Energy Storage Materials 21 (2019) 210–218

C D

E y M

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ensm

C y fi y m—

H ,[1], D ,[1], ,[*], L , - H , ,
J L , , , —, J ,[*]

State Key Lab of Fine Chemicals, Liaoning Key Lab for Energy Materials and Chemical Engineering, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China
Key Lab of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

A I C L E I F

Keywords:
L m-
C
y fi
C y ff

A B A C

C m y m m , m- (L B) m y m
- y fi y .
H , ff , y , m
. H , y (C 4)
y fl -
- L B . C 4 y y fi
(L) y, y y m m m m L 2 . M ,
m C 4 . - m
y 1121 mA -1 100 y 0.5 C, (746 mA -1
5 C 1237 mA -1 0.2 C), y (598 mA -1 5 C
500 y 0.035% y y). y
, - . J, y ffi
y 5 1 .
y ff

1. Introduction

, y 6 1 G .
, y m- (L B) -
fi , y (1675 mA -1) y y y (2600 —-1),
M , y (L , , K) y 1 .
m m- m . H , L B
y fi y , y 7 1 2 .
2–4 FC ((8 fi 1 M , 1 , 2) 0 2 2 3 , 2 5 21),
(22) 23
L , y y m
L L 2 2/L 2 , y
4 1 , fi 3 1 . L B ’ m .
C m , m
y
24,25 , y 26 y y 27,28 .
y y, m , (C 4) ff

* C .
E-mail addresses: @ . . (.), @ . . (J.).
[1] H. D. . y .

:// . /10.1016/ . . 2018.12.005
28 2018; 20 2018; A 4 D 2018
Available online 05 December 2018

: ( ) y (1.67 10^5 $^{-1}$) 27 . ( ) ff y fi 29 . ( ) y L$_2$. H , y - (IF) y y C$_4$ (CC@C$_4$ - C A). CC@C$_4$ - C A y , - (3D) - , C$_4$ y L y - L$_2$. A - , /CC@C$_4$ - C A y 1121 A^{-1} 100 y 0.5 C, y (1356 746 A^{-1} / 0.2 C 5 C, y), y 0.035% y 500 y 5 C C ffi y ≈ 100%.

2. Experimental

2.1. Preparation of CC@ZIF-67

C (CC 2 2) y H$_3$ (69%) 90 C 6 , (100 L) C ($_3$)$_2$ 6H$_2$ (0.72) 2- y (2-M I , 1.64) . A 4 ( ), CC@ IF-67 60 C .

2.2. Preparation of CC@Co_3O_4-PCNA and CC@Co_4N-PCNA

y y, CC@ IF-67 , 600 C 2 C^{-1} 2 2 330 C 2 . y , fi CC@C$_3$ $_4$- C A. - CC@C$_3$ $_4$- C A . , 350 C 5 C^{-1} 600 C 2 C^{-1}, fi 3 fl H$_3$ (50). - C$_4$ y CC@C$_4$ - C A.

2.3. Preparation of CC@PCNA, CC@Co_4N NWs, ZIF-67 and Co_4N-PC

CC@ IF-67 , 600 C 2 C^{-1} 2 $_2$. y (1 M) 24 C CC@ C A. CC@C$_3$ $_4$ (CC@C$_3$ $_4$ —) y fi 24 . CC@ C$_3$ $_4$ — y . I y y , C ($_3$)$_2$ 6H$_2$ (0.41), H$_4$F (0.13) (0.42) (50 L) 10 , H$_3$- CC 10 . CC 100 L fl - - 120 C 5 . A , 60 C 12 . 330 C 2 . fi CC@C$_3$ $_4$ — CC@C$_4$ — CC@C$_3$ $_4$ — CC@C$_4$ - C A.

I y , C ($_3$)$_2$ 6H$_2$ (0.72) 2-M I (1.64) (50 L). A 4 . - y , 70 C . C$_4$ - C 3 IF-67 CC@C$_4$ - C A.

2.4. Preparation of the sulfur composites

/CC@C$_4$ - C A, /CC@C$_3$ $_4$- C A, /CC@C$_4$ — /CC@ C A /CC y - ff 50 . y CC@C$_4$ - C A, (0.15) C$_2$ (10 L). D y CC@C$_4$ - C A y C$_2$ 20 , 50 C 6 . CC@C$_4$ - C A A 155 C 12 (F . 1). /CC@C$_3$ $_4$- C A, /CC@C$_4$ — /CC@ C A /CC y . 1.01–6.20 $^{-2}$, .

2.5. Preparation of the Li_2S_6 solution

L$_2$ 1:5 y (HF) y , y y , y .

2.6. Material characterization

y, y FE- EM (—A 55), EM (JEM-2000E), H - EM (G2 20), (E CALAB 250, A -Kα - y), D (D/MA -2400, C Kα - y), (D), IC (E I 300D), E y (EL III), GA (D G-60AH) y (A L200B) - y ff .

2.7. Electrochemical measurement

F , 2025 - y . - y (y 0.1). F L - , , y y , . y 1.0 M L F I D L/DME (1:1 y ; F I = (fl y y) ; D L = 1,3- , DME = y) 2.0 % L$_3$. y 45 µL. / L C 2001A y y 1.7 2.8 y (C) E I y (EI) - (M -300) 1.7 2.8 0.1 $^{-1}$.

2.8. Density functional theory calculations

y y y (DF) y (A—) 51,52 . - 53 , —91 - 54 y y. A y ff 500 - . F 0.05 / . B M - 5 5 1 - 55 . A fi - y .

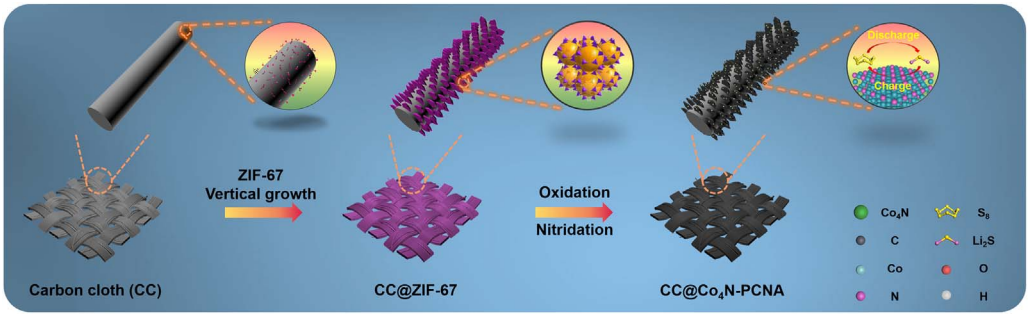

Fig. 1. CC@C 4 - C A.

y y y fi .
y (E) L 2 C 4 :

$$E_b = E_{Li2S_n} + E_{Co4N} - E_{Li2S_n+Co4N} \quad (1)$$

E_{Li2S_n} E_{Co4N} y L 2 C 4 , E_{Li2S_n+Co4N} y L 2 -C 4 .

3. Results and discussion

y y CC@C 4 - C A y - F . 1 F . 1. F y, H 3- y y H 3 . CC - y - IF y , IF . 2D IF-67 y y C (3)2 6H2 2- y (2-M I) CC@ IF-67). - y ff (F D) CC@ IF-67 IF-67 y (F . 2). IF-67 y y fi y (F . 1). CC@ IF-67 fi y CC@C 4 - C A y 2, H3 .

- y y fi y (FE-EM). F . 2 IF-67 y . y, - . H , CC, IF-67 y y CC (F . 2 F . 2). FE- EM CC@ IF-67 (F . 2). M , CC@ IF-67 (F 3). A y CC@ IF-67 2 , C 3 4 - y (CC@C 3 4- C A) (F . 2). H3 ff y fi 24 . A F . 2 - , fl H3 600 C. H3 y . I y (. 50) CC@C 3 4- C A(. 65). C 4 - C A 2D - CC y y , . F , y CC@ IF-67 600 C 2 y y CC@ C A, F . 4) C 4 y IF-67 CC (C 4 - C) (F . 2).

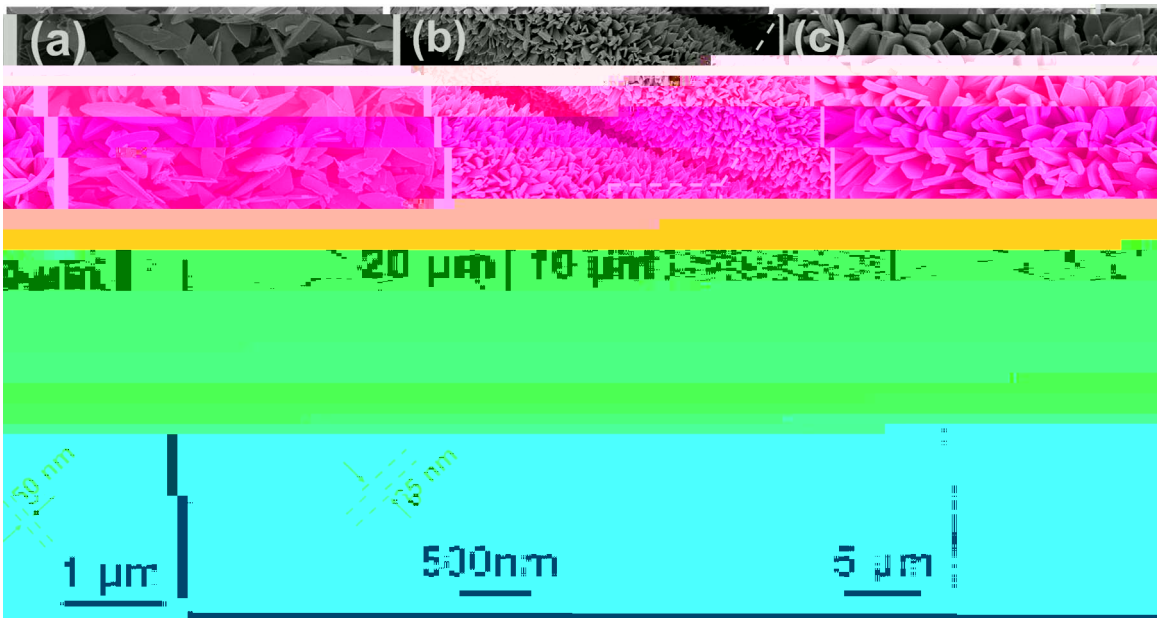

Fig. 2. FE- EM ( ) IF-67. (,) CC@ IF-67. ( ) CC@C 3 4- C A. (,) CC@C 4 - C A.

CC@ IF-67 CC@C 4 - C A
y (EM).
CC@ IF-67 1.5 μ
(F . 3). A -
y
y (F . 3 -). F EM F . 3 ,
y
. 40
. H - EM (H - EM)
F . 3 F . 5 ,
0.207 0.243 (111) C 4
(311) C 3 4, y, 21 .
C 3 4 (*Fd3m* (227))
C 4 (*Pm3m* (221)) F . 5 F . 3 ,
y. C 4 y
, C -C
30 .
D CC, CC@C 4 - C A CC@C 3 4- C A
F . 4 . ff 25.6
(002) . D
C 3 4 (DF#42-1467) . - fi
0.243 , (311)
C 3 4, (F . 5). CC@C 4 - C A,
600 C 3 H_3 fl 50
, .
D (F . 6) y C -
ff .
C 3 4 C 4 31 :

$$24Co_3O_4+64NH_3 = 18Co_4N + 23N_2+96H_2O \quad (2)$$

A F . 4 , , C 4
(DF#41-0943) (111), (200) (220) ,
C 3 4 C 4 . I
D , F . 3 (111) -
C 4 y 0.207 (F . 3). A
/CC@C 4 - C A , ff
22.9, 25.7 27.6 (F . 7). EM
y
(F . 7), C 4 - C A,
y
L B . y y (IC)

(

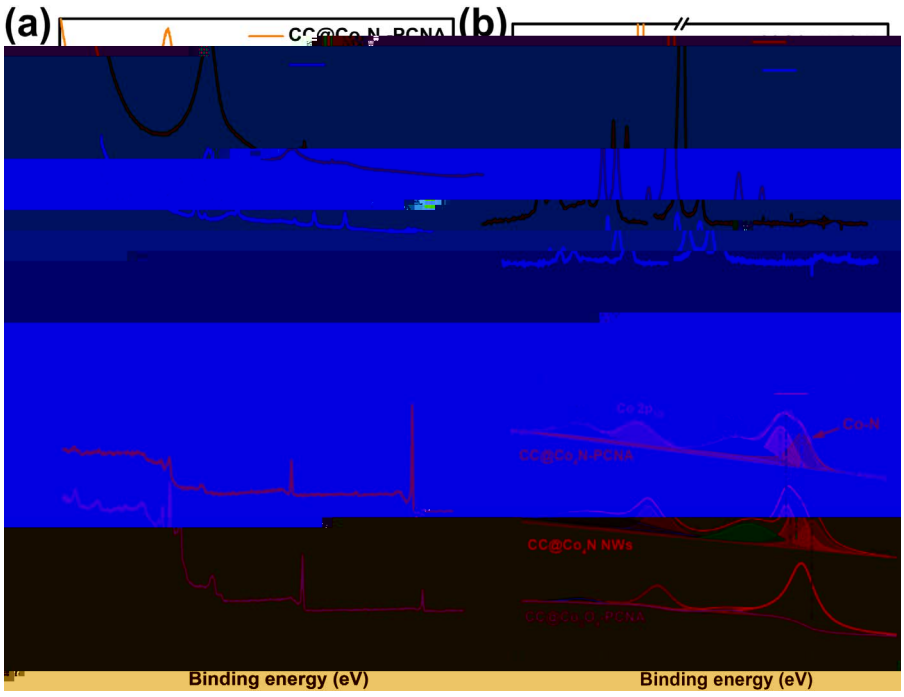

Fig. 4. ( ) D CC, CC@C 3 4- C A CC@C 4 - C A. ( ) CC@C 3 4- C A, CC@C 4 — CC@C 4 - C A. CC, CC@C 4 — CC@C 4 - C A. ( ) . ( ) C 2

y . L L 2 2/L 2 20 . M , A1 /CC@C 4 - C A , y , L 2 8. y L . A1 C1 0.36 0.42 /CC@C 3 4- C A /CC, y, 0.32 /CC@C 4 - C A, C 4 - , y 22,34 . , /CC@C 4 - C A y fl y y C 4 , L - y L B 16,35,36 . /CC@C 4 - C A 1.7 2.8 0.5 C y 0.2 5 C F . 9. y, , C . /CC@C 4 - C A fl 170 0.5 C, /CC /CC@C 3 4- C A, y 264 190 y, (F . 5). C 4 y y L L - , L B 37 . F . 5 fi /CC@C 4 - C A y 0.5 C ff 1.7–2.8 /CC@C 4 - C A y 1455 A -1 y 1121 A -1 100 y . I 6.20 -2, /CC@C 4 - C A y 543 A -1 0.5 C 200 y (F . 10). y 45 µL. y / (E/) L – y fi 38 . L E/ (µL:): 9:1 · y 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4 5 C, 1356, 1252, 1076, 936, 859, 802 746 A -1 , y. A , y 1201 A -1 (88.56%) y 0.2 C, y, y /CC@ C A, /CC@C 3 4- C A /CC@C 4 — /CC (F . 5). I , - y /CC@C 4 - C A y (F . 11 3). A y , fi - . H , /CC@C 4 - C A - (4) 39,40 . y (EI) y , y , ff EI fi , C E - y . y, / CC@C 4 - C A ( ) (F . 12). M , y y 41 . A F . 13, 120 11 , y y y F (F . 14) y CC@C 4 - C A (2.59 10 3 -1) CC@C 3 4- C A (1.85 10 3 -1) H 3- CC (1.53 10 3 -1). I y , ff . A F . 5 , - y y /CC@C 4 - C A y 5 C. A 0.1 C, /CC@C 4 - C A y 727 A -1 y 766 A -1 100 y . A 500 y , /CC@ C 4 - C A y 598 A -1. y y y 0.035% y C ffi y

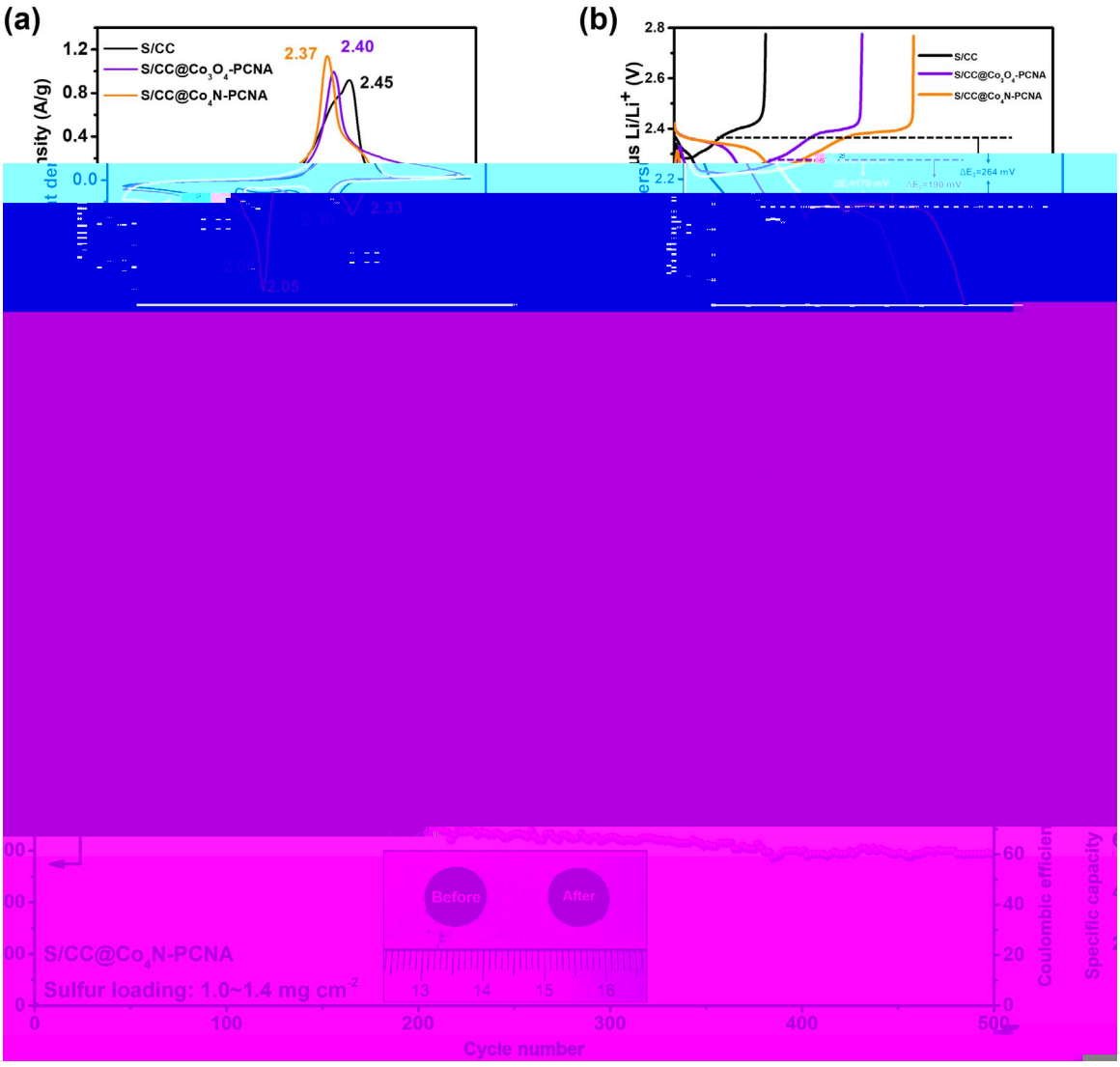

Fig. 5. ( ) Cy m m , ( ) G /CC, /CC@C 3 4- C A /CC@C 4 - C A 0.5 C. ( ) y 0.5 C, ( ) y (0.2 C 5 C) /CC, /CC@C 3 4- C A, /CC@C 4 —A /CC@ C A /CC@C 4 - C A. ( ) L - y /CC@ C 4 - C A y 5 C. ( ) /CC@C 4 - C A y . 10 m.

y 100% - . - y 3D y y , FE- EM , D (F . 5 F . 15), / CC@C 4 - C A.

y /CC@C 4 - C A ff L , y y (DF) C 4 (F . 6 , F . 16-17). (111) C 4 y y C 4 y 8, L 2 8, L 2 6, L 2 4, L 2 2, L 2 -5.33, -7.22, -4.21, -4.18, -6.01 -4.66 y. y fi C 4 C 3 4 L y 43,44 , 22,45–47 . DF m y /CC@C 4 - C A C 4 L . y fi ff m y , F . 18. y, L 2 6 ff y CC@C 4 - C A y m . y CC@C 4 - C A L 2 6 - L - L 2 6, L 1 CC@C 4 -L 2 6 55.6 (F . 19), 0.7 y L - L 2 6 (56.3) 56 , L - 56.4 L L C 4 57 . M , C 2 CC@C 4 - C A F . 19 , 796.7 781.3 C 2 1/2 C 2 3/2 - C 4 . —U L 2 6 , 1.0 1.1 y C - 778.5 29 . B , y C 4 ffi y L DF .

/CC@C 4 - C A C 4 L , / C ff

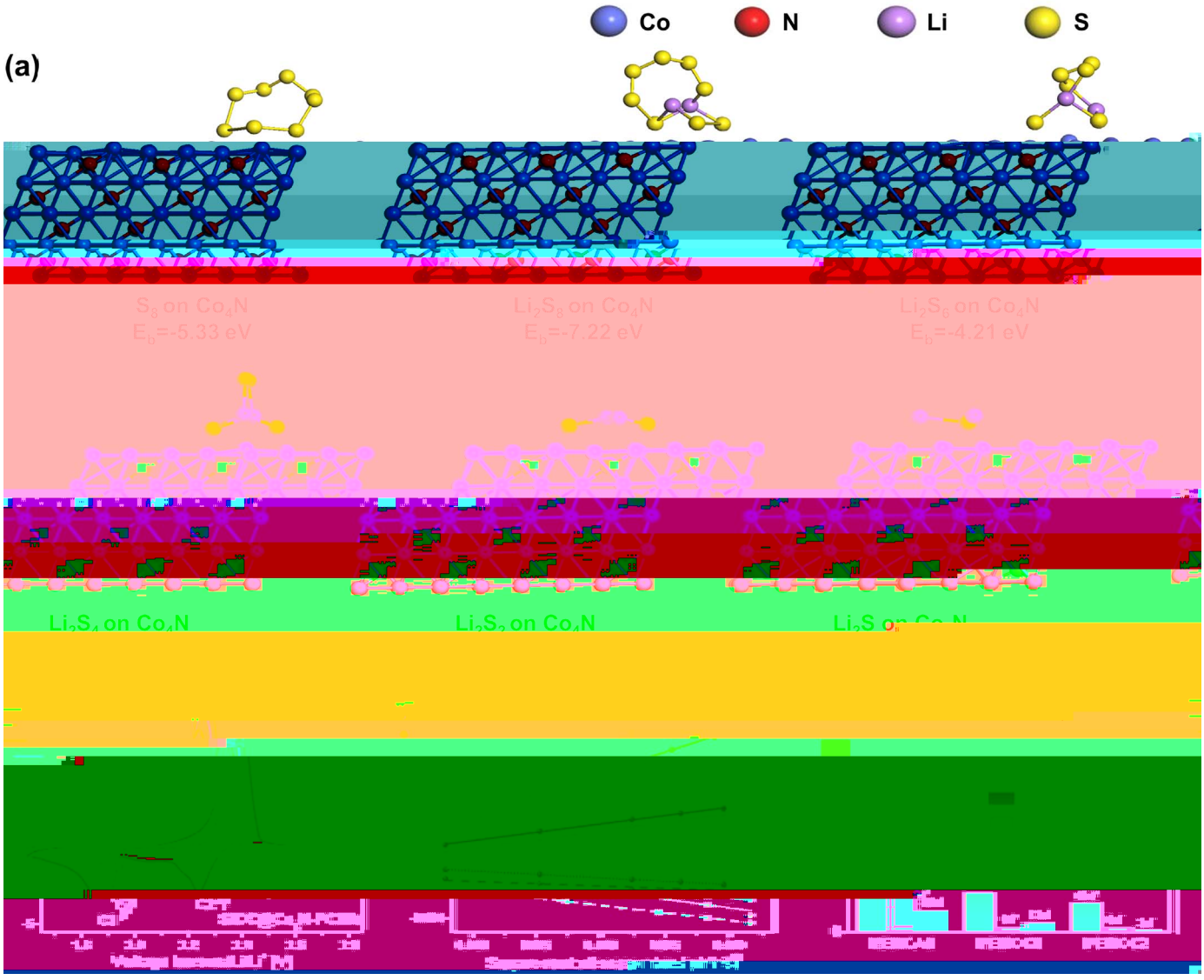

Fig. 6. ( ) C y (E) L 2 (=1, 2, 4, 6 8) 8 (111) C 4 y . ( ) /CC@C 4 - C A ff . ( ) /CC, /CC@C 3 4- C A /CC@C 4 - C A . /CC, /CC@C 3 4- C A /CC@C 4 - C A. ( ) L + ff ffi

0.1 1.0 -1 / (F . 6 , F . 20 -), /CC, / CC@C 3 4- C A /CC@C 4 - C A 1.7–2.8 L /L +. I y ( ) - . I fi 23,48 , / CC@C 4 - C A, /CC@ C 3 4- C A /CC, , y y /CC@C 4 - C A (F . 20). A F . 6 , . ff :

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{0.5} a D_{Li^+}^{0.5} \upsilon^{0.5} C_{Li} \quad (3)$$

I , , , D L + L + ff ffi , υ C L + L + y . L + ff . F υ 1/2 I , L + ff ffi F . 6 . F /CC@C 4 - C A , $D_{Li^+}^{A1} = 2.7 \times 10^{-13}$, $D_{Li^+}^{C1} = 5.5 \times 10^{-14}$, $D_{Li^+}^{C2} = 4.1 \times 10^{-14}$ 2 -1 , 4 /CC@C 3 4- C A /CC . - /CC@C 4 - C A y y (F . 13), L - ff y y L 2 2/L 2 15,41 . A F . 7 - , - . F , C 4 - y 3D fl fi y. , y C 4 L ff y ff y-

fi , “ ff ” L
y . , C 4 y y
L 2 2/L 2 , ,
ff y fi y . I ,
y y y y /CC@C 4 - C A
285 —A -1 660 —A -1, y (
, 5), F . 21,
L B - - ,

4. Conclusions

I , y, C 4 -
y fl
L B . y
C 4 ff L ff
y fi . B fi
y ff L y CC@
C 4 - C A, /CC@C 4 - C A
y 1121 A -1 0.5 C 100 y , ,
y 746 A -1 5 C y
0.035% y 500 y 5 C. y -
fl .

Acknowledgment

y F
C (G . 51672033, —1610105, —1610255), F
K y L y I E A
M , M y E , C (KLI EAM 201601),
F L E , D
—U y y, C (2016-54).

Appendix A. Supporting information

y
:10.1016/ . .2018.12.005

References

1 .G. B , .A. F , L.J. H , J.M. , L - 2 -
y , . M . 11 (2011) 19–29.
2 . —A , —AL , J.J. C , G. , . , M. . M D , .C. H , . C ,
- 2 y - - y
, . C . 4 (2013) 1331.
3

, AC . A . M . I 9 (2017) 29881–29888.
26 M. . B , .C. H , —. , H. , H.B. J , . , —U y ; M . y 20 (2017) 425–451.
27 . . C , K. , . , .L. L , . , .—F , —. C , .J. —. C. . —. C y , I . C F . 3 (2016) 236–242.
28 L.B. —, —B. , . . , . . C , —J. . —. J . , .C. , . , . . D , J. , I , y y C 2 y , . E y 2 (2017) 869–876.
29 D. . D , F. , .J. J , J.C. , C.D. B , M. . , .F. D , C 4 , AC 11 (2017) 6031–6039.
30 K. . , K. , J. , .H. C , C. K , J.—J , J. . C , H. . By , H.M. L , I.D. K , B - y L - 2 , AC 12 (2018) 128–139.
31 M.D. M , . M , . . H , G. , C 2C C 4 ffi y y , J. M . C . A 5 (2017) 2972–2980.
32 . L , . , J. L , B. , . L , . , J. 302 (2016) 174–179.
33 —G , C. , . L , J. , . L , C. , H. H , M. , . H , . , J. , H - - y, - LDH y - y , 13 (2017) 1701288.
34 . , —L , J. L , G. , . , . F , B. L , B. L , F. K , .-H. , 2— y fi ff y fi , E y E . 10 (2017) 1694–1703.
35 —G. L , . M , A. C , C. J , . L , J.—H , J. L , y ff - y y , AC 12 (2018) 6013–6022.
36 C. L , . , . D , . G , . L , C. —, L. , C /M F - / A 2(H)2.76 F3.24/ - , E y M . 12 (2018) 341–351.
37 . D , . , J. , . , H. , . —, J. C , . . —A - - y 3C2 y - y- y L - , AC 12 (2018) 2381–2388.
38 .-—A , H.-J. , M. , J.- . H , H / - y- y : , A . F . M . 28 (2018) 1707536.
39 L. L , L. , . , J. L , . C , F. —K. A , y , J. 262 (2014) 380–385.
40 M. H y , M. , . , fi y y y , J. 189 (2009) 416–422.
41 B. y , . . , . —, . , H.J. F , . . , y y . , J. M . C A 4 (2016) 17801–17808.
42 . L , . , J. , —, C.J. C , I. . , —y , J. M . C A 2 (2014) 12177–12184.
43 J. , —, . C , H. F , D. , G. —, M - –C 3 4@ -C y , J. M . C A 6 (2018) 2797–2807.
44 . L , —C , J. H , C. , H. , C. —, —, . L , J. , M - y —2 y 7 (2017) 1601843.
45 L. M , . C , G. , . H , . —, . C , J. L , . J , C y ff , AC 11 (2017) 7274–7283.
46 . , D. K , L.F. , A - , M . H . 3 (2016) 130–136.
47 . L , J. , B. G , D. —, L.M. L , —L , A @ . C . 7 (2016) 13065.
48 . L , . , . —, . M , J. , C. , 2 ff y fi , 13 (2017) 1701013.
49 . , J. —, C. L , H. —, H. , G. , —, . C , —L , G. , C. , . C , B ff y , . C . 7 (2016) 11203.
50 . J , K. . L , L.F. , A y - , . M . 8 (2009) 500–506.
51 G. K , J. H , A y . . B 48 (1993) 13115–13118.
52 G. K , J. F , Effi - , y . . B 54 (1996) 11169–11186.
53 .E. B , y . . B 50 (1994) 17953–17979.
54 J. . , . —, A y y, y . . B 45 (1992) 13244–13249.
55 H.J. M , J.D. , y . . B 13 (1976) 5188–5192.
56 G. , H. , . J , . , B. L , . , —, D. , . L , J. , J. , C. , D. . —, . , . C , C y L 2 fi L - , . . A . —U A 114 (2017) 840–845.
57 J. , —, H. F , F. C , D. , G. —, y fi / fi y y fi y, E y 51 (2018) 73–82.