

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2019.01.007

# 玉米芯基多孔碳的制备及其在锂硫电池中的应用

燕映霖, 魏一奇, 李巧乐, 陈世煜, 蔺佳明, 杨蓉, 许云华

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 锂硫电池理论比容量高、成本低、环境友好,但硫正极仍面临导电性差、容量衰减快、体积膨胀等问题。采用生物质废弃物玉米芯作为碳源,KOH为活化剂,通过不同工艺制备了三种多孔碳材料。利用XRD、SEM、BET等对多孔碳产品的物相形貌等进行表征后发现,采用一次活化工艺所制备的多孔碳材料具有大量相互贯通的孔道结构,故具有高的比表面积( $1\,578.64\text{ m}^2/\text{g}$ )与较大的孔容( $0.93\text{ cm}^3/\text{g}$ )。覆硫后用于锂硫电池正极,可作为三维导电骨架显著提高硫正极的导电率,并对单质硫表现出较高的吸附性能。电化学测试表明改性正极材料首次放电比容量为 $1\,050.7\text{ mAh/g}$ ,50周循环后容量保持率为 $50.4\%$ 。综合对比表明,一次活化工艺为利用此类生物质废弃物制备多孔碳材料提供了优化方案。

**关键词:** 锂硫电池; 正极; 玉米芯; 生物质; 多孔碳; 高比表面积

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2019)01-0040-07

## Preparation of corncob-derived porous carbon materials and the application in lithium-sulfur batteries

YAN Yinglin, WEI Yiqi, LI Qiaole, CHEN Shiyu, LIN Jiaming, YANG Rong, XU Yunhua

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Lithium-Sulfur (Li-S) battery has received an increasing attention due to high theoretical capacity, low cost and environmental friendliness, but it still faces a lot of drawbacks, including the poor conductivity of S, capability fading and volume expansion. In this paper, three different processes were managed to fabricate biomass derived porous carbon materials with corncob as the carbon source, and KOH as the activating agent. The synthesized carbon materials were characterized by XRD, SEM, BET, etc. Among them, the product fabricated by the one-step activation method delivered a three-dimensional interconnected microstructure with abundant micro/mesopores, and thus it possessed the largest specific surface area ( $1\,578.64\text{ m}^2/\text{g}$ ) and the largest total pore volume ( $0.93\text{ cm}^3/\text{g}$ ). After being combined with S, the C/S composite as cathode materials, the electronic conductivity was significantly improved and the carbon material exhibited a strong adsorption to S. The electrochemical testing results demonstrated that the obtained C/S composite cathode exhibited a high initial specific capacity ( $1\,050.7\text{ mAh/g}$ ) and good capacity retention ( $50.4\%$ ) after 50 cycles. A promising commercial synthesis method is suggested for biomass wastes derived porous carbon materials.

**Key words:** Li-S battery; cathode; corncob; biomass; porous carbon; high specific surface area

锂二次电池在能源的储存和转化领域发挥着重要作用,但目前常见的过渡金属氧化物( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )和磷酸盐类( $\text{LiFePO}_4$ )锂离子电池正极

材料已无法满足电动汽车和便携式移动设备日益增长的能量密度需求。因此,研发能量密度高、性价比高的新型二次电池已经成为当前研究的重点<sup>[1]</sup>。锂

收稿日期: 2018-03-13

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350);国家自然科学基金资助项目(51702256);陕西省科技计划资助项目(2017GY-160);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2017JQ5055)

作者简介: 燕映霖,男,讲师,博士,研究方向为纳米功能材料。E-mail: yyl3550@xaut.edu.cn

硫电池被认为是最具潜力的下一代二次电池之一,主要是由于单质硫正极具有超高的理论比容量(1 675 mAh/g),并且价格低廉,无毒无害,环境友好<sup>[2]</sup>。但锂硫电池也存在以下三点主要问题。首先,单质硫与其放电最终产物都是电子绝缘体;其次,锂硫电池在充放电过程中的长链聚硫离子( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ )易溶解于电解液,在电势差和浓度梯度下可在正负极之间来回穿梭,造成较大容量衰减;此外,硫在充放电过程中将出现严重的体积膨胀。这些问题都极大地限制了锂硫电池的商业应用<sup>[3-4]</sup>。

针对锂硫电池中的上述问题,研究者提出以导电材料(多孔碳、导电聚合物、金属氧化物等)作为载体与单质硫复合,以提高其导电性能<sup>[5]</sup>。其中,多孔碳材料具有良好的导电性、轻的质量、发达的孔隙结构,超高的比表面积,稳定的电化学界面,是电极活性物质的理想载体<sup>[5-6]</sup>。将单质硫分散在碳材料中形成硫碳复合材料,已被广泛应用于锂硫电池正极材料的研究中。

生物质材料具有廉价易得、可再生的特点<sup>[7]</sup>,如竹子<sup>[8]</sup>、大豆<sup>[9]</sup>、棉花<sup>[10]</sup>、橡树果壳<sup>[11]</sup>、山竹果皮<sup>[12]</sup>等,都可被用于生产多孔碳材料。在我国,玉米一直是我国粮食结构中的关键作物之一。玉米生产地分布在东北经黄淮海向西南延伸的广阔地区,而作为农业废弃物的玉米秸秆、玉米芯、玉米苞叶等大都未经处理在田间随意焚烧,焚烧后的灰质中含有过量的氮、磷元素则大大超过了土地的承载负荷,造成了严重的污染<sup>[13-14]</sup>。对这部分农业废弃物的高附加值利用,不仅可获得可再生与可持续的碳源,也对保护环境具有重要作用。

本文采用玉米芯作为原材料,采用三种不同的碳化方法(直接碳化法,一次活化法,两次活化法)制备多孔碳材料。实验结果表明一次活化法制备的碳材料具有高比表面积( $1\,578.64\text{ m}^2/\text{g}$ )与较高的孔容( $0.93\text{ cm}^3/\text{g}$ )。此外,因其发达的分级多孔结构,当用于改性锂硫电池正极材料时,可获得较好的充放电性能与循环稳定性。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

玉米芯(陕西省,西安市),升华硫(S,天津市福晨化学试剂厂),盐酸(HCl,西安科鑫化学试剂有限公司),氢氧化钾(KOH,天津市科密欧化学试剂有限公司),N-甲基-2-吡咯烷(NMP,阿拉丁试剂有限公司),聚偏氟乙烯(PVDF,天津金牛电源材料有限责任公司),导电石墨(KS-6,天津登峰化学试剂厂),锂片(洛阳昊华化学试剂公司),隔膜、铝箔(新

乡电池厂)。

### 1.2 玉米芯基多孔碳/硫复合材料的制备

#### 1.2.1 玉米芯基多孔碳的制备

##### 1) 直接碳化法

将玉米芯用去离子水和乙醇反复冲洗,放入烘箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜,高能球磨成粉料备用。将粉料放入氮气( $\text{N}_2$ )保护的管式炉中在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温1 h,随后升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化,保温3 h,待冷却到室温后得到未活化的碳材料(nonactivated corncob-derived carbon material, NCC)。

##### 2) 一次活化法

将10g干燥的玉米芯粉料与40g KOH均匀混合,加入200 ml的去离子水,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴搅拌5 h,放入鼓风干燥箱中干燥过夜,碳化方法沿用直接碳化法中的工艺参数,待冷却到室温后,用盐酸与大量的去离子水洗涤,干燥后得到一次活化的碳材料(one-step activated corncob-derived carbon materials, OCC)。

##### 3) 两次活化法

将直接碳化法中得到的5g NCC与20g KOH均匀混合,加入100 ml的去离子水,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴搅拌约2 h,使KOH完全浸润NCC,然后放入鼓风烘箱中干燥过夜,碳化和洗涤方法沿用一次活化法中的工艺参数,干燥后得到两次活化的碳材料(two-step activated corncob-derived carbon materials, TCC)。

#### 1.2.2 碳硫复合材料的制备

称取质量比为6:4的硫和碳材料混合研磨30 min,转移至特制的密封容器中,通入氮气作保护气,在管式炉中 $158\text{ }^\circ\text{C}$ 保温10 h,冷却至室温后得到碳硫复合材料S/NCC, S/OCC和S/TCC。

### 1.3 电池的组装

将碳硫复合材料、导电剂(KS-6)、黏结剂(PVDF)按照质量比7:2:1混合均匀,加入适量的NMP溶剂调配成浆料,磁力搅拌12 h后,将浆料均匀涂覆在铝箔上,于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥,最后裁成直径为12.5 mm的圆片。CR2025式电池的组装是在充满氮气的手套箱中(水,氧含量均低于0.1 ppm)完成的,1 M LiTFSI(双三氟甲基磺酰亚胺锂)/DOL(1,3-二氧戊环)+DME(乙二醇二甲醚)+1%  $\text{LiNO}_3$ (硝酸锂)为电解液,锂片为对电极,隔膜为聚丙烯(Celgard2400)多孔隔膜。本实验中的电极材料的单位面积载硫量为 $1.5 \sim 1.7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

#### 1.4 测试仪器及方法

采用日本岛津公司XRD-6100型X射线衍射仪(XRD)对样品微观结构进行分析,在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范

围内扫描,铜靶  $K_{\alpha}$  辐射  $k = 1.5406 \text{ \AA}$ , 波长  $\lambda = 1.5 \text{ nm}$ , 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $150 \text{ mA}$ , 步长为  $0.02^{\circ}$ 。采用日本 JSM-6700 F 型扫描电子显微镜 (SEM) 及日本 JEOL JEM-2100 型透射电镜对材料的形貌表征。采用北京精微高博科学技术有限公司 JW-BK 122 W 型比表面测试仪测定 BET 比表面积, BJH 孔径及孔径分布。使用热重分析仪 (TG-105, 南京大展机电技术研究所) 对热性能进行分析。CR2025 电池采用新威高精度电池测试系统 (Neware BTS 型, 深圳市新威电池检测设备有限公司), 进行恒流充放电测试, 电压范围选用  $1.5 \sim 3.0 \text{ V}$ 。采用电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华公司) 进行交流阻抗 (EIS) 测试, 电压扫描范围为  $1.0 \sim 3.1 \text{ V}$ , 扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ , 频率范围为  $0.001 \sim 100\,000 \text{ Hz}$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 硫、碳、碳硫复合材料的物相表征

图 1(a) 为 NCC、OCC、TCC 的 XRD 图谱, 从图中可以看到三种样品在  $2\theta = 23^{\circ}$  和  $44^{\circ}$  位置都出现宽的“馒头”峰, 分别对应着石墨结构的 (002) 和 (100) 晶面<sup>[15]</sup>, 证明由三种碳化活化工艺得到的多孔碳材料具有无定型结构。

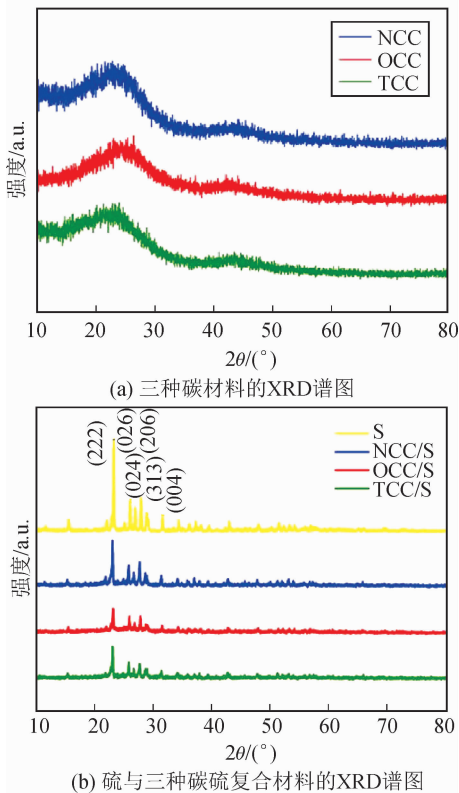


图 1 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns materials

图 1(b) 为 S、S/NCC、S/OCC、S/TCC 复合材料的 XRD 图, 单质硫具有尖锐的衍射峰, 符合单质硫  $S_8$  的斜方晶体的结构 (JCPDS08-0247)<sup>[16]</sup>。当与碳材料复合后, 单质硫的衍射峰强度大幅减弱, 这表明 S/NCC、S/OCC、S/TCC 复合材料中仅有少量的单质硫颗粒存于碳材料表面, 大部分硫经  $158^{\circ}\text{C}$  热处理后渗入碳材料内部<sup>[5]</sup>。尤其是 S/OCC 复合材料几乎没有尖锐衍射峰存在, 说明 OCC 对单质硫有较高的吸附能力。

为了观察各组碳材料的微观结构, 对得到的样品进行了 SEM 测试。图 2(a)、(b)、(c) 分别为 NCC、OCC、TCC 的 SEM 图。

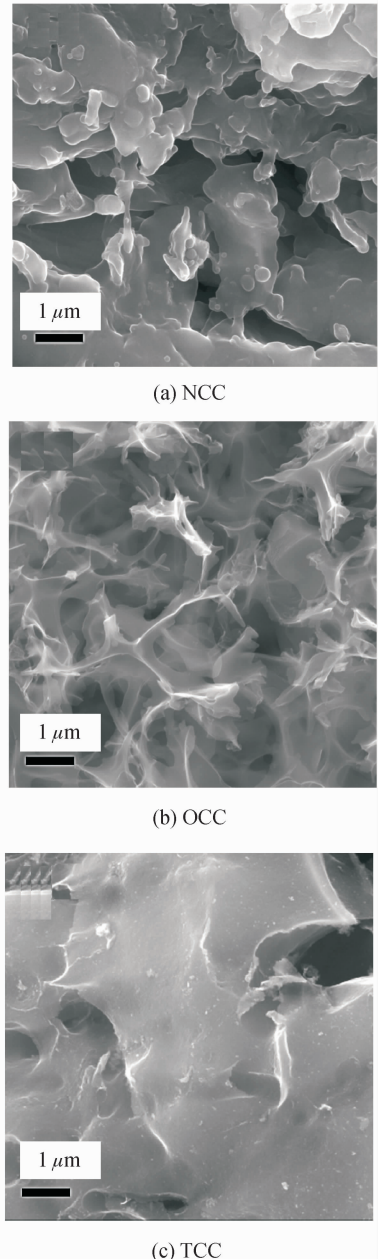


图 2 三种碳材料的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of carbon materials

从图 2(a)中可以观察到 NCC 碳材料保持生物质纤维素原有的微观骨架,展现出规则的片层结构,且片层较厚且堆积严重。

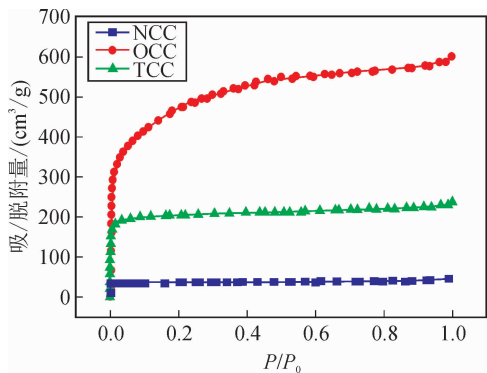
从图 2(b)中可以观察到 OCC 与 NCC 相比在形貌上有一定的改变,OCC 的微观形貌发现玉米芯在经过 KOH 活化之后,原本松散碎的块状结构发生了完全的改变,呈现出高度发达的孔隙结构,多孔数量大大增加,而且出现不同尺度的分级孔道相互交错,褶皱的薄壁和孔洞结构共同构筑的三维多孔的碳骨架孔。这主要是由于 KOH 与玉米芯接触以后迅速与其中的有机质发生脱水缩合反应,在不断地加热搅拌的过程中,KOH 溶液会渗入玉米芯的内部,随后在高温碳化的过程中 KOH 与碳还会发生歧化反应,产生大量的气体和金属钾,对石墨片层造孔。由此形成了特殊的分级多孔的形貌。

从图 2(c)中可以观察到经由 NCC 经过 KOH 活化得到的 TCC,原本的较厚的片层遭到破坏,呈现出较薄的多孔石墨片片层。这主要是由于碳材料在低温下具有较高的物化稳定性,表现出的强耐酸碱碱性。使得 KOH 在水浴搅拌的过程中几乎不与惰性的 NCC 发生反应,只在高温下发生歧化反应。因此相比 NCC 具有更薄的碳壁,而多孔性上不及 OCC。

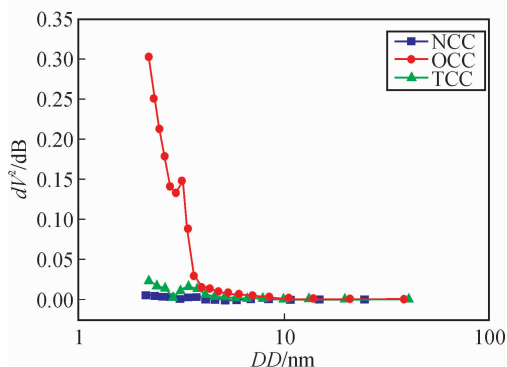
为了进一步对玉米芯基多孔结构进行表征,对所得样品进行了氮气吸脱附测试。图 3(a)、(b) 分别为 NCC,OCC 和 TCC 样品的氮气吸脱附等温线和孔径分布图。

从图 3(a) 可以看出,OCC 样品呈现典型的 IV 型等温线(IUPAC),在相对压力 0.1~0.4 之间的倾斜过渡区域,表明由于 KOH 活化的作用,产生了大量的微孔<sup>[8]</sup>。0.45 之后的较小的回滞环,说明 OCC 样品中存在可发生多层吸附的介孔,证明了其介微孔混合的结构<sup>[17]</sup>。而 NCC 和 TCC 样品较低的吸附平台和氮气吸附量说明其孔隙结构并不发达,且孔数量较少与 SEM 的结果保持一致。采用 BET 和 BJH 对样品的比表面,孔容和孔径进行计算,结果见表 1。经过一次活化的 OCC 与 NCC 和 TCC 样品相比,比表面积和孔容都有大幅增加,其比表面积为 1 578.64 m<sup>2</sup>/g,孔容为 0.93 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为 2.34 nm。

图 3(b) 为 BJH 孔径分布曲线,OCC 相对于其他两种样品,微孔在孔径分布中具有绝大部分比重,而微孔对于电极材料在充放电过程中的作用是束缚聚硫离子,缓解容量的衰减<sup>[18]</sup>,由此可以推测其应拥有更为优异的电化学性能。



(a) 三种碳材料的氮气吸脱附等温线



(b) 孔径分布图

图 3 三种碳材料的氮气吸脱附等温线和孔径分布图  
Fig. 3 BET results (nitrogen adsorption and desorption isotherm) of carbon materials and pore size distribution of the obtained carbon materials

表 1 三种碳材料比表面积,孔容及孔径分布

Tab. 1 Specific surface area, pore volume and pore size distribution of carbon materials

样品	比表面 积/(m <sup>2</sup> /g)	总孔容/ (cm <sup>3</sup> /g)	平均孔 径/nm
NCC	133.81	0.07	12.13
OCC	1 578.64	0.93	2.34
TCC	621.33	0.36	5.23

为了确定 S/NCC、S/OCC、S/TCC 复合材料中的实际含硫量,对单质硫和上述三种样品进行了热重测试。测试结果见图 4。

硫在 115 °C 开始失重,并随着温度的升高,单质硫不断的升华,至 380 °C 后完全停止。S/NCC、S/OCC、S/TCC 三种硫碳复合材料的含硫量分别为 52.6%、56.7% 和 55.9%。其中,S/OCC 样品不仅载硫量最高,且热失重速率明显滞后,直至 500 °C 样品中的硫才完全升华,表现出更强的单质硫吸附能力。这要归因于 OCC 中有丰富发达的孔道结构,大量的微介孔结构通过毛细作用可对硫表现出较强的吸附性能<sup>[8]</sup>。

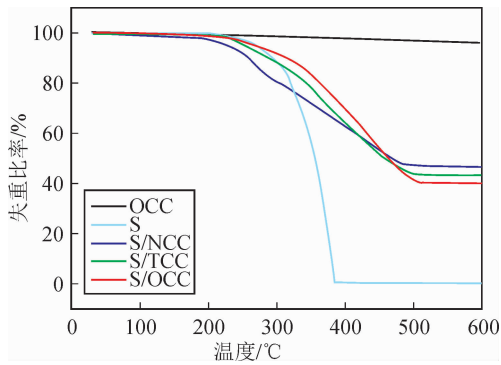
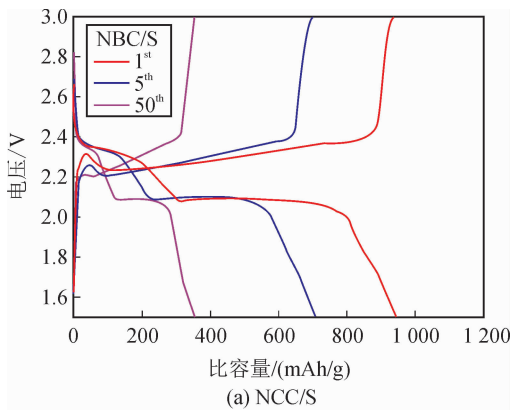


图4 硫、碳与三种碳硫复合材料的TGA曲线

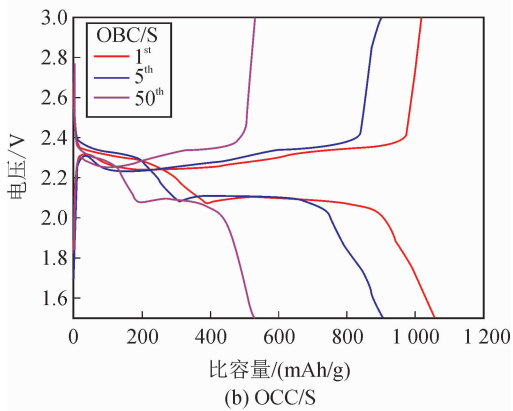
Fig.4 Thermogravimetry analysis of S,C, and C/S composites

## 2.2 碳硫复合材料的电化学性能表征

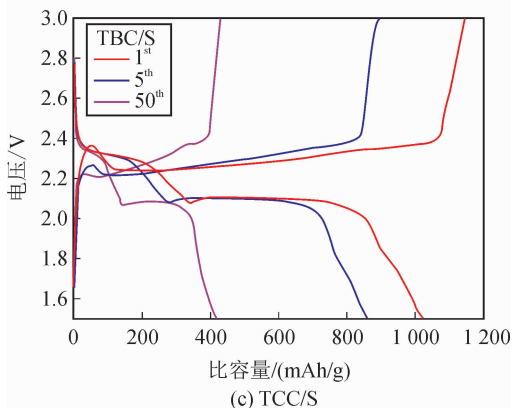
见图5~6。



(a) NCC/S



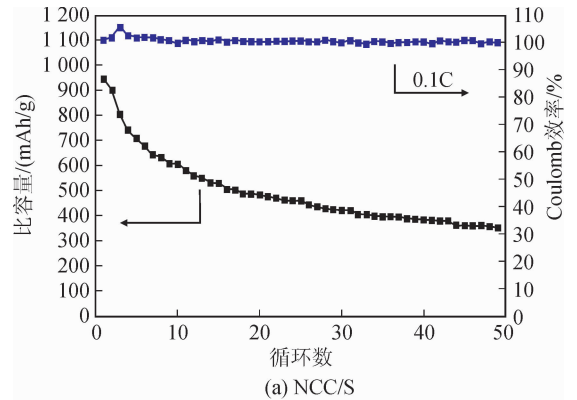
(b) OCC/S



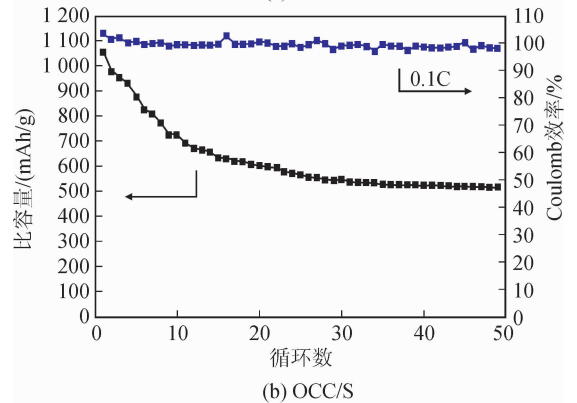
(c) TCC/S

图5 三种碳硫复合材料0.1C下的充放电曲线

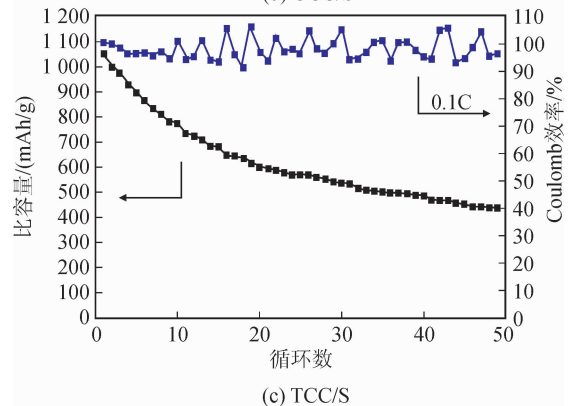
Fig.5 The Charge/discharge curve of three cathode materials



(a) NCC/S



(b) OCC/S



(c) TCC/S

图6 三种碳硫复合材料0.1C下的循环曲线

Fig.6 The cycling performance of three cathode materials

图5(a),(b),(c)分别表示S/NCC,S/OCC和S/TCC电极材料在0.1C倍率下的第1,5和50圈放电比容量对比图( $1C = 1675 \text{ mA/g}$ )。图6为对应的循环数对比图。

首先,图5中三种样品的充放电曲线均对应了Li/S电池的2个标准放电平台,在2.3V处对应了聚硫离子 $S_n^{2-}$  ( $4 \leq n \leq 8$ )与锂离子相互结合成长链的聚硫锂;在2.1V处则对应了长链聚硫物进一步还原成短链聚硫物 $S_n^{2-}$  ( $n < 4$ )直至完全反应为 $Li_2S_2$ 和 $Li_2S$ 沉淀物<sup>[19]</sup>。而进一步观察可以发现,S/NCC,S/OCC和S/TCC复合正极材料的首次充放电比容量分别为934.4 mAh/g,1050.7 mAh/g和1022.4 mAh/g。由图6(a),(b),(c)可知3种样品做成的电池经过50次循环之后它们的充放电比容量分别

为 350.2 mAh/g, 530.6 mAh/g 和 424.5 mAh/g, 容量保持率分别为 37.4%, 50.4% 和 41.5%, Coulomb 效率分别为 98.1%, 99.2% 和 98.6%。综合上述数据来看 TCC 与 NCC 样品相比电化学性能并无明显改变, 而 S/OCC 样品表现出最大的首次放电比容量, 与最佳的循环性能。这是由于 OCC 具有超高的比表面积, 其三维导电骨架中存在大量的微介孔混合的分级多孔结构, 这种特殊的结构不仅可以提供高的电子传导, 还可以作为固硫的活性位点, 抑制了多硫离子的溶解, 有效减弱了穿梭效应, 其柔韧的碳壁及中空腔体还可有效缓解在充放电过程中硫的体积膨胀, 进而提供持续稳定的电化学接触。

为了进一步表征 S/NCC, S/OCC 和 S/TCC 复合正极材料的电化学反应动力, 图 7(a)、(b) 分别为复合电极的在循环前后的电化学阻抗(EIS)曲线。

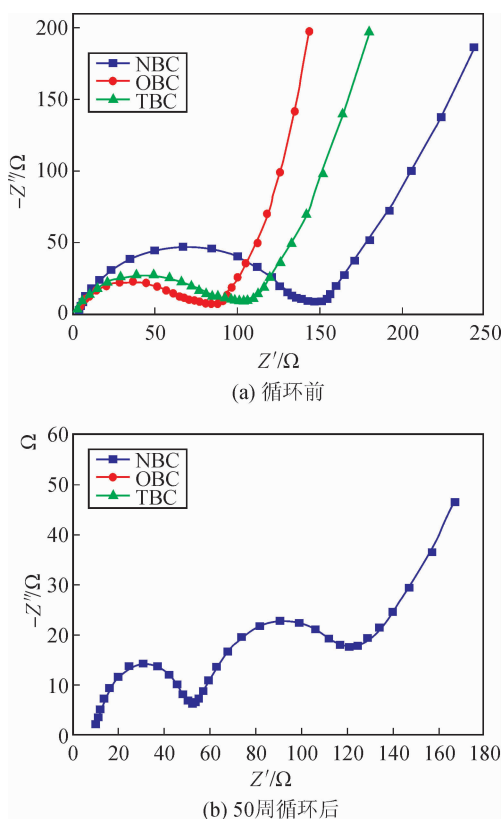


图 7 三种碳硫复合材料循环前后的阻抗图谱  
Fig. 7 The EIS curves of three cathode materials

图 7(a)为样品在循环前的电池的 EIS 曲线, 它包含高频区的一个半圆弧和低频区的一条斜线, 其中高频区半圆弧在横轴上的截距为整个电池体系的阻抗( $R_{ohm}$ ), 半圆弧的直径代表电荷传递阻抗( $R_{ct}$ ), 低频区的斜线代表  $Li^+$  的扩散阻抗<sup>[20]</sup>。循环前 S/NCC, S/OCC, S/TCC 的  $R_{ct}$  分别为 153.4  $\Omega$ , 89.3  $\Omega$  和 104.8  $\Omega$ 。50 次循环之后的 EIS 曲线, 如图 7(b) 所示。它由两个半圆与右侧的倾斜的一条直线组成。中频区的半圆对应电解

液与电极形成的固体电解质相界面膜 (SEI 膜)<sup>[18,21]</sup>, 高频区的半圆则对应电荷传递阻抗( $R_{ct}$ ), 低频区的直线的斜率与锂离子扩散相关<sup>[21]</sup>。由图 7 (b) 可见三种电极材料的  $R_{ct}$  在循环后都有明显下降, S/NCC, S/OCC 和 S/TCC 的  $R_{ct}$  阻抗分别降到 53.4  $\Omega$ , 26.6  $\Omega$  和 40.5  $\Omega$ , 同时 S/OCC 具有最高的电子导电性和  $Li^+$  的扩散速率。主要原因是 S/OCC 复合材料具有纤薄薄壁片层和相互贯通的微观孔道结构为电解液的浸润提供了通道, 改善了硫正极材料的锂离子扩散的速率。综上所述, S/OCC 复合材料是具有发展潜力的锂硫电池正极材料。

### 3 结论

本文采用廉价的生物废弃物玉米芯, 通过三种不同的碳化活化工艺制备了三种不同结构形貌的碳材料。通过一次活化法制备的 OCC 展现出更为发达分级多孔的导电碳骨架, 最高的比表面积 1 578.64  $m^2/g$  和孔容 0.93  $cm^3/g$ 。与单质硫复合可后者有更强的吸附能力和负载能力。进一步电化学测试表明, S/OCC 具有最高的首次放电比容量 (1 050.7 mAh/g) 和循环稳定性 (容量保持率为 50.4%), 主要归因于 OCC 三维导电碳结构提供了优异的电子导电性, 分级介孔结构限制多硫化物的溶解, 相互贯通的孔道为电解液的浸润与硫的体积膨胀提供充足的空间。因此, 本文采用一次活化法所制备的玉米芯基多孔碳材料是负载硫的优良基体, 能有效提升锂硫电池正极的电化学性能, 且具有广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] YUAN Yifei, AMINE K, LU Jun, et al. Understanding materials challenges for rechargeable ion batteries with in situ transmission electron microscopy[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15806.
- [2] LI Chao, WANG Zhenbo, WANG Qian, et al. Recent advances in cathode materials for Li-S battery: structure and performance [J]. Rare Metals, 2017, 36 (5): 365-380.
- [3] EFTEKHARI A, KIM D. Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(34): 1-43.
- [4] PENG H, HUANG J, ZHANG Q. A review of flexible lithium-sulfur and analogous alkali metal-chalcogen rechargeable batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(17): 5237-5288.
- [5] TANG Qiong, LI Heqin, ZUO Min, et al. Optimized assembly of micro-/meso-/macroporous carbon for Li-S batteries. Nano, 2017, 12(2): 1750021.

- [6] ZHANG Chen, HUANG Zhijia, LÜ Wei, et al. Carbon enables the practical use of lithium metal in a battery[J]. *Carbon*, 2017, 123: 744-755.
- [7] GAO Yongping, ZHAI Zibo, HUANG Kejing, et al. Energy storage applications of biomass-derived carbon materials: batteries and supercapacitors[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(20): 11456-11470.
- [8] YAN Yinglin, Shi Mangmang, Wei Yiqi, et al. Process optimization for producing hierarchical porous bamboo-derived carbon materials with ultrahigh specific surface area for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 1-24.
- [9] ZHU Ye, XU Guiyin, ZHANG Xiaoli, et al. Hierarchical porous carbon derived from soybean hulls as a cathode matrix for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 2246-2252.
- [10] CHUNG S, CHANG C, MANTHIRAM A. A carbon-cotton cathode with ultrahigh-loading capability for statically and dynamically stable lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 10462-10470.
- [11] SELVAN R K, ZHU P, YAN C, et al. Biomass-derived porous carbon modified glass fiber separator as polysulfide reservoir for Li-S batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 513: 231-239.
- [12] XUE Mingzhe, CHEN Chen, REN Zhiwei, et al. A novel mangosteen peels derived hierarchical porous carbon for lithium sulfur battery[J]. *Materials Letter*, 2017, 209: 594-597.
- [13] 杨敬涛, 于井泉, 国桂兰, 等. 从北票棒棒看中国玉米芯产业的现状与发展[J]. *管理观察*, 2010, (25): 228-229.
- [14] 张志勇. 汤阴:玉米芯形成综合产业链[J]. *河南科技: 乡村版*, 2007, (6): 13-13.
- [15] ZHAO Chunrong, WANG Weikun, YU Zhongbao, et al. Nano-CaCO<sub>3</sub> as template for preparation of disordered large mesoporous carbon with hierarchical porosities[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20: 976-980.
- [16] WANG Meiri, ZHANG Huamin, ZHANG Yining, et al. A modified hierarchical porous carbon for lithium/sulfur batteries with improved capacity and cycling stability[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(8): 2243-2250.
- [17] ZHAO X, AHN H, KIM K, et al. Polyaniline-coated mesoporous carbon/sulfur composites for advanced lithium sulfur batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(15): 7996-8003.
- [18] LI Zhen, HUANG Yimeng, YUAN Lixia, et al. Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2015, 92: 41-63.
- [19] DENG Huihui, YAO Libing, HUANG Qian, et al. Facile assembly of a S@carbon nanotubes/polyaniline/graphene composite for lithium-sulfur batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 9819-9825.
- [20] YUAN Xiqing, WU Longsheng, HE Xiulin, et al. Separator modified with N, S co-doped mesoporous carbon using egg shell as template for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 178-188.
- [21] ZHANG He, YU Faqi, KANG Wenpei, et al. Encapsulating selenium into macro-/micro-porous biochar-based framework for high-performance lithium-selenium batteries[J]. *Carbon*, 2015, 95: 354-363.

(责任编辑 王绪迪)