

锂电池正极材料多硫化碳炔的制备及电化学性能

王维坤* 王安邦 曹高萍 杨裕生

(防化研究院军用化学电源研究与发展中心 北京 100083)

摘 要 为克服锂/硫电池的正极材料单质硫的导电性差、放电产物的部分溶解导致电池性能下降等问题,在“主链导电、侧链储能”思路下,设计并探索了一种新型正极材料多硫化碳炔。通过元素分析、 ^{13}C NMR 谱、Raman光谱及热分析测试技术对含碳炔结构的碳材料与单质硫在不同温度下的共热产物进行了表征。结果证明,300℃下所得产物中多数硫以多硫链的形式化合在 sp^2 杂化的碳主链上,生成接近理想多硫化碳炔的结构。该材料的放电容量高,大电流性能好(400 mA/g 的电流密度下放电比容量为 773 mA·h/g),循环性能较好(50 次循环后,还具有 350 mA·h/g 的容量),证明材料设计思路是可行的。

关键词 锂电池 多硫化碳炔 正极材料

中图分类号: O646

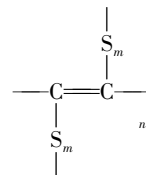
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)04-0367-05

单质硫的理论比容量为 1 675 mA·h/g,与锂组装成电池的理论比能量可达 2 600 W·h/kg,并且还具有廉价、低毒的特性,因此,锂/硫电池是一种高比能的绿色能源^[1,2]。然而,这种正极材料尚有许多缺点制约锂/硫电池的实用化:一是单质硫的电绝缘性导致活性物的利用率低;二是放电产物 Li_2S_x ($x > 2$) 在电解液中的溶解造成电池自放电,使电解液的粘度增加,离子扩散受阻,以及活性物在电极中的分布状态变化很大,多次循环后可能发生团聚现象,与导电剂脱离,逐渐失去活性反应部位。这些影响直接导致锂/硫电池的循环性能经过最初的几次循环而大幅度衰减^[3-5]。

针对单质硫的上述缺点,我们认为通过正极材料本身的结构改性可能是一种行之有效的方法。为此,提出了“主链导电、侧链储能”的结构设计思路,即以导电高分子作为聚合物主链,可发生氧化还原的多硫链以侧链形式连接在主链上^[6]。我们设计了一系列具有此结构的多硫化物,多硫化碳炔是其中理论比能量最高的一种,其理想结构如 Scheme 1

所示。由此结构可见,每个碳原子至少结合 1 个硫原子,理论比容量高,当 $m = 1$ 时,理论比容量为 609 mA·h/g,当 $m = 2$ 时,为 1 058 mA·h/g;主链中含有共轭双键,可提高材料的导电性,储能



Scheme 1 Ideal structural formula of carbyne polysulfide

的硫硫键连接在线形碳链上,放电时骨架不发生降解,在有机电解液中的溶解性远小于小分子多硫化物,能够保证正极外型稳定和大部分硫滞留在正极区,循环性将有所增强^[7]。本文以碳炔与硫共热的方法制备多硫化碳炔,并对其电化学性能进行了研究,以验证我们提出的正极材料结构设计思路。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DSC 和 TG 分析采用 DELTA series TGA7 型热分析仪(德国 Netzsch 公司),升温速度为 10℃/min; Raman 光谱测试采用 Renishaw-1000 型 Raman 光谱仪,所用激光光源为 514.5 nm 绿光;C、H、N 元素采用 Carlo Erba1106 型元素分析仪测定,S 元素采用 Ba 盐滴定法测定,Cl 元素采用 Hg 盐滴定法测定; ^{13}C NMR 测试在 Varian Inova 300 型核磁谱仪上测定, ^{13}C 的共振频率为 75.433 MHz,以四甲基硅烷定标。

聚偏二氯乙烯的自聚体,浙江省衢州化学集团公司提供;乙醇、四氢呋喃等均为国产分析纯试剂。

1.2 碳炔和多硫化碳炔的制备

将 20 g 聚偏二氯乙烯 (PVDC, 自聚体) 缓慢加入到 800 mL KOH/乙醇饱和溶液与 1 200 mL 四氢呋喃的混合溶液中, N₂ 气保护下室温反应 1 h, 用 2 mol/L 的盐酸溶液将反应液中和至中性后, 将产物过滤, 水洗至无氯离子, 再用丙酮洗涤至滤液无色, 室温下真空干燥, 得黑色粉末状产物。IR 光谱、Raman 光谱表明, 所得产物中含碳炔结构, 与文献结果相符^[8~10]。

将碳炔与升华硫以摩尔比 1:5 混合, 球磨 1 h, 使其均匀。将混合物在管式炉中以 10 ℃/min 的速度加热至设定温度(150 ~ 350 ℃), 保温 3 h, 加热保温过程中通 N₂ 气保护。

1.3 电化学性能测试

碳炔/硫共热产物与乙炔黑、PEO 均匀混合后, 用溶剂调成膏状, 涂布于集流片铝箔上制成极片。与金属锂组装成模拟电池, 在 Land 充放电仪上进行充放电性能测试, 限制电压为 1.5 ~ 3.0 V。

2 结果与讨论

2.1 多硫化碳炔的表征

2.1.1 元素分析、¹³C NMR 分析和 Raman 光谱分析 表 1 列出了几种共热产物的元素分析结果。bccs-1, bccs-2, bccs-3 的硫碳摩尔比均超过了投料比例 5:1, 这主要是由于 PVDC 与 KOH 作用制备的碳炔中含有一部分含氧基团, 在加热过程中转变成气体, 消耗了一部分碳, 而在低于 250 ℃ 下加热, 混合原料中的单质硫基本未损失, 材料中含有大量的多硫链。当温度升高到 300 ℃, 硫碳摩尔比为 1.28:1, 当温度升至 350 ℃ 时, 硫碳摩尔比降为 0.59:1, 说明温度超过 300 ℃, 单质硫大部分升华。

表 1 碳炔/硫共热产物的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis result of the products prepared by co-heating carbyne and sulfur at different temperature

Sample	t/℃	Element content/%				Composition
		C	H	Cl	S	
bccs-1	150	6.23	0.64	0.74	91.51	CH _{1.21} Cl _{0.04} S _{5.40}
bccs-2	200	5.91	0.77	0.75	92.41	CH _{1.57} Cl _{0.04} S _{5.89}
bccs-3	250	6.47	1.11	0.51	91.60	CH _{2.06} Cl _{0.03} S _{5.30}
bccs-4	300	21.94	0.94	1.15	74.49	CH _{0.52} Cl _{0.02} S _{1.28}
bccs-5	350	36.10	0.87	2.09	57.13	CH _{0.29} Cl _{0.02} S _{0.59}

对比 bccs-1 和 bccs-4 的¹³C NMR 谱图 1 和图 2 可以看出, 二者在 δ 为 133.2 和 132.4 处出现 sp² 杂化碳的特征峰, 说明材料中都含有不饱和碳。bccs-1 在 δ 为 14.3 和 62.8 处还出现 2 个峰, 分别代表 —CH₃ 碳和 sp 杂化的碳碳三键^[8], 说明在 150 ℃ 下硫化处理的碳炔虽然部分累积双键(166.0 处的峰消失) 结构遭到破坏, 但还保留三键结构, 副反应产生的 —CH₃ 碳也保留下来, 进一步说明在此温度下硫化

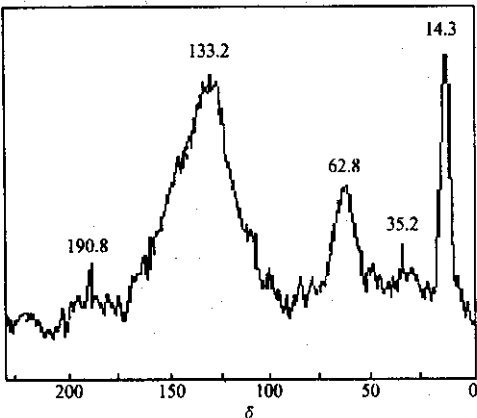


图 1 bccs-1 的¹³C NMR 谱

Fig. 1 ¹³C NMR spectrum of bccs-1

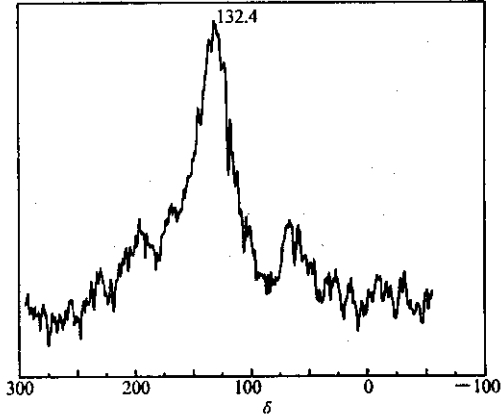


图 2 bccs-4 的¹³C NMR 谱

Fig. 2 ¹³C NMR spectrum of bccs-4

反应除了部分破坏了其共轭性外,基本未对碳材料本身产生太大的影响。bccs-4 的¹³C NMR 谱中只观察到 δ 为 132.4 处的 sp² 杂化碳的峰,说明 300 ℃ 下硫化得到了结构较为单一的产物。

要考察硫分子与碳炔在硫化过程的作用,须扣除温度对碳结构的影响,我们将碳炔在不同温度下加热处理后产物的 Raman 谱与相同热处理条件下得到的碳炔/硫共热产物的 Raman 谱相比较可看出,硫化对碳结构产生的影响。图 4 中 bccs 的 Raman 光谱上表征碳结构的峰出现在 1 578 和 1 408 cm⁻¹ 处,随着温度的升高 2 个峰的强度比 I_{1408}/I_{1578} 随着温度的升高而增大(见图 5),而碳炔单独加热时,其 Raman 光谱峰位于 1 368 和 1 587 cm⁻¹ 处(见图 3),2 个峰的强度比随温度的升高而基本不变。由图 3、图 4、图 5 结果可说明,不同温度下制得的共热产物中碳结构的 Raman 光谱变化不是由温度引起的,而是与硫相互作用引起的,进而证明碳炔/硫共热产物并不是碳炔与硫的简单混合,而是起了化学反应。碳材料中 1 580 cm⁻¹ 附近的峰一般被认为是石墨微晶中心部分类似于单晶石墨的 E_{2g} 振动模式,1 360 cm⁻¹ 附近的峰对应石墨微晶边缘碳的振动,分别称为 G 模式和 D 模式^[11]。在碳炔/硫共热产物中,1 368 cm⁻¹ 处的峰移至 1 408 cm⁻¹ 处,说明石墨微晶边缘碳的振动受到了硫原子的影响。我们将共热产物的 Raman 光谱经过基线处理消除荧光影响后发现,在 750 cm⁻¹ 处出现强度较低的包络峰(见图 4 中的局部放大图),说明材料中有 C—S 键存在^[12]。随着共热温度的升高 I_{1408}/I_{1578} 增加,说明在高温的作用下,更多的硫原子与石墨微晶边缘碳发生了作用,形成了 C—S 键。在 bccs-1 ~ bccs-4 的 Raman 光谱上,470 cm⁻¹ 处还出现包络峰,表明材料中含有 S—S 键,bccs-5 在此波数下基本没有峰出现,说明材料处理到 350 ℃ 时,绝大多数的多硫侧链 C—S_m—C (m ≥ 2) 转变成了 C—S—C 链。

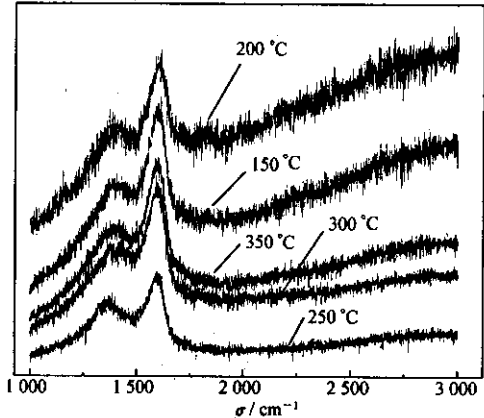


图 3 碳炔经不同温度处理后的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of Carbyne treated at different temperature

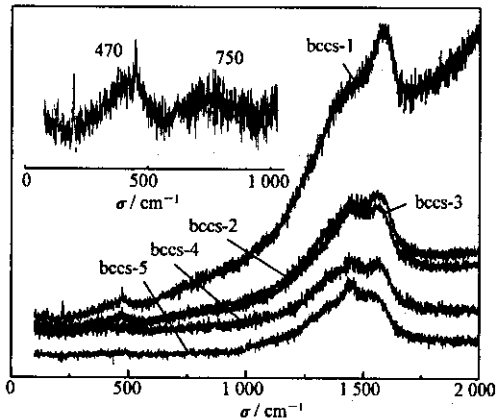


图 4 不同温度下所得 bccs 的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectra of bccs treated at different temperature

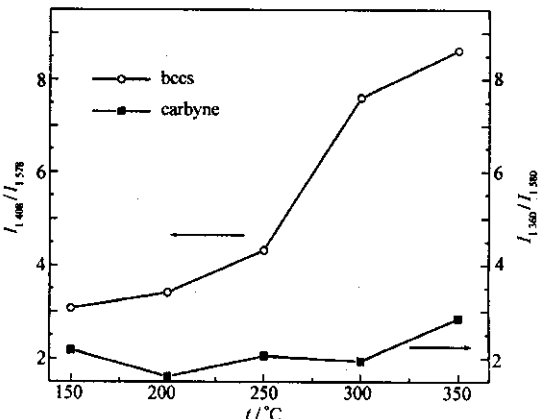


图 5 不同温度处理的 bccs 和碳炔 2 种振动模式的强度比
Fig. 5 The intensity ratio between two vibration modes of bccs and carbyne treated at different temperature

2.1.2 TG/DSC 热分析 由碳炔/硫共热产物的 TG/DSC 曲线看出,bccs-1 的 DSC 曲线(bccs-2 和 bccs-3 与之相似)中在 102.0、119.3 和 167.0 ℃ 出现 3 个吸热峰,与单质硫的吸热峰位置接近,是由单质硫熔融时晶型转变产生的,333.8 ℃ 的吸热峰对应单质硫的升华。由此证明,这 3 种共热产物中的硫绝大部分还保持单质硫的特性。bccs-4 的 TG/DSC 曲线中,单质硫的晶型转变吸热峰和升华吸热峰很弱,bccs-5 的 TG/DSC 曲线中则未出现明显的吸热峰,说明二者基本上不含有单质硫。bccs-4 升温至 500 ℃ 质量损失为 61.11%,bccs-5 升温至 500 ℃ 质量损失为 30.97%,说明 300 和 350 ℃ 下处理得到的产物中

有相当一部分硫与碳发生了化合,从而具有了一定的热稳定性,与 Raman 光谱分析结果相符。

以上表征结果说明,当共热温度低于 250 ℃(含 250 ℃)时,碳炔与硫基本未化合。当温度升高到 300 ℃时,产物中多数硫以多硫链的形式化合在 sp^2 杂化的碳主链上,生成最为接近理想多硫化碳炔的结构。当温度升高到 350 ℃时,多硫链大部分分解、挥发,形成不含 S—S 键的均一的化合物。

2.2 多硫化碳炔的电化学性能

从图 6 首次放电曲线上看,bccs-1、bccs-2、bccs-3、bccs-4 均表现出单质硫和有机多硫化物的放电性

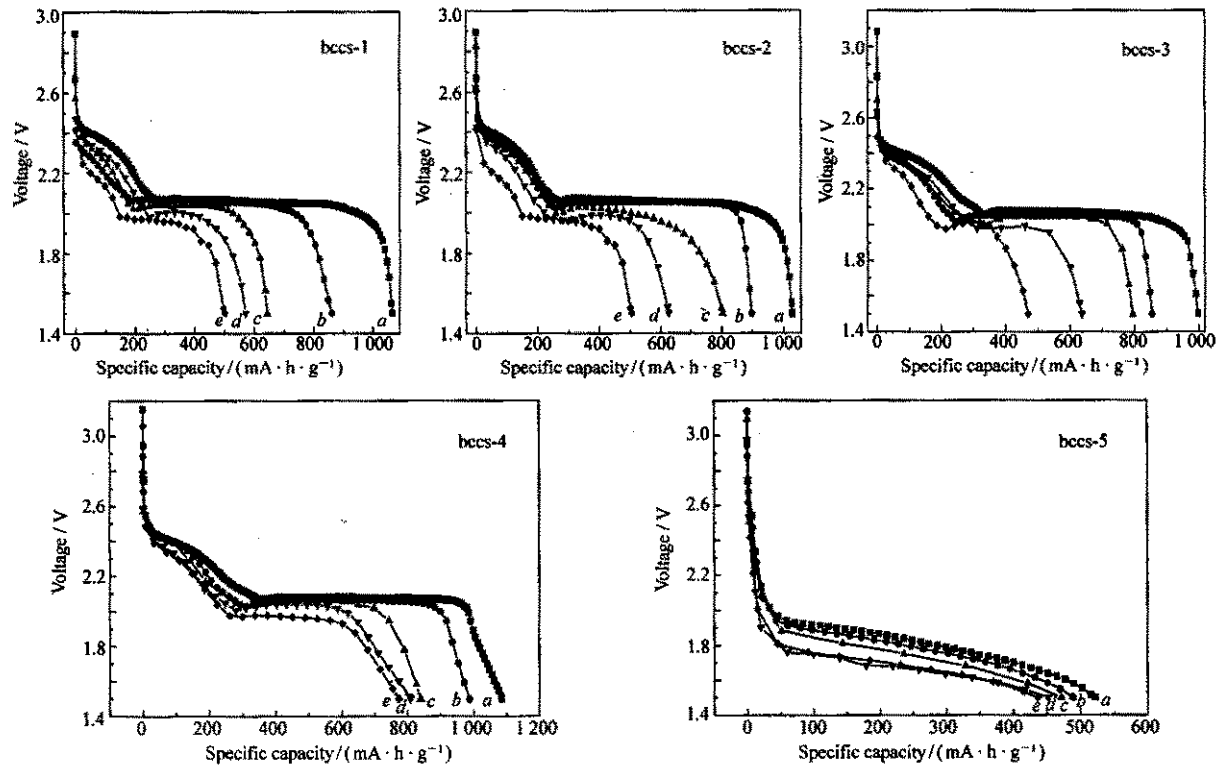


图 6 bccs 的首次放电曲线

Fig. 6 The first discharge profiles of bccs

$i_d/(mA \cdot g^{-1})$ a. 80; b. 160; c. 240; d. 320; e. 400

能,即出现 2.4 和 2.1 V 这 2 个放电平台,分别对应多硫链的断裂和硫离子的形成。随电流密度增加,比容量下降。bccs-1、bccs-2、bccs-3 的比容量随电流密度的增加衰减较快,体现了单质硫的大电流性能差的特性。bccs-4 的大电流性能较前 3 种材料有了很大改善,在 400 mA/g 的电流密度下,放电还可得到 773 mA·h/g 的比容量。然而 bccs-4 的硫含量较 bccs-1 ~ bccs-3 的低,说明该材料中硫利用率明显高于其他几种共热产物,主要是由于具有 π 电子共轭结构的碳基体为多硫链提供电子通道,提高了材料的导电性。bccs-5 的放电曲线上在 1.9 V 至 1.5 V 出现斜坡,此放电曲线的形状与含多硫键的化合物完全不同,而与锂离子在某些无定型碳材料中的嵌入曲线相似^[13],我们推测该材料的放电过程是由锂离子的嵌入引起的,只是嵌入电位较无定型碳材料有所提高,这可能与部分键合到碳上的硫原子有关。

从图 7 循环曲线上看,bccs-4 的循环性能优于其余几种共热产物,经过 50 次循环后,还具有

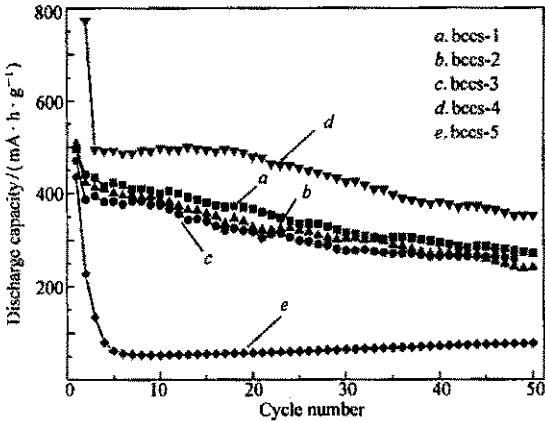


图 7 bccs 的循环性能曲线

Fig. 7 Discharge capacity as a function of the cycle number for bccs ($i_d = i_c = 400 \text{ mA/g}$)

350 mA · h/g 的容量,说明接近理想多硫化碳炔结构的共热产物能够改善多硫化物的循环性能。由前文中对几种碳炔/硫共热产物的¹³C NMR 谱、Raman 光谱及 TG/DSC 热分析结果证明,共热温度升高到 300 °C,所得 bccs-4 中碳硫化合的比例大大提高,即相当多的多硫链是通过化学键键合到了碳链的侧位上,这在一定程度上克服了多硫键在主链中的正极物质在多次循环过程中的坍塌现象,从而提高了循环性能,进而证明我们提出的“主链导电、侧链储能”结构设计思路是正确可行的。然而,从循环曲线上看,bccs-4 的第 1 次放电容量和第 2 次放电容量之间有很大幅度的衰减,其原因尚待研究。

参 考 文 献

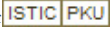
- 1 Yamin H ,Gorenshtein A ,Penciner J , *et al.* *J Electrochem Soc*[J] ,1988 ,**135**(5) :1 045
- 2 Yamin H ,Penciner J ,Gorenshtein A , *et al.* *J Power Sources*[J] ,1985 ,**1** :129
- 3 Shim J ,Striebel K A ,Cairns E J. *J Electrochem Soc*[J] 2002 ,**149**(10) :A1 321
- 4 Byoung H J ,Jin H Y ,Kwang M K. *J Power Sources*[J] 2002 ,**109** :89
- 5 Han S C ,Song M S ,Lee H , *et al.* *J Electrochem Soc*[J] 2003 ,**150**(7) :A889
- 6 YANG Yu-Sheng(杨裕生) ,WANG Wei-Kun(王维坤) ,YUAN Ke-Guo(苑克国) , *et al.* *Battery Bimonthly*(电池) [J] 2002 ,**32**(S1) :1
- 7 WANG Wei-Kun(王维坤). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Beijing(北京) :Military Power Sources R & D Center of Chemical Defence Institute(防化研究院军用化学电源研究与发展中心) 2003
- 8 Evsyukov S E ,Paasch S ,Thomas B , *et al.* *Ber Bunsenges Phys Chem*[J] ,1997 ,**101**(5) :837
- 9 Komatsu T ,Nomura M. *Macromol Chem Phys*[J] ,1995 ,**196** :3 031
- 10 Lagow R J ,Kampa J J ,WEI Han-Chao , *et al.* *Science*[J] ,1995 ,**267** :362
- 11 Chang C H ,Beyerlein R A ,Chan S S. *Carbon*[J] ,1984 ,**22**(4/5) :393
- 12 ZHU Zi-Ying(朱自莹) ,GU Ren-Ao(顾仁敖) ,LU Tian-Hong(陆天虹). The Application of Raman Spectroscopy in Chemistry(拉曼光谱在化学中的应用) [M]. Shenyang(沈阳) :Northeast University Press(东北大学出版社) ,1998 :300
- 13 Wu Y P ,Fanga S ,Jianga Y , *et al.* *J Power Sources*[J] 2002 ,**108** :245

Preparation and Electrochemical Performance of Carbyne Polysulfide as a Cathode Material for Lithium Batteries

WANG Wei-Kun* , WANG An-Bang , CAO Gao-Ping , YANG Yu-Sheng
(R & D Center of Military Power Sources , Chemical Defence Institute , Beijing 100083)

Abstract The cathode material of lithium/sulfur rechargeable batteries , sulfur , exhibits poor conductivity , and its discharge product is partially soluble , leading to capacity decay during cycling. To mitigate these problems , we proposed to design the cathode material with a conducting skeleton and energy-storing side chains , and prepared a novel material carbyne polysulfide. The products obtained by co-heating carbon containing carbyne moieties and element sulfur were characterized by elemental analysis , ¹³C NMR , Raman , and DSC/TG , and the product obtained at 300 °C was proved to have a *sp*² hybriide carbon skeleton with polysulfide attached on it , which resembles the theoretical structure of carbyne polysulfide. This material exhibits a high capacity of 773 mA · h/g at 400 mA/g and a stable reversible capacity of 350 mA · h/g after 50 cycles. The good performance of this cathode material under swift discharge condition and its good cycling properties indicate the success of our new design principle.

Keywords lithium battery , carbyne polysulfide , cathode material

作者: 王维坤, 王安邦, 曹高萍, 杨裕生, WANG Wei-Kun, WANG An-Bang, CAO Gao-Ping, YANG Yu-Sheng
作者单位: 防化研究院军用化学电源研究与发展中心, 北京, 100083
刊名: 应用化学 
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY
年, 卷(期): 2005, 22 (4)
被引用次数: 25次

参考文献(13条)

1. Yamin H;Gorenshtein A;Penciner J [查看详情](#) 1988 (05)
2. Yamin H;Penciner J;Gorenshtein A [查看详情](#) 1985
3. Shim J;Striebel K A;Cairns E J [查看详情](#) 2002 (10)
4. Byoung H J;Jin H Y;Kwang M K [查看详情](#) 2002
5. Han S C;Song M S;Lee H [查看详情](#) 2003 (07)
6. 杨裕生, 王维坤, 苑克国, 曹高萍, 王安邦 锂电池正极材料有机多硫化物的展望[期刊论文]-[电池](#) 2002 (z1)
7. 王维坤 [查看详情](#) 2003
8. Evsyukov S E;Paasch S;Thomas B [查看详情](#) 1997 (05)
9. Komatsu T;Nomura M [查看详情](#) 1995
10. Lagow R J;Kampa J J;WEI Han-Chao [查看详情](#) 1995
11. Chang C H;Beyerlein R A;Chan S S [查看详情](#) 1984 (4/5)
12. 朱自莹;顾仁敖;陆天虹 拉曼光谱在化学中的应用 1998
13. Wu Y P;Fanga S;Jianga Y [查看详情](#) 2002

本文读者也读过(10条)

1. 李晓林, 李琰, 王维坤, 余仲宝, 王安邦, LI XiaoLin, LI Yan, WANG WeiKun, YU ZhongBao, WANG AnBang 新型锂电池正极材料多硫化碳炔的研究[期刊论文]-[北京化工大学学报 \(自然科学版\)](#) 2007, 34 (4)
2. 苑克国, 王安邦, 曹高萍, 杨裕生, YUAN Ke-Guo, WANG An-Bang, CAO Gao-Ping, YANG Yu-Sheng 新型锂电池正极材料多硫代聚苯胺的制备和电化学性能[期刊论文]-[高等学校化学学报](#) 2005, 26 (11)
3. 杨裕生, 王维坤, 苑克国, 曹高萍, 王安邦 锂电池正极材料有机多硫化物的展望[期刊论文]-[电池](#) 2002, 32 (z1)
4. 李琰, 王滢, 邢晨曦 新型锂电池正极材料多硫化碳炔充放电机理探讨[期刊论文]-[科技风](#) 2009 (13)
5. 冯旭, 何向明, 蒲薇华, 万春荣, 姜长印, Feng Xu, He Xiangming, Pu Weihua, Wan Chunrong, Jiang Changyin 锂电池正极材料FeS₂[期刊论文]-[化学进展](#) 2008, 20 (2)
6. 唐致远, 徐国祥 聚1-氨基蒽醌在二次锂电池正极材料中的应用[期刊论文]-[物理化学学报](#) 2003, 19 (4)
7. 唐致远, 李建刚, 薛建军, Tang Zhiyuan, Li Jiangang, Xue Jianjun 锂电池正极材料LiMn₂O₄的改性及循环寿命[期刊论文]-[化学通报 \(印刷版\)](#) 2000, 63 (8)
8. 翁国明, 苏育志, WENG Guo-ming, SU Yu-zhi 锂电池正极材料含硫化物的研究进展[期刊论文]-[化学世界](#) 2008, 49 (12)
9. 徐国祥, 其鲁, 闻雷, 刘国强, 慈云祥, XU Guoxiang, QI Lu, WEN Lei, LIU Guoqiang, CI Yunxiang 聚1, 5-二氨基蒽醌二次锂电池正极材料研究[期刊论文]-[高分子学报](#) 2006 (6)
10. 杨玉 锂电池正极材料二硫化铁的水热合成及其电化学性能研究[学位论文] 2009

引证文献(19条)

1. 宗士波, 袁坤 新型功能材料碳炔生产工艺方法简论[期刊论文]-[山东化工](#) 2014 (7)

2. [赵春荣, 王维坤, 刘荣江, 杨裕生](#) 常温下真空浸渍制备的LMC/S复合材料[期刊论文]-[电池](#) 2010(01)
3. [熊仕昭, 洪晓斌, 谢凯, 荣利霞](#) 改善锂硫电池循环性能的研究进展[期刊论文]-[化工进展](#) 2011(05)
4. [卓华兰](#) 高比能量锂/硫原电池的研制[学位论文]硕士 2010
5. [李琰, 马志远, 邢晨曦](#) 锂电池正极材料多硫化碳块的制备及性能研究[期刊论文]-[上海化工](#) 2009(07)
6. [李丹丹, 杨军, 王久林, 努丽燕娜](#) 锂二次电池正极含硫复合材料的研究[期刊论文]-[电池工业](#) 2007(05)
7. [李晓林, 李琰, 王维坤, 余仲宝, 王安邦](#) 新型锂电池正极材料多硫化碳块的研究[期刊论文]-[北京化工大学学报 \(自然科学版\)](#) 2007(04)
8. [刘波涛, 刘新彪, 苏育志](#) 聚邻二苳基二硫化物的合成及其性能研究[期刊论文]-[材料导报](#) 2011(22)
9. [张行, 王传新, 汪建华, 皮华滨, 吴雪梅](#) 热丝法制备锂硫电池正极材料[期刊论文]-[武汉工程大学学报](#) 2010(09)
10. [李琰](#) 锂电池正极材料多硫化碳块的制备及其电化学性能研究[学位论文]硕士 2007
11. [卓华兰, 袁中直, 刘金成](#) 高比能量锂/硫原电池的研制[期刊论文]-[电源技术](#) 2010(12)
12. [李冰川, 王维坤, 王安邦, 余仲宝, 苑克国, 付志峰](#) 碳硫聚合物正极材料的制备研究进展[期刊论文]-[电池](#) 2006(04)
13. [韩恩山, 宋芸聘, 王晨旭, 陈佳宁](#) 锂离子电池单质硫复合正极材料研究进展[期刊论文]-[现代化工](#) 2009(01)
14. [陈伟](#) 锂硫电池碳纳米管反应器[学位论文]硕士 2011
15. [翁国明, 苏育志](#) 锂电池正极材料含硫化物的研究进展[期刊论文]-[化学世界](#) 2008(12)
16. [李翠丽](#) 锂硫二次电池性能研究[学位论文]硕士 2012
17. [杜锐](#) 锂硫电池正极复合材料的合成和性能研究[学位论文]硕士 2009
18. [李冰川](#) 多硫化碳块的制备及其电化学性能的研究[学位论文]硕士 2006
19. [马萍](#) 新型二次锂电池正负极材料的研究[学位论文]博士 2007

引用本文格式: [王维坤, 王安邦, 曹高萍, 杨裕生, WANG Wei-Kun, WANG An-Bang, CAO Gao-Ping, YANG Yu-Sheng](#) 锂电池正极材料多硫化碳块的制备及电化学性能[期刊论文]-[应用化学](#) 2005(4)