自支撑多孔碳/硒复合柔性电极的制备及其电化学性能

杨 淳1,2 赵欣悦1 张灵志*,1

(1中国科学院可再生能源重点实验室,广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室,

广州能源研究所,广州 510640)

(°中国科学技术大学纳米科学技术学院,苏州 215123)

摘要:以二氧化硅(SiO₂)为模板,结合静电纺丝与溶胶-凝胶法制备了多孔碳纳米纤维膜(PCNFS),再通过熔融扩散法负载硒,制备了一种柔性的碳/硒复合电极(Se@PCNFS)。结合X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料的微观结构和形貌进行表征,结果显示多孔碳纤维直径约300 nm,硒均匀地嵌入碳纤维膜的孔洞中。电化学测试结果表明,1Se@PCNFS电极在锂硒电池中表现出优异的循环性能和倍率性能。在0.5C倍率下,初始放电比容量达到569 mAh·g⁻¹,循环500次后比容量为340 mAh·g⁻¹;在2C倍率时,比容量为403 mAh·g⁻¹。

关键词: 锂硒电池; 静电纺丝; 碳纳米纤维; 柔性电极
中图分类号: TB332; TM911
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2021)11-1922-09
DOI: 10.11862/CJIC.2021.242

Preparation and Electrochemical Performance of Porous Carbon/Selenium Composite Free-Standing Electrode

YANG Chun^{1,2} ZHAO Xin-Yue¹ ZHANG Ling-Zhi^{*,1}

(¹CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China) (²Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: The porous carbon nanofiber films (PCNFS) were prepared via electrospinning and sol-gel method using SiO_2 as template. Then, a flexible carbon/selenium composite electrode (Se@PCNFS) was obtained by melting and diffusion loading of selenium. The microstructure and morphology of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the porous carbon nanofibers endowed the diameter of about 300 nm and selenium was uniformly dispersed within the fibers. Thus, Se@PCNFS electrode showed outstanding cycling performance and rate performance in lithium-selenium battery. 1Se@PCNFS electrode delivered the initial specific capacity of 569 mAh·g⁻¹ and maintained a reversible capacity of 340 mAh·g⁻¹ after 500 cycles at 0.5C rate. The reversible capacity was 403 mAh·g⁻¹ at 2C rate.

Keywords: lithium selenium battery; electrospinning; carbon nanofiber; flexible electrode

收稿日期:2021-02-01。收修改稿日期:2021-09-28。

国家自然科学基金(No.21573239,51602312)、广东省科技项目(No.2015B010135008)和王宽诚教育基金会资助。 *通信联系人。E-mail:lzzhang@ms.giec.ac.cn

0 引 言

近年来,锂电池在便携式电子设备、电动汽车 等领域迅速发展,其中长循环寿命、高比能量、低成 本和高效率的新型电池体系亟待开发、应用^[1-3]。锂 硫电池凭借高理论比能量(2 600 Wh·kg⁻¹)受到广泛 关注。然而,硫的绝缘性质、体积变化和多硫化物 溶解问题,导致其电化学反应迟缓和硫利用率低, 限制了实际应用^[4-5],尽管采用了各种各样的方法来 解决锂硫电池的这些问题,例如构建多孔碳载 体^[6-7]、优化电解液体系^[8-9]、导电聚合物包覆^[10-11]、设 计新的结构^[12-13]等,但锂硫电池的固有问题仍不能 完全解决。因此,探索新型高能量密度正极材料仍 是高性能锂离子电池研究的关键。

硒是硫的同主族元素,化学性质相似,具有高 的理论比容量(675 mAh·g⁻¹)和体积比容量(3 253 mAh·cm⁻³),以及优异的电子电导率(1×10⁻³ S·m⁻¹), 是一种极具应用潜质的高容量正极材料[14]。同时, 锂硒电池对碳酸酯类电解液的兼容性比锂硫电池 更好,因此,锂硒电池相比于锂硫电池具有更好的 循环性能和倍率性能。但是,与锂硫电池相似,在 充放电循环过程中,锂硒电池也存在多硒化物溶解 和体积膨胀问题,严重影响了其容量和循环寿命; 另外,块状的硒材料活性较低,电化学反应利用率 低,也会降低电池的容量和效率[15]。为了解决这些 问题,目前研究者提出2种有效方法[16]:(1)采用多孔 导电性材料作为单质硒的载体,可以降低阻抗,提 高电导率,增强活性位点;(2) 在碳材料中通过化学 键和物理封装硒,抑制体积膨胀和提高硒的利用 率。Zhang等印在低温条件下合成了由石墨烯包覆 硒/聚苯胺核壳纳米线(G@Se/PANI)的纳米复合材 料,其表现出非常好的循环稳定性和倍率性能。在 0.2C 电流密度下, 电池 200 次充放电循环后比容量 仍保持567.1 mAh·g⁻¹,在2C电流密度下,比容量为 510.9 mAh·g⁻¹。Balakumar 等^[18]采用 SiO, 硬模板法 制备了含氮的中空介孔炭球作为硒正极基底材料。 在10C电流密度下,容量为265 mAh·g⁻¹;2C倍率下, 10 000次循环后容量保持率为75%,每个循环仅 2.5‰的容量衰减,为目前已报道的具有最长循环寿 命的锂硒电池。

硒基正极的制备中一般会添加导电剂和黏结 剂以改善电极的导电性和结构完整性,但这无疑会 降低硒的载入量,而且黏结剂也会阻碍电子的传导 以及锂离子的扩散。因而,设计、开发柔性、自支撑 式无黏结剂的硒基正极将会提高电极的体积能量 密度和功率密度。Ding等^[19]采用纳米纤维素作为 碳前驱体制备了一种自支撑式的硒-碳复合材 (Se-NCMC)电极,Se的负载量达到70%,体积负载量 为2.37 g·cm⁻³,在0.2C电流密度下,300次循环后容 量保持率为82%,可逆容量接近其理论体积容量 (1028 mAh·cm⁻³,相当于620 mAh·g⁻¹)。He等^[20]通 过简便的溶剂热法制备了一种具有碳纳米管(CNT) 和石墨烯的三维分层结构气凝胶,获得自支撑式 的3DG-CNT@Se 正极,其在0.1C下初始比容量高 达632.7 mAh·g⁻¹;在10C下的可逆容量保持在 192.9 mAh·g⁻¹。

我们通过静电纺丝与溶胶-凝胶法相结合的方 法制备出纳米孔洞均匀分布的碳纤维膜,再通过熔 融扩散法与硒复合,得到具有柔性、自支撑的碳/硒 复合电极材料。这样设计的优点:(1)通过简单的制 备方法获得相互交联的三维网络多孔碳纤维膜基 底,促进锂离子和电子的传输;(2)均匀分布的纳米 孔洞限定硒的颗粒形貌和分布,并通过C、O、N元素 与硒的分子间化学键作用,提高材料的整体性能; (3)无集流体和黏结剂的自支撑结构具有高导电性、 柔韧性和机械稳定性。Se@PCNFS复合材料的电化 学测试结果显示,电池表现出非常好的循环稳定性 和倍率性能。

1 实验部分

1.1 多孔碳纳米纤维膜(PCNFS)的制备

将 1.5 g聚丙烯腈(PAN,分析纯, M_{*} =150 000)溶 于 13.5 g N, N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)中,在 50 ℃下,磁力搅拌 0.5 h,然后将 4 mL 正硅酸乙酯 (TEOS,分析纯)和 0.065 mL HCl(质量分数 37%)添加 到溶液中,磁力搅拌反应 12 h后得到纺丝前驱液。 将前驱液转移到 10 mL 的注射器中,使用型号为 22G 的纺丝针头,在采用铝箔接收及接收距离 15 cm 条件下,静电纺丝制备 PAN 纳米纤维膜,电压为 14 kV,流速为 0.5 mL·h⁻¹。将收集到的 PAN 纳米纤维 膜在空气气氛下 280 ℃预氧化 3 h,随后在氩气气氛 下 800 ℃碳化 3 h,升温速率为 3 ℃·min⁻¹,制备得到 含 SiO₂的碳纤维膜,标记为 SiO₂/CNFS。之后将纤维 膜在 NaOH(质量分数 20%)溶液中浸泡 12 h以刻蚀 除去 SiO₂,再用去离子水和乙醇清洗 3 次后在 60 ℃ 烘箱中烘干,制备得到PCNFS。

1.2 柔性自支撑 Se@PCNFS 复合物膜的制备

将 PCNFS 切成直径为14 mm 的圆片,然后将 Se (分析纯)和 PCNFS 切片按质量比1:1 混合,将混合物 在氩气气氛下的管式炉中260℃加热12 h,然后在 300℃加热3 h 以除去多余的 Se,得到1Se@PCNFS 复合材料。为了比较二者复合比例对性能的影响, 按照相同方法制备质量比分别为2:1、3:1 的碳/硒 复合材料,并分别记为2Se@PCNFS、3Se@PCNFS。 1Se@PCNFS、2Se@PCNFS、3Se@PCNFS 极片的单位 面积负载量分别为1.59、2.62、2.99 mg·cm⁻²。

1.3 材料表征

采用X射线衍射仪(XRD, PANALYTICAL)对样 品进行组成和物相分析, Cu 靶 Ka 射线, 波长 λ = 0.154 06 nm, 工作电流 40 mA, 工作电压 40 kV, 扫描 速度10(°)·min⁻¹,扫描范围20=10°~80°。采用扫描 电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 工作电压2 kV)和 透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 加速电压 200 kV)表征材料的形貌和元素分布。采用X射线光电 子能谱仪(XPS, ESCALAB250)表征样品的结构和元 素价态, Al Kα(1 486.6 eV)为射线光源, 阳极电压 15 keV,灯丝电流4.6 A,发射电流20 mA。采用热重分 析仪(TGA, NETZSCH-Gertebau GmbH)测定硒在纳 米碳纤维中的含量,空气气氛,升温速率10℃. min⁻¹,温度范围为室温至900℃。通过比表面积分 析仪(SI-MP-10, Quanatachrome)得到样品的氮气吸 附-脱附等温线并计算比表面积和孔隙度,测试前 样品在300 ℃干燥12 h。采用四探针仪(RTS-9)测量 室温下样品的电导率。

1.4 电池组装和电化学性能测试

电池组装在充满氩气的手套箱中进行(水、氧含量小于10⁻⁶)。将直径14 mm的Se@PCNFS直接作为正极,金属锂片作为负极,1 mol·L⁻¹六氟磷酸锂(LiPF₆)的碳酸乙烯脂(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)(体积比1:1:1)溶液为电解液,采用隔膜(Celgard-2300)将电极组装成GR2025扣式电池。电池测试前在室温下放置12 h,使用深圳Neware BTS-610电池测试仪对电池进行充放电测试,电压范围为1.0~3.0 V。使用德国Zennium/IM6电化学工作站对电池进行循环伏安(CV)测试,扫描范围1.0~3.0 V,扫描速率0.2 mV·s⁻¹;电化学阻抗谱(EIS)测试的频率范围在0.01 Hz~100 kHz,振幅为5 mV。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构表征

报

图1给出了实验步骤示意图。实验利用静电纺 丝技术将纺丝前驱液在高压下纺成纤维,TEOS水 解的产物SiO₂均匀地分散在聚合物纤维中,然后经 过高温碳化获得SiO₂/CNFS,刻蚀除去SiO₂得到 PCNFS,再通过熔融扩散的方法与硒复合,最终得到 Se@PCNFS复合柔性电极。碳纤维膜在负载硒前后 都能保持一定的柔性、独立性,切割后可以直接作 为电极材料进行电化学测试。



图 1 Se@PCNFS 电极材料合成示意图 Fig.1 Schematic illustration of the synthesis of Se@PCNFS electrode material

采用SEM表征 PCNFS、1Se@PCNFS复合材料的 形貌(图 2)。PCNFS是相互交联的三维网络结构,纤 维直径约 300 nm,该结构可提高材料的电子导电性 (图 2a、2b)。负载硒后,PCNFS纤维结构没有发生明 显变化,表面及周围没有观察到Se颗粒团聚,说明 Se已经熔融进入纤维内部(图 2c、2d)。

通过TEM分析PCNFS、1Se@PCNFS复合材料的 微观结构(图3)。由图3a可见,PCNFS的纤维中存在 大量微孔,这可以促进电解质的渗透,从而提高离 子扩散效率。对比图3b可见,负载硒之后,微孔减 少,说明硒成功渗入到纤维内的孔洞中。从 1Se@PCNFS的元素映射图(图3c~3f)可以看出, PCNFS的纤维中碳、氧、氮、硒元素均匀分布。碳材 料中掺杂氧和氮原子有利于提高化学亲和性和稳 固多硒化合物^[21]。

通过四探针对材料的电导性进行了测试。表1 为在室温下 PCNFS 和 1Se@PCNFS 的电导率。可以 看出 PCNFS 的电导率为 0.883 S·cm⁻¹,负载硒后, 1Se@PCNFS 的电导率提高到 1.127 S·cm⁻¹,这表明 负载硒后复合膜的电导率提高。为进一步研究负 载硒前后材料结构的变化,测试比较了样品的 XRD



图 2 (a、b) PCNFS 和(c、d) 1Se@PCNFS的SEM图 Fig.2 SEM images of (a, b) PCNFS and (c, d) 1Se@PCNFS





图,如图4a所示。PCNFS材料在23°处出现一个相 对较宽的衍射峰,说明PCNFS为无定型碳材料。 1Se@PCNFS材料的XRD图中没有硒(PDF No.06-0362)的特征衍射峰出现,表明硒在PCNFS中为高度 分散的非晶态^[21]。图4b、4c为PCNFS和1Se@PCNFS 的N₂吸附--脱附等温线和孔径分布图。对比负载硒 前后的比表面积和孔体积的变化可知,PCNFS的孔 径主要分布在4~8 nm之间,比表面积为488 m²·g⁻¹, 孔体积为1.322 cm³·g⁻¹。大比表面积主要是刻蚀 SiO₂时在纤维上留下的孔道所致。载硒后, 1Se@PCNFS的比表面积下降到40 m²·g⁻¹,孔体积减 少为0.098 cm³·g⁻¹,表明PCNFS纤维中的绝大部分 孔隙已被硒填满。有研究报道这些丰富的微孔能 够有效限定无定形硒^[23-25]。通过TGA确定了复合材 料 Se@PCNFS 的载硒量(图 4d)。在 300~600 ℃之间 的快速失重对应硒的挥发。由此可得, 1Se@

表1 PCNFS和1Se@PCNFS电极材料的厚度和电导率 Table 1 Thickness and conductivity of PCNFS and 1Se@PCNFS electrode materials

Sample	Thickness / mm	Conductivity / $(S \cdot cm^{-1})$
PCNFS	0.081	0.883
1Se@PCNFS	0.087	1.127



图4 PCNFS和1Se@PCNFS的(a) XRD图、(b) N₂吸附-脱附等温线和(c) 孔径分布图; (d) 1Se@PCNFS、 2Se@PCNFS和3Se@PCNFS的TGA曲线

Fig.4 (a) XRD patterns, (b) N₂ adsorption-desorption isotherms, (c) pore size distribution curves of PCNFS and 1Se@PCNFS;
 (d) TGA curves of 1Se@PCNFS, 2Se@PCNFS and 3Se@PCNFS

PCNFS、2Se@PCNFS、3Se@PCNFS复合材料中硒的 负载量分别为41.6%、60.3%、66.9%。2Se@PCNFS 和3Se@PCNFS的载硒量变化不大,表明孔隙位置基 本填满。

通过 XPS 表征 1Se@PCNFS 复合材料中硒的化 学状态,如图 5 所示。1Se@PCNFS 的 XPS 总谱图显 示了 Se、C、O 和 N 元素的存在(图 5a)。图 5b 中 Se3d 峰分裂为 3d₃₂和 3d₅₂,结合能分别为 55.0 和 55.8 eV, 其中 58.5 eV 处的宽峰归因于 Se—O 键,而 57.0 eV 处的宽峰是 Se—C 键^[26]。在 C1s 谱图中,在 284.2 eV 处的强峰是 C的标志峰,在 284.9 和 288.1 eV 处的峰 分别归属为 C—O/C—N/C—Se 和 C=O,由于 C—N 和 C—Se 的结合能相似,因此很难区分^[27]。在 O1s 谱 图中,结合能位于 530.8 和 532.8 eV 处的峰分别归属 于 Me—O 键和原料中微量残存 SiO₂中的 Si—O 键。 N1s 谱图中,在 397.8 和 400.5 eV 处的峰分别归因于 微量的 N—Si 键和 N—H键。

2.2 电化学性能分析

通过扣式电池的充放电循环性能筛选载硒量, 图 6a 为不同复合比例的 1Se@PCNFS 电极在 1.0~3.0 V、0.2C 时的循环性能和库仑效率图。从图中可以 看 出, 1Se@PCNFS、2Se@PCNFS、3Se@PCNFS 和 PCNFS 电池的初始放电比容量分别为 669、539、484 和 436 mAh·g⁻¹。100次循环后, 1Se@PCNFS 电池的 可逆比容量为 448 mAh·g⁻¹,容量保持率达到 67%, 而 2Se@PCNFS 和 3Se@PCNFS 电池则表现为容量快 速衰减的趋势,保持率分别为 56% 和 31%。基于 此,选择 1Se@PCNFS 作为正极材料进行电化学性能 分析。

图 6b 为 1Se@PCNFS 正极在 0.5C 下的长循环性能曲线。1Se@PCNFS 正极的初始比容量为 569 mAh·g⁻¹,稳定后的比容量约 430 mAh·g⁻¹,500 次循环后可逆容量仍保持 340 mAh·g⁻¹,容量保持率约 79%,与文献报道的相似结构的碳/硒复合材料相



图 5 1Se@PCNFS的(a) XPS全谱图以及(b) Se3d、(c) C1s、(d) O1s、(e) N1s的高分辨 XPS谱图 Fig.5 (a) XPS survey spectrum and high resolution (b) Se3d, (c) C1s, (d) O1s, (e) N1s XPS spectra of 1Se@PCNFS



图 6 (a) 不同硒含量 Se@PCNFS 电极在 0.2C 的循环性能和库仑效率; (b) 1Se@PCNFS 电极在 0.5C 的 500 次循环性能 Fig.6 (a) Cycle performance and coulombic efficiency of Se@PCNFS electrodes with different Se contents at 0.2C; (b) Cycle performance of 1Se@PCNFS electrode at 0.5C for 500 cycles

比[17.28-29],具有相近的比容量和更高的循环稳定性。

图 7 为 1Se@PCNFS 正极在 0.1C~2C下的倍率性 能图。当电流密度从 0.1C 逐渐增加到 0.2C、0.5C、 1C、2C 时 1Se@PCNFS 正极的放电比容量分别为 700、590、515、455 和 403 mAh·g⁻¹。当电流密度恢复 到 0.1C 时, 正极的放电容量恢复到 560 mAh·g⁻¹, 证 明 1Se@PCNFS 柔性自支撑正极材料具有良好的倍 率性能。

图 8a 为 1Se@PCNFS 电极在 1.0~3.0 V 之间的 CV曲线。首次循环中,在 1.60 和 2.08 V 处存在 1 对 氧化还原峰,对应于链状 Se 到 Li₂Se 的一步可逆反 应及逆过程^[30-31]。第 2 次循环中,1.60 V 的还原峰向 正方向(1.75 V)发生了偏移,这是由于硒在首次循环 中的电化学活化后极化减小^[32]。从第 2 次循环开 始,CV 曲线几乎重叠,说明 1Se@PCNFS 复合电极的 循环稳定性良好。图 8b 为循环前后 1Se@PCNFS 的 EIS 谱图,曲线中均包括一个半圆(中高频区)和一条 直线(低频区)^[33]。将Z-view软件用于拟合相应的等 效电路图(图 8b 插图),其中, R_s 代表电解液的电阻, R_a 为电荷转移电阻,CPE 是电极/电解质双层的电 容, Z_w 代表 Warburg 阻抗。拟合计算结果表明, 1Se@PCNFS复合电极在循环前的 R_a 为67.7 Ω ,经过 300次循环后,电荷转移阻抗降低至约25.1 Ω ,这有 利于锂离子的快速扩散,与1Se@PCNFS电极表现出 高比容量和循环稳定性结果相一致。

图9为1Se@PCNFS极片经过300次循环充放电 后的SEM图。从图中可以看出,与循环前的电极材 料(图2)相比,极片循环后仍能保持完整的纳米纤维 和三维网络结构,为电池充放电过程提供良好的导 电通道。碳纤维之间的空隙有利于电解液的浸润, 同时增大电化学反应面积。纤维表面变得略粗糙 是由于形成了SEI膜。



图7 1Se@PCNFS电极的倍率性能

Fig.7 Rate performance of 1Se@PCNFS electrode



图 8 1Se@PCNFS电极的(a) CV曲线和(b) EIS 谱图 (插图为等效电路图) Fig.8 (a) CV curves and (b) EIS spectra of 1Se@PCNFS electrode (Inset: equivalent circuit diagram)



图 9 1Se@PCNFS 电极 300 次循环后的 SEM 图 Fig.9 SEM images of 1Se@PCNFS electrode after 300 cycles

3 结 论

将静电纺丝与溶胶-凝胶法相结合,通过熔融 扩散法将硒的小颗粒限定在碳纤维的纳米孔洞中, 制备了不需要黏结剂、导电剂和集流体的柔性自支 撑1Se@PCNFS复合正极材料,有效降低了多硒元素 的穿梭效应和体积变化,在锂硒电池中表现出优异 的电化学性能。在电流密度为0.1C时,显示出700 mAh·g⁻¹的高初始放电比容量;在0.5C倍率下,初始 放电比容量达到569 mAh·g⁻¹,循环500次后,每个 循环的容量衰退率仅为0.119%;在电流密度为2C 时,放电比容量接近403 mAh·g⁻¹,具有良好的高倍 率性能。Se@PCNFS电极的良好性能归因于:(1) 三 维交联的碳纳米管可以提供连续的电子传输路径, 缩短锂离子扩散距离。(2)将硒纳米颗粒封装在三 维网络碳纤维的纳米孔洞中,并通过C、O、N元素与 硒的分子间化学键作用,协同有效地抑制在电池循 环过程中多硒化合物的溶解和体积膨胀。这种简 单而有效的制备方法为制造高性能自支撑柔性碳/ 硒电极提供了一种可行的途径。

参考文献:

- [1] Hu Y, Chen W, Lei T Y, Jiao Y, Huang J W, Hu A J, Gong C H, Yan C Y, Wang X F, Xiong J. Strategies Toward High-Loading Lithium-Sulfur Battery. Adv. Energy Mater., 2020,10(17):200082
- [2] Chen S R, Dai F, Cai M. Opportunities and Challenges of High-Energy Lithium Metal Batteries for Electric Vehicle Applications. ACS Energy Lett., 2020,5(10):3140-3151
- [3] Nayak P K, Yang L T, Brehm W, Adelhelm P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. Angew. Chem. Int. Ed., 2018,57(1):102-120
- [4] Zhao M, Li B Q, Chen X, Xie J, Yuan H, Huang J Q. Redox Comediation with Organopolysulfides in Working Lithium-Sulfur Batteries. *Chem*, 2020,6(12):3297-3311

- [5] 潘沛锋,陈平,方亚男,单淇,陈宁娜,冯晓苗,刘瑞卿,李盼,马延 文.V₂O₅空心球作为高效硫载体用于锂硫电池.无机化学学报, 2020,36(3):575-583
- PAN P F, CHEN P, FANG Y N, SHAN Q, CHEN N N, FENG X M, LIU R Q, LI P, MA Y W. V₂O₅ Hollow Spheres as High Efficient Sulfur Host for Li-S Batteries. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020,36**(3):575-583
- [6] Yu M L, Wang Z Y, Wang Y W, Dong Y F, Qiu J S. Freestanding Flexible Li₂S Paper Electrode with High Mass and Capacity Loading for High-Energy Li-S Batteries. Adv. Energy Mater., 2017,7:1700018
- [7] Wang H Q, Chen Z X, Liu H K, Guo Z P. A Facile Synthesis Approach to Micro-Macroporous Carbon from Cotton and Its Application in the Lithium-Sulfur Battery. *RSC Adv.*, **2014**, **4**(110): 65074-65080
- [8] Cheng X B, Yan C, Chen X, Guan C, Huang J Q, Peng H J, Zhang R, Yang S T, Zhang Q. Implantable Solid Electrolyte Interphase in Lithium -Metal Batteries. *Chem*, 2017,2(2):258-270
- [9] Zhang S S. Role of LiNO₃ in Rechargeable Lithium/Sulfur Battery. Electrochim. Acta, 2012,70:344-348
- [10]Ma G Q, Wen Z Y, Jin J, Lu Y, Rui K, Wu X W, Zhang J C. Enhanced Performance of Lithium Sulfur Battery with Polypyrrole Warped Meso-porous Carbon/Sulfur Composite. J. Power Sources, 2014,254: 353-359
- [11]Ding Z W, Zhao D L, Yao R R, Li C, Cheng X W, Hu T. Polyaniline @Spherical Ordered Mesoporous Carbon/Sulfur Nanocomposites for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018,43(22):10502-10510
- [12]Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, Robinson J T, Li Y G, Jackson A, Cui Y, Dai H J. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium - Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Lett.*, 2011,11(7):2644-2647
- [13]Seh Z W, Li W Y, Cha J J, Zheng G Y, Yang Y, McDowell M T, Hsu P C, Cui Y. Sulphur-TiO₂ Yolk-Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium-Sulphur Batteries. *Nat. Commun.*, 2013,4:1-6
- [14]Luo C, Zhu Y J, Wen Y, Wang J J, Wang C S. Carbonized Polyacrylonitrile-Stabilized SeS_x Cathodes for Long Cycle Life and High Power Density Lithium Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24:4082-4089
- [15]Jin J, Tian X C, Srikanth N, Kong L B, Zhou K. Advances and

Challenges of Nanostructured Electrodes for Li-Se Batteries. J. Mater. Chem. A, 2017,5(21):10110-10126

- [16]Yao Y, Chen M L, Xu R, Zeng S F, Yang H, Ye S F, Liu F F, Wu X J, Yu Y. CNT Interwoven Nitrogen and Oxygen Dual-Doped Porous Carbon Nanosheets as Free-Standing Electrodes for High-Performance Na-Se and K-Se Flexible Batteries. *Adv. Mater.*, 2018,30(49):1805234
- [17]Zhan J J, Xu Y H, Fan L, Zhu Y C, Liang J W, Qian Y T. Graphene-Encapsulated Selenium/Polyaniline Core-Shell Nanowires with Enhanced Electrochemical Performance for Li-Se Batteries. *Nano Energy*, 2015,13:592-600
- [18]Kalimuthu B, Nallathamby K. Designed Formulation of Se-Impregnated N - Containing Hollow Core Mesoporous Shell Carbon Spheres: Multifunctional Potential Cathode for Li - Se and Na - Se Batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9:26756-26770
- [19]Ding J, Zhou H, Zhang H L, Tong L Y, Mitlin D. Selenium Impregnated Monolithic Carbons as Free - Standing Cathodes for High Volumetric Energy Lithium and Sodium Metal Batteries. Adv. Energy Mater., 2018,8:1701918
- [20]He J R, Chen Y F, Lv W Q, Wen K C, Li P J, Wang Z G, Zhang W L, Qin W, He W D. Three-Dimensional Hierarchical Graphene-CNT @Se: A Highly Efficient Freestanding Cathode for Li-Se Batteries. ACS Energy Lett., 2016,1(1):16-20
- [21]Yang J Q, Zhou X L, Wu D H, Zhao X D, Zhou Z. S-Doped N-Rich Carbon Nanosheets with Expanded Interlayer Distance as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2017,29:1604108
- [22]Zeng L C, Zeng W C, Jiang Y, Wei X, Li W H, Yang C L, Zhu Y W, Yu Y. A Flexible Porous Carbon Nanofibers-Selenium Cathode with Superior Electrochemical Performance for Both Li - Se and Na - Se Batteries. Adv. Energy Mater., 2015,5:1401377
- [23]Zhang S F, Wang W P, Xin S, Ye H, Yin Y X, Guo Y G. Graphitic Nanocarbon-Selenium Cathode with Favorable Rate Capability for Li -Se Batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(10):8759-8765
- [24]Yang X M, Wang H K, Yu D Y W, Rogach A L. Vacuum Calcination Induced Conversion of Selenium/Carbon Wires to Tubes for High-Performance Sodium-Selenium Batteries. Adv. Funct. Mater., 2018, 28(8):1706609

- [25]Yuan B B, Sun X Z, Zeng L C, Yu Y, Wang Q S. A Freestanding and Long-Life Sodium-Selenium Cathode by Encapsulation of Selenium into Microporous Multichannel Carbon Nanofibers. *Small*, 2018, 14 (9):1703252
- [26]Li Z, Yuan L X, Yi Z Q, Liu Y, Huang Y H. Confined Selenium within Porous Carbon Nanospheres as Cathode for Advanced Li-Se Batteries. *Nano Energy*, 2014,9:229-236
- [27]Yang B B, Liu S T, Fedoseeva Y V, Okotrub A V, Makarova A A, Jia X L, Zhou J S. Engineering Selenium-Doped Nitrogen-Rich Carbon Nanosheets as Anode Materials for Enhanced Na-Ion Storage. J. Power Sources, 2021,493:229700
- [28]Jiang S F, Zhang Z A, Lai Y Q, Qu Y H, Wang X W, Li J. Selenium Encapsulated into 3D Interconnected Hierarchical Porous Carbon Aerogels for Lithium - Selenium Batteries with High Rate Performance and Cycling Stability. J. Power Sources, 2014, 267(1): 394 -404
- [29]Li J, Zhao X X, Zhang Z A, Lai Y Q. Facile Synthesis of Hollow Carbonized Polyaniline Spheres to Encapsulate Selenium for Advanced Rechargeable Lithium-Selenium Batteries. J. Alloys Compd., 2015, 619(15):794-799
- [30]Park S K, Park J S, Kang Y C. Metal-Organic-Framework-Derived N-Doped Hierarchically Porous Carbon Polyhedrons Anchored on Crumpled Graphene Balls as Efficient Selenium Hosts for High -Performance Lithium-Selenium Batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018,10(19):16531-16540
- [31]Lu P F, Liu F Y, Zhou F, Qin J Q, Shi H D, Wu Z S. Lignin Derived Hierarchical Porous Carbon with Extremely Suppressed Polyselenide Shuttling for High - Capacity and Long - Cycle - Life Lithium -Selenium Batteries. J. Med. Chem., 2021,55:476-483
- [32]Yang J, Gao H C, Ma D J, Zou J S, Lin Z, Kang X W, Chen S W. High-Performance Li-Se Battery Cathode Based on CoSe₂-Porous Carbon Composites. *Electrochim. Acta*, 2018,264(20):341-349
- [33]Zhao X S, Jiang L, Ma C H, Cheng L, Wang C Z, Chen G, Yue H J, Zhang D. The Synergistic Effects of Nanoporous Fiber TiO₂ and Nickel Foam Interlayer for Ultra - Stable Performance in Lithium -Selenium Batteries. J. Power Sources, 2021,490(1):229534