复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0525-07

# 基于 Polymer－S－C/$SiO_2$ 多层结构大孔电极锂硫离子电池的制备与性能

陈宗宗，张瑞丰*

（宁波大学 材料科学与化学工程学院，宁波 315211）

**摘　要：** 以新型 $SiO_2$ 大孔材料为模板，采用原位聚合及真空热解的方法制备出大孔 C/$SiO_2$ 复合电极，并先后在孔道表面负载单质硫及聚合物膜后得到具有 Polymer－S－C/$SiO_2$ 多层结构的复合大孔电极。用 SEM 对电极结构进行表征，并测定了比表面积和负载物的平均厚度；用 EIS 和充放电测试对电极的电化学性能进行了研究。结果表明：聚合物膜厚度的增加可使电极的交流阻抗迅速增大，同时能明显改善锂硫离子电池的逆循环性，说明聚合物膜的存在能够有效抑制多硫化物中间产物的流失。改变单体的用量可以调控聚合物膜的厚度，当聚合物膜平均厚度为 8.0 nm 时，锂离子电池的循环性能达到最佳，其首次放电比容量达 792 mA·h/g，经过 50 个循环后，可逆容量仍达到 635 mA·h/g。

**关键词：** $SiO_2$ 大孔材料；C/$SiO_2$ 复合电极；单质硫；聚合物膜；锂硫离子电池

**中图分类号：** TB332　　**文献标志码：** A

## Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in Polymer－S－C/$SiO_2$ macroporous electrodes

CHEN Zongzong, ZHANG Ruifeng*

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** The macroporous conducting C/$SiO_2$ composite electrode was prepared in-situ polymerization and vacuum pyrolysis in a novel $SiO_2$ macroporous template, followed by loading the elemental sulfur and the polymer film on the channel surface to obtain the Polymer－S－C/$SiO_2$ composite macroporous electrode with multilayer structure. The structures of Polymer－S－C/$SiO_2$ electrodes were characterized by SEM, and the specific surface area and average thickness of loads were also measured. The electrochemical performances were studied by electrochemical charge-discharge experiments and impedance spectroscopy. The results show that the alternating current impedance of electrode increases rapidly and the reverse cycle performance of lithium ion batteries are improved obviously when the thickness of the polymer film increases, which shows that the existence of the polymer film can effectively inhibit the loss of polysulfide intermediate. The thickness of the polymer film can be adjusted by changing the dosage of the monomer. When the average thickness of the polymer film is 8.0 nm, the lithium ion battery exhibits the first discharge specific capacity of 792 mA·h/g, and it remains 635 mA·h/g after 50 cycles, which shows the best effects.

**Keywords:** $SiO_2$ macroporous material; C/$SiO_2$ composite electrode; elemental sulfur; polymer film; lithium-sulfur ion battery

锂离子二次电池是 20 世纪 90 年代发展起来的绿色能源，因其具有高可逆容量、高电压、高循环性能和较高能量密度等优异性能而备受关注[1]。高能量密度一直是二次电池研发的主题，锂硫电池是一种具有较高能量密度的正在开发的二次电池体系，单质硫的理论比容量达 1 675 mA·h/g，其理论能量密度达 2 600 W·h/kg。采用单质硫或含硫化合物作为正极活性物质，是高能量密度锂硫二次电

**收到初稿日期：** 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-07-25；**网络出版时间：** 2013-09-14　15:59
**网络出版地址：** www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1559.005.html
**基金项目：** 国家“973”计划前期专项(2010CB635116)；国家自然科学基金(20674041)；宁波大学王宽诚基金
**通讯作者：** 张瑞丰，博士，研究员，研究方向为三维超薄结构功能材料设计及其在电化学和催化氧化方面的应用。　E-mail：zhangruifeng@nbu.edu.cn

池的研究方向。与其他电池相比，锂硫电池不但比容量高，而且硫资源丰富、环境友好、价格便宜[2]，因此锂硫二次电池具有极大的研究和应用价值。

单质硫作为正极活性物质应用于锂硫电池存在一些缺点，如单质硫导电性低，电池可逆性能差，活性物质与导电物质结合不够均匀和牢固。活性物质的放电产物多硫化合物易溶于电解质溶液，会造成活性物质的不可逆损失，还会增加电解质的黏度，阻碍锂离子的传输，从而影响电池的充放电性能[3-5]。为了提高正极活性物质的利用率和抑制多硫化合物向电解液的溶解，S/C 复合型正极材料的研究受到了关注，一方面是由于碳材料固有的导电性有利于降低锂硫电池的内阻；另一方面多孔碳的强吸附性被认为能抑制多硫化合物的溶解。Wang 等[6]制备了硫/介孔碳复合材料，介孔碳较强吸附能力在一定程度上抑制了多硫化合物的溶解，但是对电池性能的提高没有达到预期的效果。Zheng[7]和 Liu[8]等研制出一种以多壁碳纳米管/硫复合材料为正极的锂硫电池，发现多壁碳纳米管的吸附能力和对硫的包容性能阻止多硫化合物的溶解，因而获得了较高的比容量和良好的循环性能。

利用大孔材料制备 S/C 复合材料用于锂离子的研究很少有文献报道，本文的研究基于一种新型的三维超薄结构 $SiO_2$ 大孔材料[9]，利用三维贯通大孔的吸附能力和良好扩散性能构建了多层纳米孔壁结构 S-C/$SiO_2$，如图 1 所示，在硫表面再覆盖一层聚合物(Polymer)膜，在保证锂离子自由通过的前提下阻止了硫化物扩散进入电解质。鉴于这一目标，使用如图 1 所示的可交联的单体进行原位聚合，在硫表面形成均匀覆盖的凝胶薄膜，依靠单体中的 PEO 链段与锂离子间的配位作用使锂离子在膜的两侧自由移动[10]，纳米薄膜的厚度则可通过改变单体的用量来控制，上述多层结构的形成依赖于三维孔道本身的毛细管效应，否则很难得到高质量的薄膜。本文通过尝试锂硫电池结构模型的优化，探索整体型大孔电极用于制作锂离子电池新工艺，着重研究聚合物膜的厚度对电池性能的影响。

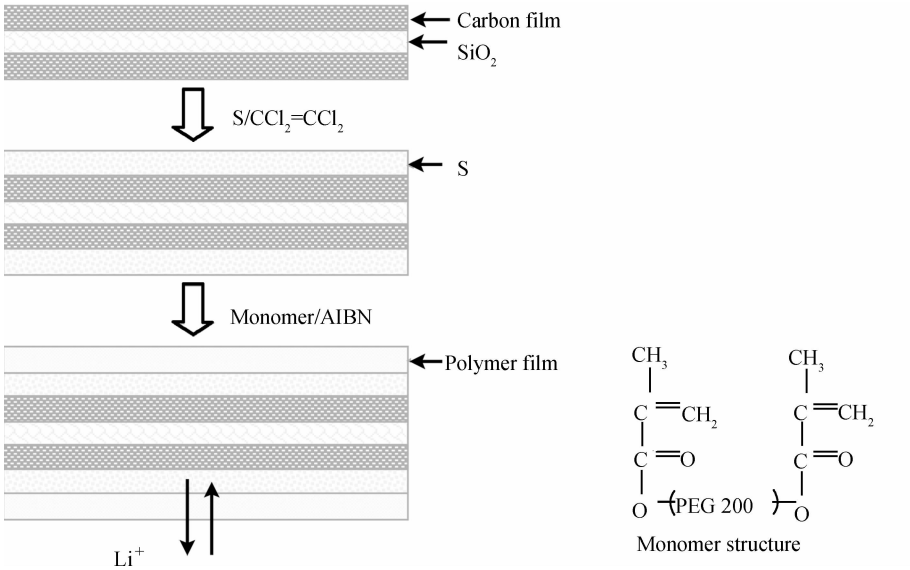



图 1　Polymer－S－C/$SiO_2$ 大孔电极中孔壁的多层结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the multilayer structure in Polymer－S－C/$SiO_2$ macroporous electrode

## 1　实验方法

### 1.1　正极材料的制备

#### 1.1.1　大孔 $SiO_2$ 的制备

首先按照文献[11]的方法制备整体型聚合物模板：取 16.0 g 环氧树脂、18.0 g 聚乙二醇 1 000 和14.0 g 聚乙二醇 2 000 加热混合形成溶液，加入4.0 g二乙烯三胺，搅拌均匀后在 70 ℃下固化反应 2 h。将产物放入水中并反复用清水浸泡以除去聚乙二醇，切割成一定尺寸的样品，于真空中常温干燥，得到具有三维骨架结构的白色聚合物。然后再按文献[9]的方法制备大孔 $SiO_2$ 材料：将干燥后的聚合物模板充分浸泡于正硅酸四乙酯中，取出后在 $NH_3 \cdot H_2O$ 的密闭气氛中于 30 ℃下水解 12 h，正硅酸四乙酯充分水解转化为 $SiO_2$。将得到的复合物在60 ℃下干

燥 2 h，放入马弗炉中以 10 ℃/min 的升温速率，从室温升至 800 ℃后继续煅烧 30 min 以去除聚合模板，最后得到大尺寸的大孔 $SiO_2$ 材料。

1.1.2 大孔 C/$SiO_2$ 的制备

按文献[12]的方法制备大孔 C/$SiO_2$ 复合材料：取 10.0 g N 和 N-二甲基甲酰胺、5.0 g 丙烯腈(质量分数为 33%)、0.2 g 丙烯酸甲酯和25 mg偶氮二异丁腈配成溶液，将大孔 $SiO_2$ 材料于150 ℃干燥 2 h 后缓缓放入上述溶液中，直至样品变成完全透明状。在 $N_2$ 保护下将样品置于密闭容器中，然后于 70 ℃下聚合 4 h 再升温至 80 ℃反应 3 h，将反应完全后的样品置于 80 ℃的烘箱中干燥 1 h 使溶剂与未反应的单体挥发，留下的聚丙烯腈在 $SiO_2$ 孔道中均匀成膜，复合物在真空炉中以 10 ℃/min 的速率从 25 ℃升到 800 ℃，然后再炭化 2 h，便得到导电性的大孔 C/$SiO_2$ 复合材料。

1.1.3 硫的负载

单质硫溶于近沸腾的四氯乙烯中制备饱和溶液；将大孔 C/$SiO_2$ 材料迅速放入上述溶液中于 100 ℃下保温 2 h，浸泡充分后取出并迅速置于冰水中冷却，使硫微晶快速析出并附着于孔壁上；用甲醇反复浸泡多次以除去四氯乙烯溶剂，样品在室温下真空干燥 12 h 便制得大孔 S-C/$SiO_2$ 材料，硫的负载量可通过称重获得。

1.1.4 聚合物膜的包覆

将双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯及少量偶氮二异丁腈引发剂溶解于甲醇中配成质量分数分别为 10%、15%、20%和 30%的溶液，用于浸泡 S-C/$SiO_2$ 材料，取出后在 60 ℃的烘箱中烘干甲醇，将样品置于 70 ℃氮气氛中反应 8 h，最终得到大孔 Polymer－S－C/$SiO_2$ 材料。硫和聚合物膜的厚度是本文中重要的结构参数，由于膜很薄，从电镜观察中很难测定，因此只能根据图 1 所示的结构模型进行估算，膜的平均厚度为

$$\delta = 1\,000W/(\rho A) \tag{1}$$

式中：$\delta$ 为膜的厚度；$W$ 为负载比(即负载物与 C/$SiO_2$的质量比)；$\rho$ 为负载物的密度，硫的密度为 2.07 g/$cm^3$，聚合物的密度设定为 1 g/$cm^3$；$A$ 为 C/$SiO_2$ 材料的比表面积，实验测得为 95 $m^2$/g。

### 1.2 正极材料的结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型，日本日立公司)对样品的微观形貌和结构进行表征，制样方法是将样品载在样品台的导电胶上后再采用喷铂技术，工作电压为 5 kV，用其配置的能谱仪(EDS)进行样品的元素分析；采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪对样品的比表面积进行分析，样品在真空下加热到 150 ℃并维持 4 h 以去除样品吸附的物质，然后在 77 K 下进行测试，用 BET 公式计算其比表面积。

### 1.3 正极材料的电化学性能测试

以锂片为对电极、大孔复合材料为研究电极，1 mol/L $LiPF_6$/乙二醇二甲醚(DME)、二乙二醇二甲醚(DGM)、1,3-二氧环戊烷(DOL)(体积比为 2∶2∶1)为三元混合电解液，选用 Celgard2400 隔膜，在充满氩气的手套箱中(箱内 $H_2O$ 和 $O_2$ 的体积分数均小于 $10^{-6}$)组装成模拟电池。电池装配后先放置 1 天，以保证电解液完全渗透活性材料，用电池测试仪(蓝电 LandCT001A)以 0.2 C(300 mA/g)的倍率在 25 ℃下进行电化学充放电测试，电位区间为 1.5～3.5 V。电化学阻抗谱采用上海辰华电化学测试仪(CHI660D)进行测试，研究电极为大孔复合正极材料，锂片为参比电极和辅助电极，1 mol/L $LiPF_6$/乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、1,3-二氧环戊烷(体积比为 2∶2∶1)为电解液，频率范围 0.01 Hz～100 kHz，施加的交流信号为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Polymer－S－C/$SiO_2$ 形貌和电子能谱分析

$SiO_2$ 大孔材料在多层结构的构建中起到了硬模板的作用。图 2 是大孔 $SiO_2$ 的 SEM 照片。可以看出，弯曲的 $SiO_2$ 薄层三维延伸构成了大尺寸的骨架，相互贯通的微米尺度孔道非常有利于分子或离子在其内部扩散，这是构成锂离子电池的必要条

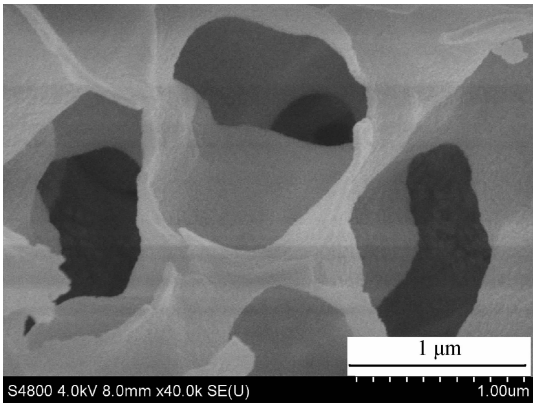


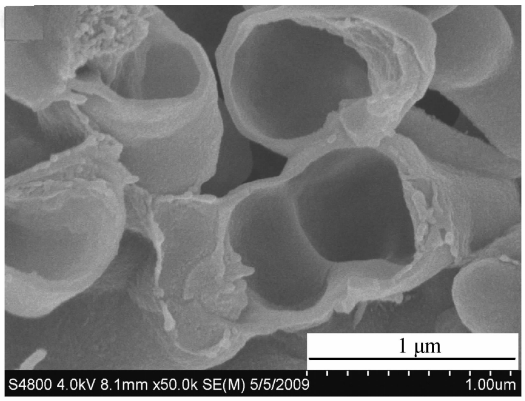

图 2 大孔 $SiO_2$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of macroporous $SiO_2$

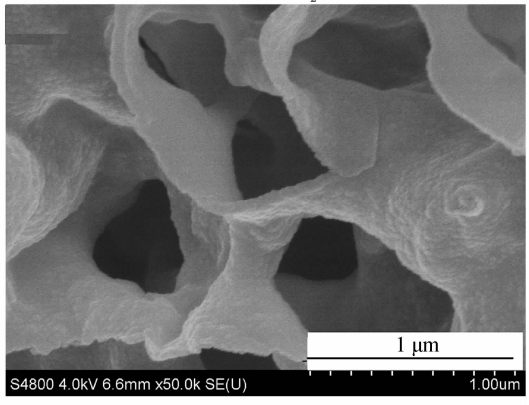
件。孔道本身具有像毛细管一样的吸附能力，这对孔道内部物质的良好分散与均匀成膜起关键作用，在前期的研究中充分利用这一特点制备了功能性大孔复合材料[12-15]。

图 3(a)为大孔 $C/SiO_2$ 的 SEM 照片，也就是大孔 $SiO_2$ 复合碳膜后的形貌，除了样品断口以外，其余的部分均非常光滑，说明碳膜紧密地复合在孔壁上形成如图 1 所示的三层夹心结构，碳膜的厚度为 10 nm 左右，测得大孔 $C/SiO_2$ 材料的体积电阻约为 100 Ω·cm，这样的导电性可以满足锂离子电池的需要。图 3(b)为负载硫后大孔 $C/SiO_2$ 的 SEM 照片，其稍显粗糙的表面可能是因为硫结晶的缘故，从整体来看单质硫均匀地沉积在碳薄层表面，大孔结构的骨架没有改变。图 3(c)是覆盖聚合物膜后的大孔复合材料形貌，其表面再一次变得光滑，孔壁厚薄均匀，说明聚合物凝胶成膜质量很好。上述结果进一步说明了孔道的毛细管效应在优化负载物结构中的关键作用，保证了这种层层涂膜按照图 1 所示的方式来实现。

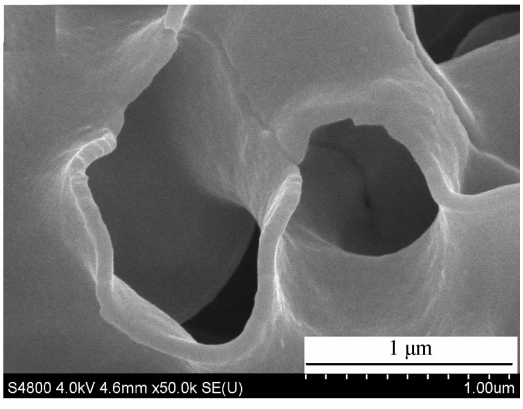
图 4 是 S－$C/SiO_2$ 的 EDS 图谱，能谱图中出现 C、O、Si 以及 S 元素的特征峰，表明单质硫成功地负载到碳膜表层。硫与聚合物层的厚度可以根据图 1 所示的模型来计算，表 1 列出了计算结果，硫层的厚度基本保持在 17 nm 不变，通过双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯甲醇溶液的浓度来调节聚合物膜的厚度，4 种不同浓度得到的膜厚度从 2.9 nm 变化到 11.6 nm。




(a) $C/SiO_2$




(b) S–$C/SiO_2$




(c) Polymer ($\delta$=8.0 nm)–S–$C/SiO_2$

图 3　大孔 $C/SiO_2$ 的 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of macroporous $C/SiO_2$

## 2.2　Polymer－S－$C/SiO_2$ 电化学性能分析

### 2.2.1　电化学阻抗测试分析

图 5 为 $C/SiO_2$ 和 S－$C/SiO_2$ 电极的交流阻抗图。$C_{dl}$ 为双电层电容，$R_{ct}$ 为异相电荷转移电阻，相应于复阻抗图中中高频段的半圆，该半圆弧的直径体现了电荷传输反应引起的电荷转移阻抗；$\Omega$ 为电解液中离子在电极界面扩散引起的扩散阻抗，相应

表 1　Polymer－S－$C/SiO_2$ 多层结构中硫和聚合物膜的平均厚度

Table 1　Average thickness of S layer and polymer film in Polymer－S－$C/SiO_2$ multilayer structure

| Sample | Mass ratio of S to $C/SiO_2$ | Mass ratio of polymer to $C/SiO_2$ | Average thickness of S layer/nm | Average thickness of polymer film/nm |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3.4 | 0.28 | 17.3 | 2.9 |
| 2 | 3.3 | 0.56 | 16.8 | 5.9 |
| 3 | 3.5 | 0.76 | 17.8 | 8.0 |
| 4 | 3.4 | 1.10 | 17.3 | 11.6 |

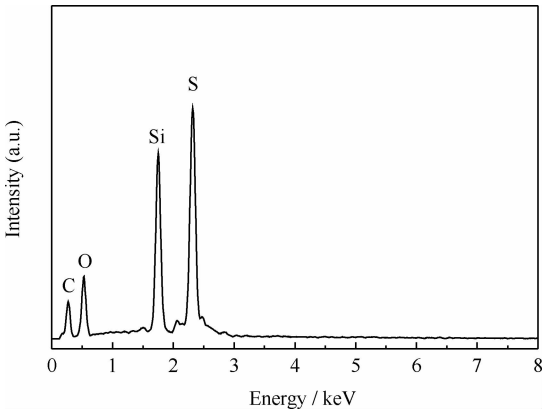



图 4 S－C/$SiO_2$ 的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectrum of S－C/$SiO_2$

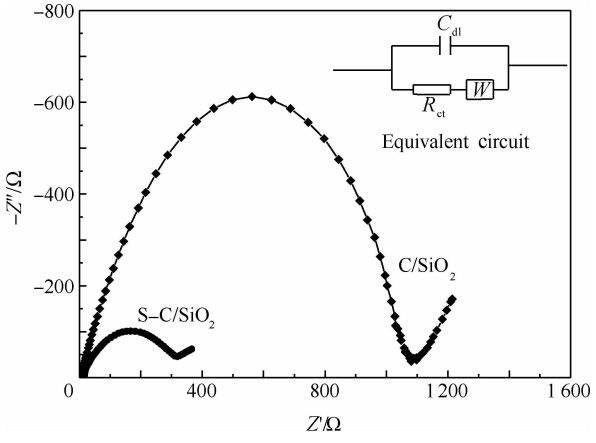



图 5 C/$SiO_2$ 和 S－C/$SiO_2$ 电极的交流阻抗图

Fig. 5 Alternating current impedance diagram of C/$SiO_2$ electrode and S－C/$SiO_2$ electrode

于低频区的直线段。而锂硫电池的阻抗大小由中频区的半圆半径决定，半径越小，阻抗值就越小，材料的导电性也越好[16]。对比两曲线可以发现，S－C/$SiO_2$ 的阻抗值明显小于 C/$SiO_2$，说明 S－C/$SiO_2$ 材料的导电性有了明显提高，这是由于单质硫被吸附于孔道后使电极界面上的电荷传递阻抗大幅度降低，电化学反应易于发生。

图 6 为不同聚合物膜厚度的 Polymer－S－C/$SiO_2$ 电极交流阻抗图。可见，聚合物膜的厚度对电极的交流阻抗有很大的影响，随着膜厚度的增加，阻抗迅速增大，这说明当聚合物膜较薄的时候锂离子是可以自由移动的，当聚合物膜变厚时锂离子的活动变得越来越困难，电化学反应受阻。另一方面，实验数据显示出厚度与阻抗的紧密相关性，也可以说明聚合物膜的覆盖是致密的，不存在明显的缺陷。

### 2.2.2 电化学充放电测试分析

图 7 是 S－C/$SiO_2$ 电极在 0.2 C 倍率下的充放

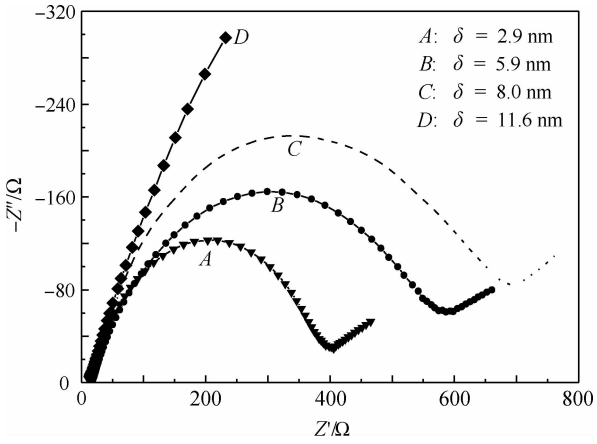



图 6 不同聚合物膜厚度的 Polymer－S－C/$SiO_2$ 电极交流阻抗图

Fig. 6 Alternating current impedance diagram of Polymer－S－C/$SiO_2$ electrodes with different thickness of polymer film

电曲线，展示了前 3 次循环中充放电容量的变化情况。电池放电时，金属锂失去电子转化为锂离子后与单质硫反应形成硫化锂以及多硫化合物，由于一部分多硫化合物溶解在电解液中，致使在充电过程中，少量放电中间产物不能完全氧化为单质硫，导致充电比容量值小于放电比容量值，如图 7 所示，电池的首次放电比容量值达到 780 mA·h/g，而首次充电比容量值为 532 mA·h/g，且经 3 次循环后电池的充电比容量值仅为 200 mA·h/g，放电时电位值下降趋势均很明显，这充分说明多硫化合物的流失不但造成活性物质的不可逆损失[17-18]，而且还会降低电解质的电导率，导致电池的循环性能变差。

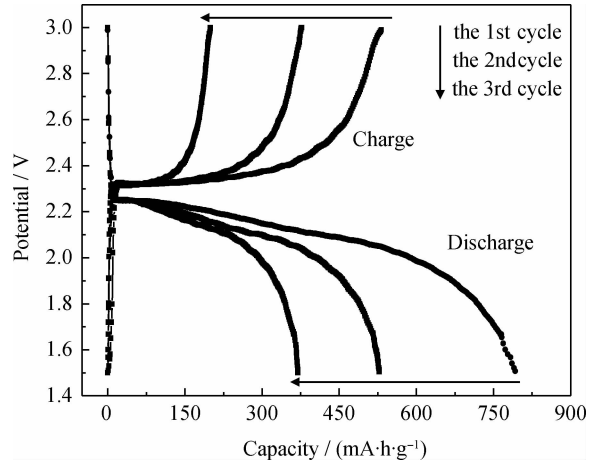



图 7 S－C/$SiO_2$ 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 7 Charge/discharge curves of S－C/$SiO_2$ electrode at 0.2 C rate

图 8 是 Polymer（$\delta$=8.0 nm）-S-C/$SiO_2$ 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线，其中聚合物膜的厚度为 8.0 nm，电池的前 3 次充放电曲线平台约为 2.1 V，下降幅度较小，且充放电比容量变化幅度不大，衰减现象得到有效控制，说明电活性物质在充放电过程中得到充分的利用，电池表现出良好的循环性能，也证实了聚合物膜能有效地抑制多硫化合物的溶解，因而改善了电池的循环性能。

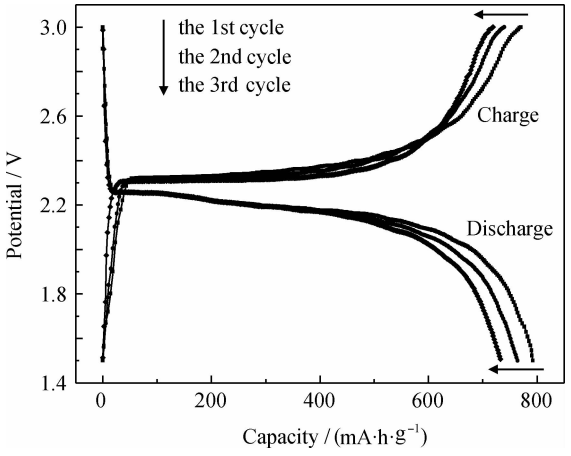



图 8　Polymer（$\delta$=8.0 nm）-S-C/$SiO_2$ 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 8　Charge/discharge curves of Polymer（$\delta$=8.0 nm）-S-C/$SiO_2$ electrode at 0.2 C rate

### 2.2.3　电化学循环性能

不同聚合物膜厚度的 Polymer-S-C/$SiO_2$ 电极循环性能如图 9 所示。无聚合物膜覆盖时（$\delta$=0 nm）电池的比容量衰减最为迅速，比容量值经 50 次循环后衰减至 37 mA·h/g，聚合物膜厚度的增加有利于电池循环性能的提高，当聚合物膜的厚度 $\delta$=8.0 nm 时，电池的首次循环比容量值高达 792 mA·h/g，经过 50 次循环后，比容量值仍保持在 635 mA·h/g 左右，为首次放电比容量的 80%，第 5 次循环后比容量的衰减幅度逐渐减小，最后无明显衰减。聚合物膜的厚度若进一步增加，那么电极的阻抗会迅速增大，以至于无法实现充放电循环，因此聚合物膜的厚度在 8.0 nm 应该是一个最佳值。

## 3　结　论

（1）以大孔 C/$SiO_2$ 导电材料为硬模板，通过物理吸附作用负载单质硫，再利用原位聚合双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯在硫层表面覆盖聚合物锂离子传导膜，最后将其作为正极材料成功制备锂离子电池。

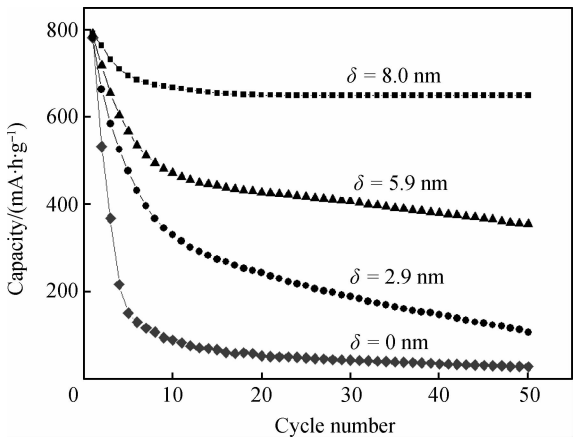



图 9　不同聚合物膜厚度的 Polymer-S-C/$SiO_2$ 电极循环性能

Fig. 9　Cycle performances of Polymer-S-C/$SiO_2$ electrodes with different thickness of polymer film

（2）聚合物薄膜既可以使锂离子自由移动，又能有效地阻断多硫化合物的扩散，提高活性物质的利用率，因而改善了电池的循环性能。

（3）电池的交流阻抗和循环性能均依赖于聚合物膜的厚度，当聚合物膜的平均厚度 $\delta$ 为 8.0 nm 时，电池可达到最佳工作状态，其首次放电比容量达 792 mA·h/g，经过 50 个循环后，可逆容量仍达到 635 mA·h/g，为首次放电比容量的 80%。

**参考文献：**

[1] Armand M, Tarascon J. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[2] Ellis B L, Lee K T, Nazar L F. Positive electrode materials for li-ion and li-batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 691-714.

[3] Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries energy [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(2): 174-189.

[4] 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.

[5] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. Nature Materials, 2009, 2460(17): 500-506.

[6] Wang J, Chen S Y, Zhao Z W, et al. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries [J]. Carbon, 2008, 46(2): 229-235.

[7] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode material for the advanced sec-

ondary lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(7): 1330-1335.

[8] Liu X F, Zhang Q, Huang J Q, et al. Hierachical nanostructured composite cathode with carbon nanotubes as conductive scaffold for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(2): 341-346.

[9] Zhang R F, Zhang L L. Preparation of 3D $SiO_2$ ultrathin structure via templating method [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 6677-6680.

[10] Przyluski J, Siekierski M, Wieczorek W. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(13/14): 2101-2108.

[11] Zhang R F, Zhang L L. Preparation of 3-dimensional skeletal polymer via control of reaction-induced phase separation in epoxy/poly (ethylene glycol) blends [J]. Polymer Bulletin, 2008, 61: 671-677.

[12] 龙能兵，王秋景，张瑞丰. 大尺寸大孔径 C/$SiO_2$ 复合导电材料的制备 [J]. 复合材料学报，2011，28(5)：119-125.
Long Nengbing, Wang Qiujing, Zhang Ruifeng. Preparation of large-sized C/$SiO_2$ macroporous conducting materials [J]. Atac Materiae Compositate Sinica, 2011, 28(5): 119-125.

[13] 龙能兵，张瑞丰. 大尺寸 $TiO_2$/$SiO_2$ 大孔材料的制备及光降解性能 [J]. 无机化学学报，2009，25(7)：1153-1158.
Long Nengbing, Zhang Ruifeng. Preparation and photodegradation of large-sized $TiO_2$/$SiO_2$ macroporous materials [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(7): 1153-1158.

[14] 李文丽，张瑞丰，王文钦，等. 大孔 $SiO_2$/ATO 电极的制备及其电化学性能研究 [J]. 无机化学学报，2010，26(8)：1382-1388.
Li Wenli, Zhang Ruifeng, Wang Wenqin, et al. Preparation and electrochemical properties of macroporous ATO/$SiO_2$ electrode [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(8): 1382-1388.

[15] Zhang R F, Ye J, Long N B. Large-sized $TiO_2$/$SiO_2$ macroporous materials for photo-degradation of organic compounds in water and air [J]. Advanced Materials Research, 2011(306-307): 1157-1161.

[16] Lee Y M, Choi N S, Park J H, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 964-972.

[17] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Low temperature performance of Li/S batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(3): A306-A311.

[18] Song M S, Han S C, Kim H S, et al. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6): A791-A795.