C 或 C-H, C-O, C=O(羰基)或 O-C-O 和 COO^- (羧基)^[24-26], 这个结果与 FTIR 结果基本一致, 进一步证实了 E-GO 表面官能团的存在和种类。图 3b 表示的是 E-GO/S 复合材料的 $\text{S}2p$ 的 XPS 结果, 拟合分峰后得到 3 个峰, 结合能分别为 163.89 eV, 164.98 eV 和 168.83 eV, 依次对应的是单质硫^[24], 亚砷^[25], 和硫酸盐^[26,27]的硫形式, 也就意味着复合材料中硫并不简单地以单质的形式存在, 硫和含氧官能团会发生化学结合, 生成化学键。

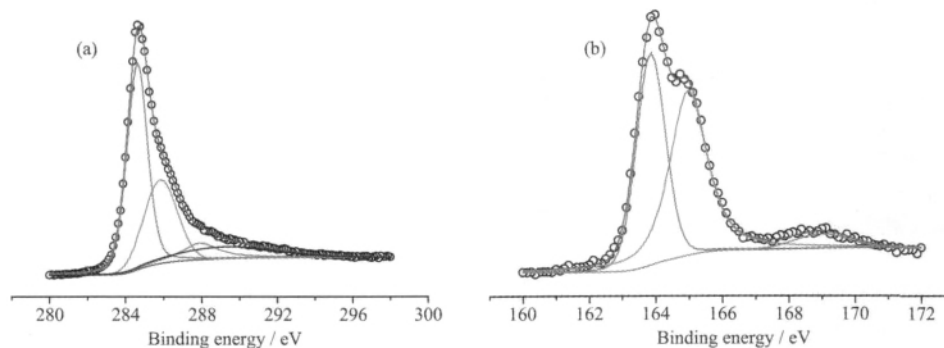


图3 材料的 X-射线光电子能谱(XPS); (a) E-GO $\text{O}1s$ 谱图; (b) E-GO/S $\text{S}2p$ 谱图

Fig.3 X-ray photoelectronic spectra (XPS) of composites; (a) $\text{O}1s$ spectrum of the E-GO; (b) $\text{S}2p$ spectrum of the E-GO/S

2.4 形貌和元素分布结果

图 4 表示的是 SEM 和 TEM 结果。图 4a 是 E-GO 的 SEM 结果, 表明棒状的石墨发生了剥离, 但它的层状结构并不是单层的, 这也是我们称这种材料为膨胀氧化石墨而不是氧化石墨烯的原因。与没

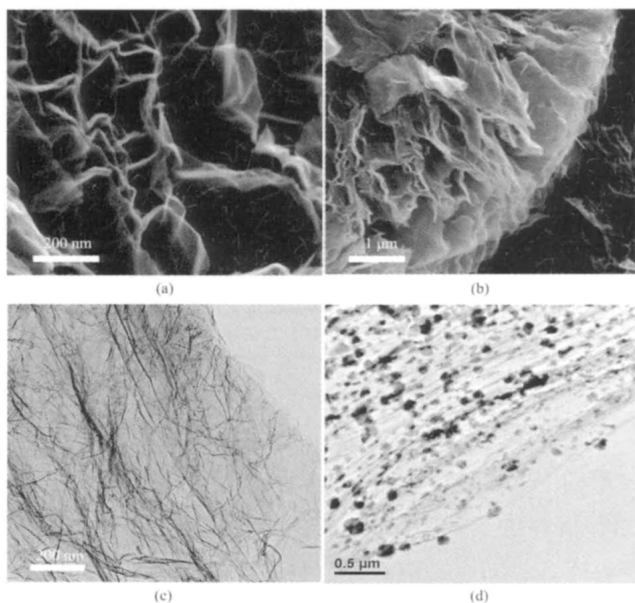


图 4 SEM 图像: (a) E-GO, (b) E-GO/S; TEM 亮场图像: (c)E-GO,(d)E-GO/S

Fig.4 SEM images of (a) E-GO, (b) E-GO/S; and TEM bright field images of (c) E-GO, (d) E-GO/S

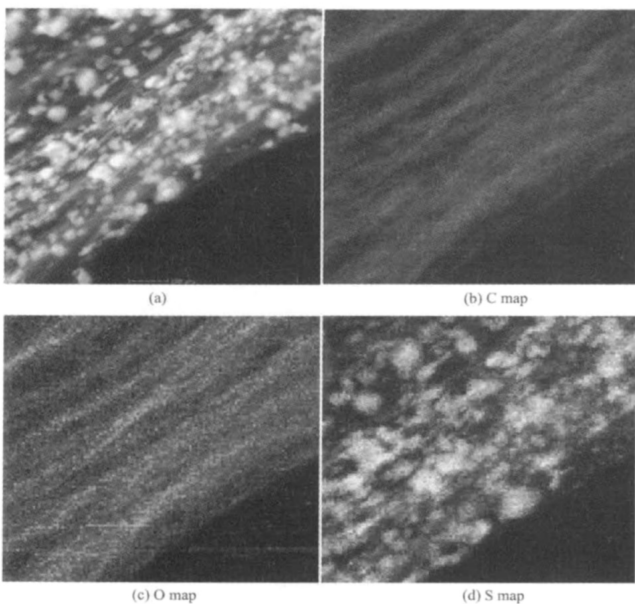


图 5 (a) E-GO/S 的 TEM 暗场图形; 面扫各元素分布 (b) 碳元素, (c) 氧元素, (d) 硫元素

Fig.5 Dark field image of E-GO/S (a); and the corresponding elemental mappings for carbon (b), oxygen (c) and sulfur (d)

有载硫之前的 E-GO 相比, E-GO/S 形貌发生了明显的变化(图 4b)。TEM 亮场(图 4c 和图 4d)表明膨胀氧化石墨载硫前后的形貌变化。图 4c 可以看出膨胀氧化石墨是由多层石墨结构构成; 图 4d 说明硫在复合材料中分布均匀, 硫纳米颗粒的尺度分布较窄, 主要集中在 100 nm 左右。

为了进一步观察 E-GO/S 样品中各个元素的分布情况, 对样品局部区域进行了面扫, 结果如图 5 所示, 分析表明 E-GO/S 复合材料含有 C, O, S (图 5b, 5c, 5d) 元素, 而且它们在整个区域内分布均匀, 没有发生局部聚集。

2.5 BET 测试结果

N_2 吸脱附等温线用来测定载硫前后 E-GO 的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积的变化, 从图 6 可以看出 E-GO 载硫前后比表面积从 $296.529 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小至 $21.553 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。E-GO 在载硫之前有较大的比表面积, 当复合 75.13wt% 的硫之后, 比表面积大幅下降, 说明硫已经嵌入到 E-GO 的内部。

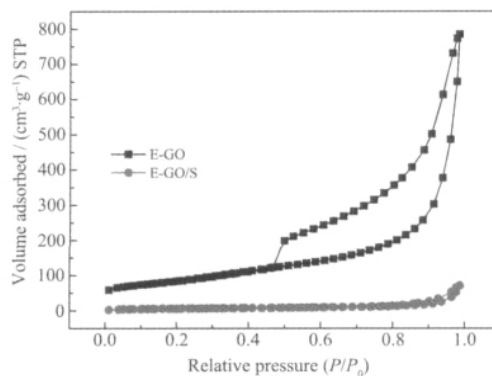


图 6 E-GO 和硫含量为 75.13wt% E-GO/S 的 N_2 吸脱附等温线

Fig.6 N_2 sorption isotherms of E-GO and sulfur content 75.13wt% E-GO/S nanocomposite

2.6 循环伏安特性

图 7 示出 E-GO/S 复合材料的伏安特性, 电位区间为 1.5~3.0 V, 扫速为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这是一个典型的硫正极的充放电过程, 从图中可以看出硫和锂反应是一个多步反应过程^[28], 曲线上有 1 个氧化峰, 2 个主要的还原峰。负向扫描的过程中在 2.3 V 和 2.05 V 左右出现 2 个还原峰, 其中 2.3 V 左右的还原峰表示的是单质硫生成链多硫化锂 (Li_2S_n , $4 \leq n < 8$) 的过程, 2.05 V 处表示的是长链多硫化锂还原生成短链多硫化锂 (Li_2S_n , $n < 4$) 和硫化锂 (Li_2S) 的过程。正向扫描在 2.45 V 左右出现 1 个尖锐的氧化

峰, 表明的是多硫化锂和 Li_2S 氧化生成单质硫的过程。比较发现, 还原峰的位置随着扫描周数的增加有向高电位偏移的趋势, 氧化峰则有向低电位偏移的趋势, 说明电池的可逆性得到了提高^[18]。

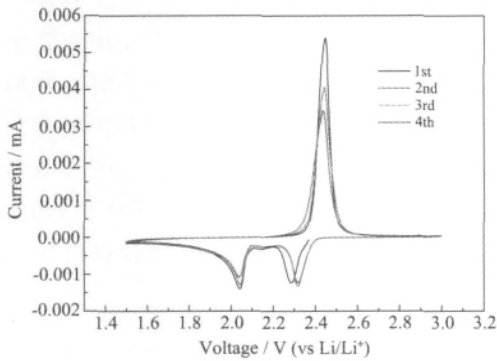


图 7 扫速为 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的电池的循环伏安曲线
Fig.7 Cyclic voltammetry curves of the as-prepared coin cell at scan rate of $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

2.7 电池的充放电性能

图 8a 表示 E-GO/S 正极材料在 0.1C ($1\text{C}=1\ 675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 电流密度下循环不同周数后的充放电平台曲线。从这个典型的锂硫电池体系的特征曲线可见, 所有曲线上均清晰地显示两个放电平台, 表明

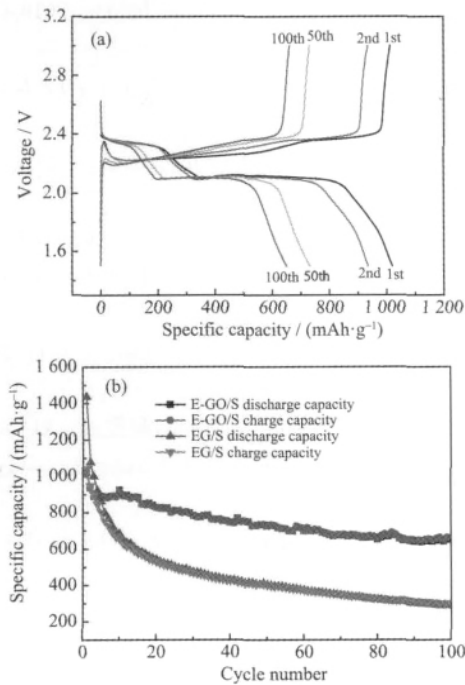


图 8 (a) 电池的充放电平台曲线, (b) E-GO/S 复合材料和 E-G/S 复合材料的循环性能
Fig.8 (a) Discharge/charge profiles of different cycles at 0.1C rate, (b) Cycling performance of E-GO/S composite and E-GO composite

单质硫和锂反应生成多硫化物或 Li_2S 是个多步反应过程, 与循环伏安测试结果一致。并且复合材料的可逆性很好, 即使电池循环 100 周之后, 电压平台还很明显而且稳定。比较 E-GO/S 和 EG/S(图 8b) 这两种材料的循环性能, 可以得出以下结论: E-GO/S 材料首次放电容量为 $1\ 020 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 周循环之后容量还保持 $650 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右(本文中, 容量均是基于复合材料中的硫计算得到的)。EG/S 材料(载硫率为 53.99%) 首次放电容量高于 E-GO/S 材料的首次放电容量, 达到 $1\ 437 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能是由于去掉官能团以后的 EG 材料的导电性能优于 E-GO 材料所致。但是 EG/S 材料容量衰减迅速, 100 周循环之后容量只有 $287 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是因为去掉 E-GO 表面的官能团之后硫和碳材料之间的结合力下降, 导致容量的快速衰减。由于电解液中加入 LiNO_3 这种添加剂, 电池的库伦效率得到很大的提高。E-GO/S 样品首次的库伦效率为 99.3%, 并且在 100 周循环过程中库伦效率都保持 100% 左右。

为了表征 E-GO/S 复合材料的倍率性能, 测试结果如图 9 所示, 电池电流密度从 0.1C 逐渐增加到 3C , 再回到 0.2C 。在 0.1C 的电流密度下, 容量基本上保持在 $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 电流密度达到 3C 时, 容量还保持在 $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右, 当电流密度恢复到 0.2C 之后, 电池的容量恢复得很好, 表明该复合材料具有较好的倍率性能。

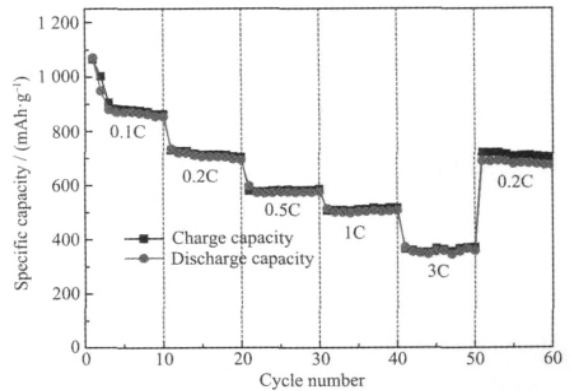


图 9 E-GO/S 复合材料的倍率性能
Fig.9 Rate capabilities of the E-GO/S composite cathodes

2.8 电化学交流阻抗测试

采用电化学交流阻抗谱用来表征电池在原始状态和经过不同周数充放电之后的阻抗变化。由文献^[29-30]可知, 接触阻抗(R_c)包括电解液的离子阻抗, 电极/电解液的界面阻抗, 在图 10a 中表现为实轴

Z' 的截距。高频半圆直径大小对应为锂离子穿梭 SEI 膜的阻抗(R_s), 中频半圆直径大小对应的是电子在电极/电解液界面迁移阻抗(R_{ct}), 表明电子转移的动力学性质。低频区斜线斜率表示的锂原子的扩散阻抗(Warburg 阻抗)。比较图 10a 中不同放电周数的阻抗曲线可知, 电极的接触阻抗基本一致。电池在未进行放电的原始状态阻抗曲线由中频区的半圆和低频区的斜线构成, 其等效电路由图 10b 所示。由此可知 SEI 膜是在充放电的过程中产生的, 原始状态电极没有形成 SEI 膜。且它的接触阻抗值和电荷转移阻抗值比放电之后的状态要高。这是因为电极材料含有导电性很差的官能团, 放电循环之后硫的分布更加均匀, 且电池的动力学性质更好。放电之后电池的阻抗曲线和原始状态相比, 在高频区多了一个半圆, 这是锂离子在 SEI 膜中穿梭阻抗, 对应的等效电路如图 10c 所示。比较经过 1、5、20 次循环之后的阻抗曲线发现接触电阻有稍稍减小而后保持稳定的趋势, 等效于 SEI 膜厚度的变化。比较图 10a 中四条曲线可以发现低频区斜线的斜率几乎没有发生什么变化, 说明 Warburg 阻抗值在整个过程中没有发生大的变化。

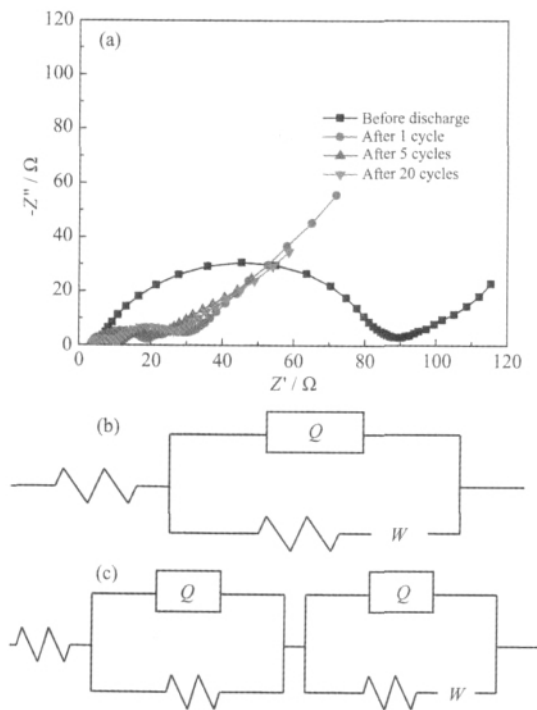


图 10 (a) 不同状态下 Li/S 电池的阻抗谱, 等效电路(b) 充放电之前, (c) 充放电之后

Fig.10 (a) Electrochemical impedance spectra (EIS) of Li/S cell at different cycle numbers, Equivalent circuit (b) initial state; (c) After charge-discharge

3 结 论

用简单的方法制备了具有较大比表面积的膨胀氧化石墨(E-GO)材料。利用在酸性溶液中归中化学反应生成硫嵌入到 E-GO 内部的方法制备了含硫复合材料。利用 E-GO 表面上的官能团来固定硫和锂硫充放电过程的中间产物, 提高了复合材料的循环性能和倍率性能。E-GO/S 复合材料恒电流充放电实验结果表明, 0.1C 电流密度下, 首次放电容量为 $1\ 020\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 周之后容量还保持在 $650\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。EIS 实验证实 E-GO/S 复合材料在充放电中会形成 SEI 膜。

参考文献:

- [1] Marmorstein D, Yu T H, Striabel K A, et al. *J. Power Sources*, **2000**,**89**:219-226
- [2] Peled E, Gorenshtain A, Segal M, et al. *J. Power Sources*, **1989**,**26**:269-271
- [3] Jin B, Kim J, Gu H, *J. Power Sources*, **2003**,**117**:148-152
- [4] Liang C, Dudney N. J, Howe N. J, *Chem. Mater.*, **2009**,**21**:4724-4730
- [5] Hassoun J, Scrosati B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:2371-2374
- [6] Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:A800-A805
- [7] Zheng G Y, Yuan Y, Cha J J, et al. *Nano Lett.*, **2011**,**11**:4462-4467
- [8] WU Ying-Lei(伍英蕾), YANG Jun(杨军), WANG Jiu-Lin(王久林), et al. *Acta. Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):283-290
- [9] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. *Electro. Acta*, **2006**,**51**:1330-1335
- [10] MA Ping(马萍), ZHANG Bao-Hong(张宝宏), XU Yu-Hong(徐宇虹), et al. *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2007**, **27**(3):30-33
- [11] Wang J, Chen J, Konstantinov K, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:4634-4638
- [12] Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. *Solid State Ionics*, **2011**, **192**:347-350
- [13] Ji X L, Lee K T, Nazar L F, *Nat. Mater.*, **2009**,**8**:500-506
- [14] Chen S R, Zhai Y P, Xu G L, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**:9549-9555
- [15] Wang J Z, Lu L, Choucaire M, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:7030-7034
- [16] Aurbach D, Pollak E, Elazari R, et al. *J. Electrochem. Soc.*,

- 2009,156:**A694-A702
- [17]Liang X, Wen Z Y, Liu Y, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196:**9839-9843
- [18]Ji L W, Rao M, Zheng H M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133:**18522-18525
- [19]Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, et al. *Carbon*, **2004,42:**2929-2937
- [20]Ji L, Tan Z, Kuykendall T R, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011,13:**7170-7177
- [21]Ji F, Li Y L, Feng J M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009,19:**9063-9067
- [22]Lee K R, Lee K U, Lee J W, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010,12:**1052-1055
- [23]Tischer R P. *Sulfur Electrode*. New York: Academic Press, **1983:**220
- [24]Wagner C D, Riggs W H, Davis L E, et al. *A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Eden-Prairie, **1979**.
- [25]Pietrzak R, Wachowska H, *Fuel Processing Technology*, **2006,87:**1021-1029
- [26]Littlejohn D, Chang S G, *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena*, **1995,71:**47-50
- [27]Demir-Cakan R, Morcrette M, Nouar M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011,133:**16154-16160
- [28]Sun M M, Zhang S C, Jiang T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008,10:**1819-1822
- [29]Aurbach D, Gamolsky K, Markovsky B, *Electrochim. Acta*, **2002,47:**1423-1439
- [30]Wang Y X, Huang L, Sun L C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22:**4744-4750