

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.01.005

## 羧基化碳纳米管含量对锂硫电池 SPAN 正极材料循环性能的影响

张兴祥, 穆钟林, 刘浩, 刘海辉

(天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 针对锂硫电池(LSB)中存在的硫利用率低、循环稳定性差的问题,采用简单的静电纺丝技术,并结合半碳化、硫化方法制备了一种独立的硫化聚丙烯腈/羧基化多壁碳纳米管(SPAN/MWCNTs-COOH)复合材料。将该材料直接用作锂硫电池的正极材料,并探究了不同的MWCNTs-COOH添加量对电池循环性能的影响。结果表明:由于其独特的纳米纤维三维网络结构,促进了电池中离子的快速转移,提高了电池的电导率,所制备的正极材料具有库伦效率高、循环稳定性好、柔韧性好等特点。添加9%(质量分数)MWCNTs-COOH的正极材料在0.2 C循环200圈后的容量为533.97 mA·h/g,在0.5 C循环500圈后容量达到429.21 mA·h/g,在较高的电流密度1 C下,仍表现出较好的循环稳定性。

**关键词:** 锂硫电池;硫化聚丙烯腈;正极材料;自支撑;羧基化碳纳米管;循环性能

中图分类号: TM911.24;TQ152

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)01-0032-08

## Effect of content of carboxylated carbon nanotubes on cycling performance of lithium-sulfur battery SPAN cathode materials

ZHANG Xingxiang, MU Zhonglin, LIU Hao, LIU Haihui

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Addressing the issues of low sulfur utilization and poor cycle stability in lithium-sulfur batteries (LSBs), an independent sulfurized polyacrylonitrile/carboxylated multi-walled carbon nanotubes (SPAN/MWCNTs-COOH) a composite material of an independent sulfur is prepared using a simple electrospinning technique combined with semi-carbonization and sulfidation methods, which can be directly used as the cathode material for lithium-sulfur batteries. The impact of different additions of MWCNTs-COOH on the battery's cycle performance is investigated. The results show that due to its unique three-dimensional nanofiber network structure, the composite material promotes the rapid transfer of ions in the battery and enhances the battery's electrical conductivity. The prepared cathode material features high Coulombic efficiency, good cycle stability, and flexibility. The cathode material with 9% (mass fraction) MWCNTs-COOH exhibits a capacity of 533.97 mA·h/g after 200 cycles at 0.2 C, and a capacity of 429.21 mA·h/g after 500 cycles at 0.5 C. Even at a higher current density of 1 C, the composite material still demonstrates good cycle stability.

**Key words:** lithium-sulfur batteries; sulfurized polyacrylonitrile; cathode materials; free-standing; carboxylated carbon nanotubes; cycling performance

随着化石资源的迅速枯竭和环境污染的加剧,迫切需要开发环境友好的新型可再生能源。由于常见可再生能源(风能、地热能和太阳能)的开发受到其间歇性的限制,近年来,开发具有高质量和体积能量密度

的高效储能系统受到了人们密切的关注<sup>[1]</sup>。锂硫电池(LSB)具有理论比容量高(1 675 mA·h/g)、能量密度高(2 600 mA·h/g)以及环境友好等特点,成为下一代最具发展前景的储能系统<sup>[2-3]</sup>。此外,硫在自然界中储量

收稿日期: 2023-05-09

基金项目: 天津市科技军民融合重大专项项目(18ZXJMTG00110)

通信作者: 张兴祥(1962-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为智能材料和高性能材料。E-mail: zhangpolyu@aliyun.com

丰富、成本低,有利于 LSB 的商业化应用<sup>[4]</sup>。然而,硫的绝缘性质、多硫化物的穿梭效应、体积膨胀以及锂枝晶等问题,导致 LSB 中硫利用率低、循环稳定性差,阻碍了其商业化应用<sup>[5]</sup>。

近年来,许多研究人员致力于开发新的技术和材料来解决 LSB 存在的问题。其中,对硫基正极材料进行改性研发取得了系列进展,最有效的策略是将碳材料作为硫的宿主材料,以提高其电化学性能<sup>[6-7]</sup>。碳材料具有丰富多样的尺寸结构:其比表面积大、导电性高、机械强度优异,作为硫的基体材料可以解决 LSB 的诸多问题。目前,已有各式各样的碳材料被广泛应用于 LSB 的正极,如石墨烯<sup>[8-9]</sup>、碳纳米管(CNT)<sup>[10]</sup>、多孔碳材料<sup>[11]</sup>等。其中,CNT 具有较高的电导率和较大的比表面积,可以提高硫正极的导电性;此外,CNT 具有高纵横比,可以制备自支撑柔性薄膜作为免集流体的硫正极基体,从而有效提高电池的能量密度。硫化聚丙烯腈(SPAN)是另一种有前途的正极材料,由 Wang 等<sup>[12-13]</sup>于 2002 年首次提出,因其自放电率较低、库伦效率接近 100%,并且与碳酸酯类电解液具有良好的相容性而成为最热门的研究方向。但是由于 SPAN 导电性较差,通常需要在表面涂覆导电材料或另外加入 CNT 才能组装成电池。将 SPAN 和 CNT 组合成复合材料作为硫基体材料可以提高电池的整体性能,但添加何种 CNT 对改善电池性能更为有利,则没有系统研究。

本团队之前的研究<sup>[14]</sup>采用氨基化碳纳米管(MWCNT-NH<sub>2</sub>)与 PAN 混合作为硫基正极基体材料,制备出 SPAN/MWCNTs-NH<sub>2</sub> 复合材料。该正极在 1 C 下循环 400 次后的比容量为 594.8 mA·h/g,但是传统的粉末材料在放电过程中会产生显著的体积膨胀现象,减少电解液与活性物质的接触,导致电池性能衰减较快。Wang 等<sup>[15]</sup>采用经过酸化处理的 CNT,与 PAN 共纺出纳米纤维膜,随后进行热处理载硫,制备出 SPAN/CNT 纤维膜正极,其中的纳米纤维网络可以加速电荷转移,并为离子的传输提供通道。但酸化会在 CNT 表面引入缺陷,致使 CNT 表面官能团的种类和比例不可控。Abdul 等<sup>[16]</sup>将 S、PAN 和 CNT 共纺,然后硫化制备出 SPAN/CNT 自支撑复合材料,其中添加了 20% CNT 的电极展现出最好电化学性能,在 0.2 C 下初始放电比容量 644 mA·h/g,循环 200 圈后仍提供了 560 mA·h/g 的比容量。但是 CNT 具有较高的非极性,添加量过多会导致 CNT 难以均匀分散在硫电极中,导致不能与活性材料进行良好的接触。

羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)在 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中具有较好的分散性,可以与

PAN 混合作为纺丝液。本文通过改变 MWCNTs-COOH 的含量,采用静电纺丝技术结合加热硫化的方法制备了硫化聚丙烯腈/羧基化碳纳米管(SPAN/MWCNTs-COOH)柔性纳米纤维正极材料,进行了系统表征,并研究了不同 MWCNTs-COOH 添加量对电池性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

材料与试剂:聚丙烯腈(PAN,重均分子量  $M_w=150$  ku),分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司;羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH,外径 10~20 nm,纯度 95%,长度 10~30  $\mu\text{m}$ ,羧基质量分数 2.0%),分析纯,江苏先丰纳米材料科技有限公司;升华硫(S),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;N,N'-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津光复科技发展有限公司;锂片、聚丙烯隔膜(Celgard 2400)、电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC (1:1)+FEC(10%),电池级,广东省东莞市科路得实验器材科技有限公司。

仪器与设备:JDF05 型静电纺丝机,长沙纳仪仪器科技有限公司;OTF-1200X 型石英管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜(SEM),英国卡尔蔡司公司;ultimMax 100 型特征 X 射线能谱仪(EDS)(装于热场电镜),英国牛津仪器有限公司;D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;vario El cube 型元素分析仪(EA),德国艾力蒙塔公司;XploRA PLUS 型激光共焦扫描成像拉曼光谱仪(Raman),日本 Horiba 公司;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Land CT2001A 型电池测试系统,武汉兰博电子有限公司;CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 不同含量碳纳米管纳米纤维膜前驱体的制备

首先,将不同质量的 MWCNTs-COOH(分别为 0.03、0.06、0.09、0.12 g)分别加入到 9 g DMF 中,超声分散 1 h 得到均匀的分散液,然后分别将 1 g PAN 加入到上述分散液中,在 60  $^{\circ}\text{C}$  下磁力搅拌 12 h,静置脱泡得到纺丝液。将纺丝液注入到 5 mL 注射器中(其中选用的针头规格为 21 G),静电纺丝参数为:纺丝电压 15 kV,纺丝速率 0.001 6 mm/s,针头与铝箔之间的接收距离为 18 cm。采用铝箔收集纤维膜样品,经过恒温干燥后,得到含有不同 MWCNTs-COOH 添加量的纳米

纤维膜前驱体,命名为 PAN/MWCNTs-COOH- $x$  ( $x = 3, 6, 9, 12$ )。

### 1.2.2 SPAN/MWCNTs-COOH 柔性纳米纤维膜正极材料的制备

将经过干燥处理后的纤维膜从铝箔上揭下,裁剪成  $9\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的长方形薄片,平铺放入方形瓷舟内,在纤维膜上方均匀地铺一层过量的升华硫(其中纤维膜的质量和硫的质量比为  $1:7$ ),然后将瓷舟用铝箔包住后放入管式炉进行加热硫化处理,在氩气氛围下以  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,并在此温度下保持  $6\text{ h}$ ,自然冷却至室温后,得到 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料,标记为 SPAN/MWCNTs-COOH- $x$  ( $x = 3, 6, 9, 12$ )。正极材料的制备过程如图 1 所示。

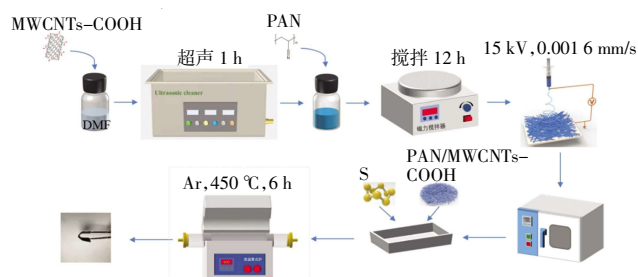


图 1 正极材料制备流程示意

Fig.1 Schematic diagram preparation process of cathode material

### 1.2.3 电池的组装

将制得的正极材料用切片机冲切成直径为  $12\text{ mm}$  的圆片作为正极极片,极片的质量约为  $0.003\text{ g}$ 。金属锂片作为电池负极,按照负极壳、弹片、垫片、锂片、隔膜、电解液、正极、正极壳的顺序在充满高纯氩气的手套箱内组装成 CR2032 型扣式电池,其中  $\text{H}_2\text{O}$  质量浓度  $< 0.01\text{ mg/L}$ 、 $\text{O}_2$  质量浓度  $< 0.01\text{ mg/L}$ 。

### 1.3 材料测试与表征

(1) 利用热场发射扫描电子显微镜(SEM)观察纤维的形貌:将纤维从铝箔上揭下剪成小块,粘到带有导电胶的样品台上。测试前需进行喷金处理,并进行真空干燥,测试时加速电压为  $10\text{ kV}$ 。结合 EDS Mapping 能谱观察样品中的元素分布情况。

(2) 利用 X 射线衍射仪(XRD)分析复合材料的晶型和晶体结构,测试条件为:测试辐射源为 Cu 靶  $K_{\alpha 1}$  射线( $\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$ ),工作电压  $40\text{ kV}$ ,工作电流  $40\text{ mA}$ ,扫描角度范围为  $10^\circ \sim 60^\circ (2\theta)$ ,扫描角速率  $5^\circ/\text{min}$ ,在室温下进行测试。

(3) 利用激光共焦扫描成像拉曼光谱仪(Raman)对材料的化学结构和样品表面的缺陷程度进行分析。激光波长为  $532\text{ nm}$ ,光谱范围为  $200 \sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

(4) 利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品

中的分子结构和官能团进行分析,以得到分子振动、转动方面的信息。波数范围  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

(5) 利用元素分析仪(EA)分析样品中元素的种类及含量,测试元素:C、N、H、S。

(6) 利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料的元素组成、化学键和原子价态等方面进行分析。

## 1.4 电池电化学性能测试

将组装好的扣式电池在测试系统上先静置  $12\text{ h}$ ,使电解液充分浸润活性物质,然后进行电化学性能测试。采用 Land CT2001A 测试系统对其进行循环性能测试和恒流充放电测试,测试条件:电压  $1 \sim 3\text{ V}$ 。采用 CHI660E 型电化学工作站对其进行循环伏安测试(CV),测试条件:频率范围为  $0.01\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ ,扫描电压窗口为  $1 \sim 3\text{ V}$ ,扫描速率为  $0.1\text{ mV/s}$ ,交流振幅为  $5\text{ mV}$ 。所有测试均在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温箱中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米纤维的形貌表征

图 2 为不同 MWCNTs-COOH 添加量的纳米纤维膜前驱体和硫化后纤维膜的 SEM 图像。

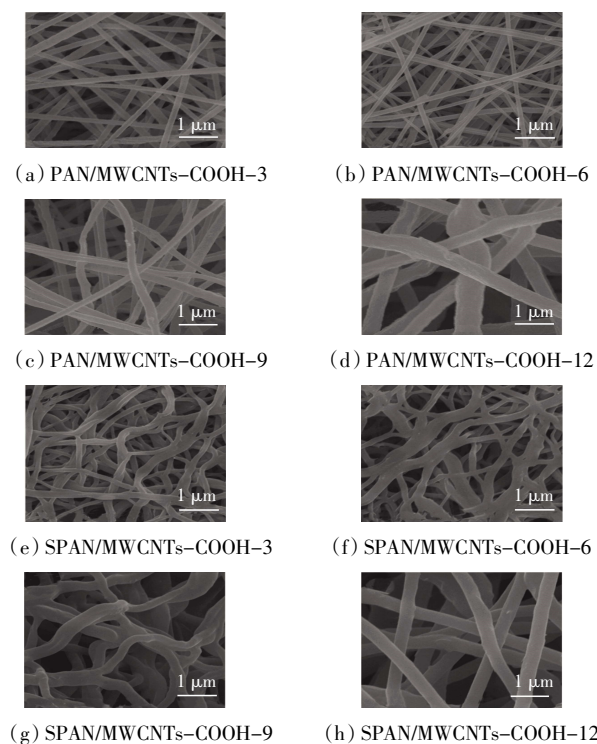


图 2 不同 MWCNTs-COOH 添加量的纤维膜前驱体和硫化后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of precursor and vulcanized fiber membrane with different amount of MWCNTs-COOH

由图 2 可以看出:静电纺丝 PAN/MWCNTs-COOH

纳米纤维的形貌较为规整,纤维表面光滑无粘连,粗细较为均匀,保留了纤维的完整形态。纤维之间存在许多空隙,均匀互连形成三维网络状结构,有利于后续与硫进行反应。PAN/MWCNTs-COOH 纤维经过硫化后,纤维形貌发生改变,纤维直径明显增加,这是由于纤维受热收缩及硫键合到聚合物骨架上使纤维直径增加。并且纤维之间相互交织、缠绕在一起,有利于离子和电子的传输,形成更好的导电通路。MWCNTs-COOH 形成的多空腔网络结构不仅可以提高硫正极的离子、电子导电率,而且有利于活性硫的高效负载。

图3所示为SPAN/MWCNTs-COOH-12复合材料的EDS面扫能谱图。从图3中可以看出,C、N、S这三种元素均匀地分布在纳米纤维内,没有出现硫颗粒的聚集,表明硫应该是负载在PAN基体内,而不是聚集在表面上,说明S与PAN的反应是充分的。

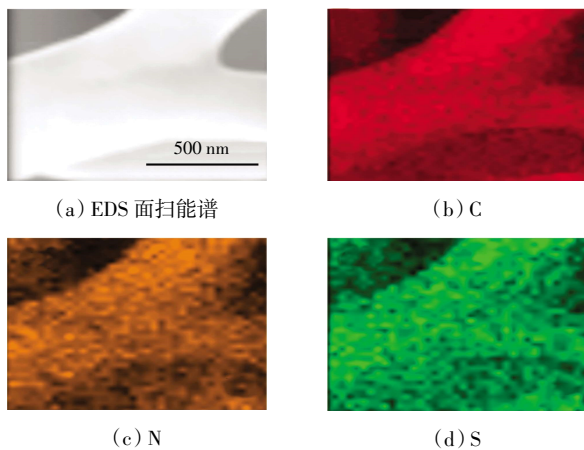


图3 SPAN/MWCNTs-COOH-12复合材料的EDS能谱

Fig.3 EDS spectra of SPAN/MWCNTs-COOH-12 composite

图4所示为不同MWCNTs-COOH添加量的纳米纤维膜的纤维直径分布图。由图4可以看出,随着MWCNTs-COOH含量的增加,纤维的直径变大,当CNT质量分数为12%时,纤维直径显著变大,并且纤维表面变粗糙,可能是由于MWCNTs-COOH添加过多,纺丝液黏度增加导致的。由于硫化后的纤维形貌产生变化,纤维粗细不均匀,所以不对其进行直径统计。

## 2.2 XRD 图谱分析

图5所示为S、PAN、MWCNTs-COOH和SPAN/MWCNTs-COOH- $x$  ( $x=3, 6, 9, 12$ )复合材料的XRD图。

从图5(a)中可以看出,单质硫在 $10^{\circ}$ ~ $60^{\circ}$  ( $2\theta$ )之间表现出许多尖锐而强烈的衍射峰<sup>[7]</sup>。PAN在 $16.6^{\circ}$ 和 $29.0^{\circ}$ 附近出现衍射峰,分别对应(100)晶面和(110)晶面。MWCNTs-COOH在 $26.6^{\circ}$ 和 $44.9^{\circ}$ 处出现的特征衍射峰分别对应于(002)晶面和(110)晶面,说明MWCNTs-COOH内部可能会含有部分非晶碳相或少

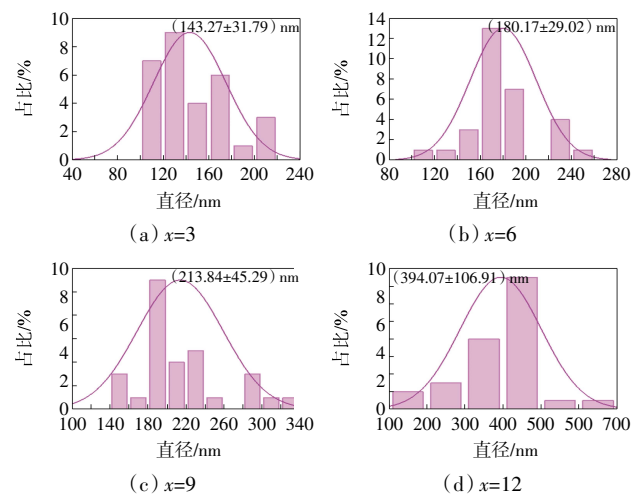
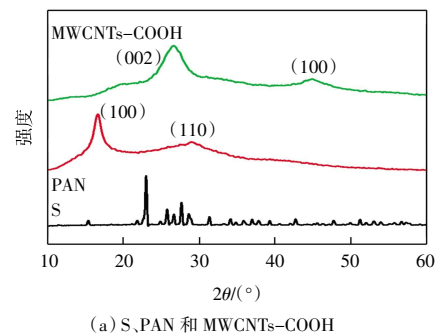
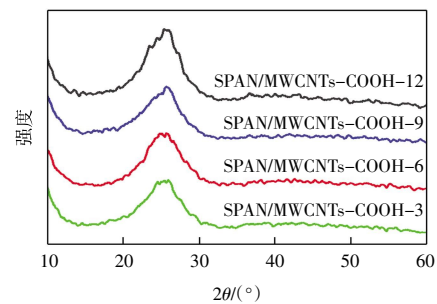


图4 不同MWCNTs-COOH添加量的纤维膜前驱体的纤维直径分布

Fig.4 Fiber diameter distribution of fiber membrane precursors with different MWCNTs-COOH additions



(a) S, PAN 和 MWCNTs-COOH



(b)  $x=3, 6, 9, 12$

图5 S、PAN、MWCNTs-COOH和不同SPAN/MWCNTs-COOH复合材料的XRD图

Fig.5 XRD patterns of S, PAN, MWCNTs-COOH and different SPAN/MWCNTs-COOH composites

量的石墨相。从图5(b)中可以看出,经过加热硫化后的4种复合材料均在 $25.5^{\circ}$ 左右展现出明显的宽衍射峰,对应于热处理过程中PAN石墨化所产生的石墨(002)晶面<sup>[18-19]</sup>。没有观察到单质硫和PAN( $16.6^{\circ}$ )的特征衍射峰,表明硫处于非晶态,说明本文成功制备出SPAN/MWCNTs-COOH复合材料。同时,随着CNT添加量的增加,衍射峰的强度略有增加,说明材料的结

晶度提高,材料的导电性能良好。

### 2.3 红外光谱(FT-IR)分析

图 6 为不同组成 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料的 FTIR 谱图。

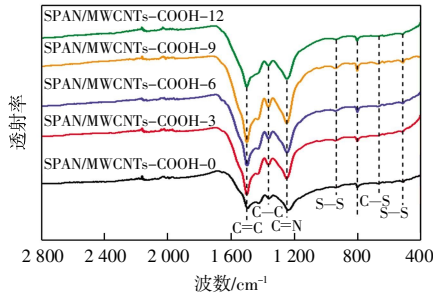


图 6 不同 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料的 FTIR 谱图  
Fig.6 FTIR spectra of different SPAN/MWCNTs-COOH composites

图 6 提供了碳骨架原子分布的信息,其中位于  $1495\text{ cm}^{-1}$  处和  $1245\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应 C=C 键和 C=N 键的对称伸缩振动。在  $1365\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应 C-C 键变形振动。 $940\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应侧链上 S-S 键伸缩振动, $800\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰对应主链上芳香六元环的呼吸振动<sup>[20]</sup>, $670\text{ cm}^{-1}$  和  $512\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应于 C-S 键和 S-S 键的伸缩振动。这些特征峰表明 PAN 的成功硫化,由线性 PAN 结构转变为六元环链状结构。且随着 MWCNTs-COOH 的增加,特征峰强度明显增强,表明 MWCNTs-COOH 的加入有利于硫化反应的进行,并且 PAN/MWCNTs-COOH 在硫化过程中发生了脱氢、环化和芳构化过程,证实了 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料的成功合成<sup>[21]</sup>。

### 2.4 拉曼光谱(Raman)分析和元素分析(EA)

图 7 为不同组成 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料的拉曼光谱图,通过拉曼光谱分析材料的化学结构。表 1 为不同复合材料的元素分析结果。

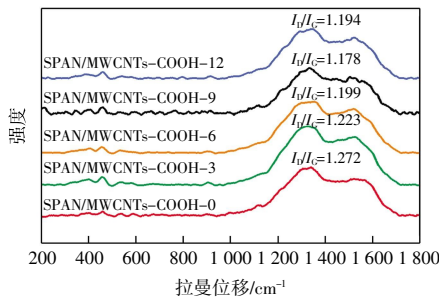


图 7 不同 SPAN/MWCNTs-COOH 的拉曼光谱  
Fig.7 Raman spectra of different SPAN/MWCNTs-COOH composites

由图 7 可知,在  $460\text{ cm}^{-1}$  和  $912\text{ cm}^{-1}$  处的衍射峰表示存在 C-S 键和 S-S 键。 $1325\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰

表 1 不同 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料的元素质量分数

Tab.1 Elemental mass ratios of different SPAN/MWCNTs-COOH composites

样品	$w_C/\%$	$w_H/\%$	$w_N/\%$	$w_S/\%$
SPAN/MWCNTs-COOH-0	41.29	1.18	15.66	41.43
SPAN/MWCNTs-COOH-3	42.30	1.05	15.78	40.82
SPAN/MWCNTs-COOH-6	42.99	0.98	15.46	40.56
SPAN/MWCNTs-COOH-9	43.53	0.95	15.31	39.74
SPAN/MWCNTs-COOH-12	44.11	0.89	15.17	39.19

和  $1521\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别归因于碳质材料中的 D 峰(无定形碳)和 G 峰(石墨化碳)。D 峰和 G 峰的比值  $I_D/I_G$  代表了材料的缺陷程度,材料的缺陷程度越小,越有利于正极材料的电化学性能。结合表 1 元素分析测试结果,可以看出,随着 MWCNTs-COOH 添加量的逐渐增加,复合材料的  $I_D/I_G$  逐渐减小,载流量略有下降但是相差不是太大。该结果表明,适量的添加 MWCNTs-COOH 减小了材料的缺陷程度,有利于正极材料的电化学性能。

### 2.5 X-射线光电子能谱(XPS)分析

通过 XPS 测试进一步分析了几种复合材料中元素的化学状态,如图 8 所示。

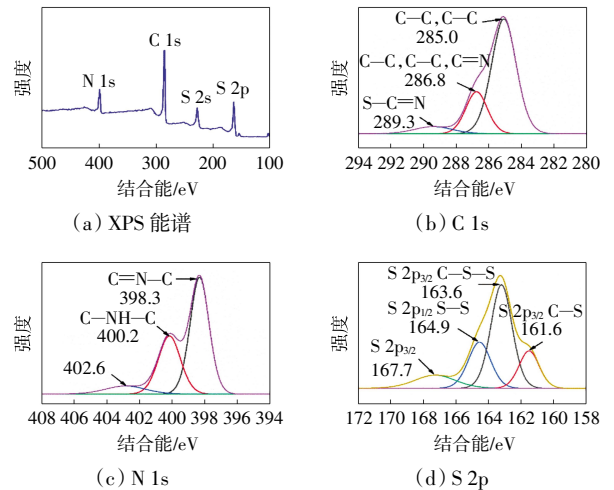


图 8 SPAN/MWCNTs-COOH-9 复合材料的 XPS 能谱  
Fig.8 XPS spectra of SPAN/MWCNTs-COOH-9 composite

以 SPAN/MWCNTs-COOH-9 为例,图 8(a)中 C 1s, N 1s, S 2p, S 2s 全部存在,说明在复合材料中主要含有 C、N、S 这 3 种元素,与前文的 EDS Mapping 图和元素分析测试结果一致。图 8(b)C 1s 谱图由 3 个峰组成,分别对应  $sp^2$  杂化的 C-C 键( $285.0\text{ eV}$ )、 $sp^2$  型 C=N 键( $286.8\text{ eV}$ )和 S-C=N 键( $289.3\text{ eV}$ )。图 8(c) N 1s 光谱显示吡啶(C=N-C,  $398.3\text{ eV}$ )氮原子和吡咯氮原子(C-NH-C,  $400.2\text{ eV}$ )的 2 个峰,表明 PAN

在硫化过程中交联<sup>[22]</sup>。在图 8 (d)高分辨率 S 2p 谱图中,光谱可以分为 4 个峰,位于 161.6 eV 左右的 S 2p<sub>3/2</sub> 峰归属于单 C—S 键,另一个位于 163.6 eV 的 S 2p<sub>3/2</sub> 峰来自短链有机硫化物键合到碳骨架上形成的 C—S 键;164.9 eV 处的 S 2p<sub>1/2</sub> 峰归属于复合材料中非晶态硫或短链有机硫化物的 S—S 键;位于 167.7 eV 的 S 2p<sub>3/2</sub> 峰是卫星峰<sup>[23-24]</sup>。

## 2.6 电化学性能分析

图 9 所示为不同复合材料在 0.2 C 和 0.5 C 下的循环性能曲线。

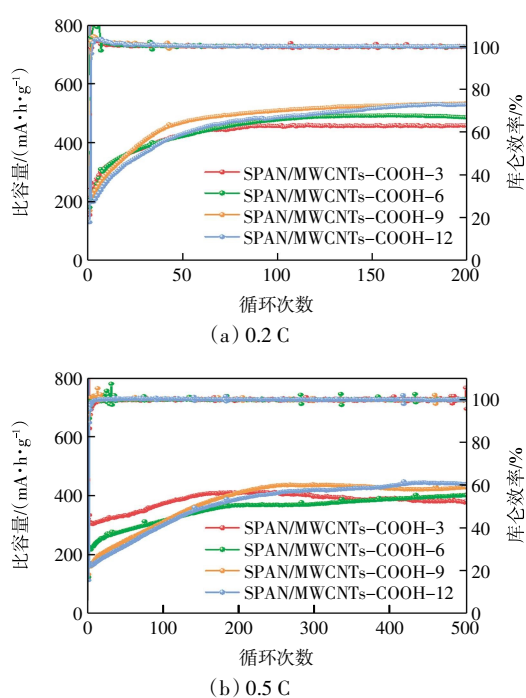


图 9 不同 SPAN/MWCNTs-COOH 正极材料在 0.2 C 和 0.5 C 下的循环性能曲线

Fig.9 Cycle performance curves of different SPAN/MWCNTs-COOH cathodes at 0.2 C and 0.5 C

由图 9(a)可知,SPAN/MWCNTs-COOH-3、SPAN/MWCNTs-COOH-6、SPAN/MWCNTs-COOH-9、SPAN/MWCNTs-COOH-12 在 0.2 C 下的初始放电比容量分别为 475.2、539.9、927.36 和 797.9 mA·h/g; 在第 2 次循环中放电比容量分别为 244.72、211.73、217.89 和 198.38 mA·h/g。经过几十圈不同程度的活化过程,容量在循环 100 圈后趋于稳定。经过 200 圈循环后放电比容量达到 458.62、486.08、533.97 和 529.75 mA·h/g,且库伦效率均接近 100%。放电比容量随着 CNT 含量的增加而增加,说明 MWCNTs-COOH 的加入提供了快速的电子传输路径,以及其网状结构缓解了充放电过程中的体积膨胀,从而提高了材料的循环稳

定性和放电比容量。图 9(b)给出了几种材料在 0.5 C 下的循环性能曲线,与图 9(a)曲线类似,4 种复合材料均经过大约 200 圈的活化过程后,容量趋于稳定。而且活化程度随着 MWCNTs-COOH 添加量的增多而增大,说明 MWCNTs-COOH 的加入有利于电极的活化,提高放电比容量。经过 500 圈的循环,4 种复合材料的放电比容量分别达到 382.66、402.36、429.21 和 438.15 mA·h/g。

以 SPAN/MWCNTs-COOH-9 为例,测试了其在高电流密度 1 C 下的循环性能,如图 10 所示。SPAN/MWCNTs-COOH-9 正极的初始放电比容量为 491.7 mA·h/g,第 2 圈的放电比容量为 169.73 mA·h/g,库伦效率为 94.03%。经过 200 圈的活化,容量在第 500 圈最高达 385.49 mA·h/g,库伦效率接近 100%。

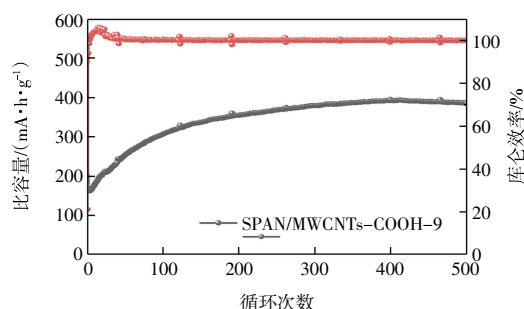


图 10 SPAN/MWCNTs-COOH-9 正极在 1 C 下的长循环性能曲线

Fig.10 Long-cycle performance curve of SPAN/MWCNTs-COOH-9 cathode at 1 C

对比添加不同 CNT 制备的 LSB 的电化学性能发现<sup>[14-16, 25]</sup>,使用 MWCNTs-COOH 的电极的放电比容量比使用纯 MWCNTs 的电极高,说明使用引入官能团的 CNT 比纯 CNT 好,而使用 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 的电极的放电比容量比使用 MWCNTs-COOH 的电极更高<sup>[13]</sup>,这是因为 MWCNTs-NH<sub>2</sub> 的汉森溶度参数值更接近 PAN,更有助于 CNT 的分散,从而确保电极结构均匀性。

图 11 为 SPAN/MWCNTs-COOH-9 电极在经历过活化过程之后的循环伏安(CV)曲线。在 0.1 mV/s 的扫速下,对其进行了 CV 测试,电压范围为 1~3 V。

由图 11 可知,在阴极扫描中,1.66 V 处的还原峰表明形成了 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S 的还原产物<sup>[47]</sup>。在阳极扫描过程中,在 2.48 V 处出现的氧化峰表明 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S 完全氧化回到 C—S 或短链 S—S 物种<sup>[34]</sup>,这是由于添加 MWCNTs-COOH 增强了电荷转移。并且观察到,4 条曲线几乎重合,表明电极具有良好的容量可逆性。

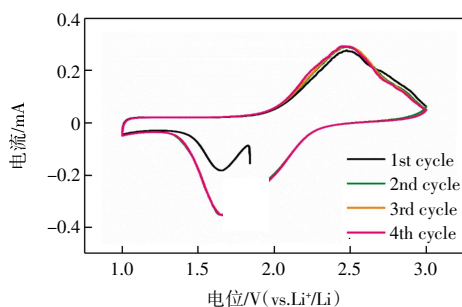


图 11 SPAN/MWCNTs-COOH-9 正极材料的循环伏安曲线

Fig.11 CV curves of SPAN/MWCNTs-COOH-9 cathode material

### 3 结 论

本文采用静电纺丝技术和加热硫化的方法制备了柔性 SPAN/MWCNTs-COOH 复合材料作为电池正极,对其形貌、结构与性能进行表征,并探究了不同含量的 MWCNTs-COOH 对电池电化学性能的影响。结果表明:

(1) 采用静电纺丝制备的 PAN/MWCNTs-COOH 纳米纤维作为前驱体,经过加热硫化制备了柔性纳米纤维正极,该材料无需粘结剂和集流体。硫化后的纳米纤维形成的三维网络结构不仅加速了电荷转移,而且提供了快速的离子运输通道,形成更好的导电通路,有利于活性硫的高效负载。

(2) 4 种正极材料均需要经过不同程度的活化过程,容量趋于稳定。其中 SPAN/MWCNTs-COOH-9 正极材料展现出最佳的电化学性能。在 0.2 C 和 0.5 C 的电流密度下,经过 50 圈和 200 圈的活化后比容量分别达到 533.97 mA·h/g 和 429.21 mA·h/g,并且在 1 C 的高电流密度下仍能循环超过 500 圈,是一种很有前途的先进柔性锂硫电池正极材料。

#### 参考文献:

- [1] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [2] YAO Y, WANG H Y, YANG H, et al. A dual-functional conductive framework embedded with TiN-VN heterostructures for highly efficient polysulfide and lithium regulation toward stable Li-S full batteries[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(6): 1905658.
- [3] WANG Z, LIU J, ZHANG B H, et al. Modulating molecular orbital energy level of lithium polysulfide for high-rate and long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 373-378.
- [4] SUN Y K. Direction for development of next-generation lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(12): 2694-2695.
- [5] HE Y B, CHANG Z, WU S C, et al. Effective strategies for long-cycle life lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6155-6182.
- [6] DENG N P, LIU Y, LI Q X, et al. Functional mechanism analysis and customized structure design of interlayers for high performance Li-S battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 314-349.
- [7] KIM S G, LEE J S. Multiscale pore contained carbon nano-fiber-based field-effect transistor biosensors for nesfatin-1 detection[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2021, 9(30): 6076-6083.
- [8] WANG D H, XIA X H, WANG Y D, et al. Vertical-aligned Li2S-graphene encapsulated within a carbon shell as a free-standing cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(46): 11169-11174.
- [9] 张兴祥, 刘浩. 聚丙烯腈共价接枝石墨烯的制备与表征[J]. *天津工业大学学报*, 2022, 41(2): 31-36.
- [9] ZHANG X X, LIU H. Fabrication and characterization of polyacrylonitrile covalently grafted graphene[J]. *Journal of Tiangong University*, 2022, 41(2): 31-36(in Chinese).
- [10] LEE J S, JUN J, JANG J, et al. Sulfur-immobilized, activated porous carbon nanotube composite based cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2017, 13(12): 1602984.
- [11] LI G X, SUN J H, HOU W P, et al. Three-dimensional porous carbon composites containing high sulfur nanoparticle content for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10601.
- [12] WANG J, YANG J, XIE J, et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(13/14): 963-965.
- [13] WANG J, YANG J, WAN C, et al. Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(6): 487-492.
- [14] 薛转, 穆钟林, 何润合, 等. 不同氨基含量碳纳米管对锂硫电池正极比容量的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(4): 99-107.
- [14] XUE Z, MU Z L, HE R H, et al. Effects of amino content of aminated carbon nanotubes on specific capacity of cathode for Li-sulfur battery[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2023, 44(4): 99-107(in Chinese).
- [15] WANG X F, QIAN Y M, WANG L N, et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(39): 1902929.
- [16] ABDUL RAZZAQ A, YAO Y Z, SHAH R, et al. High-per-

- formance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 194–202.
- [17] YE J, HE F, NIE J, et al. Sulfur/carbon nanocomposite-filled polyacrylonitrile nanofibers as a long life and high-capacity cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(14): 7406–7412.
- [18] ZHU X Y, ZHAO W, SONG Y Z, et al. In situ assembly of 2D conductive vanadium disulfide with graphene as a high-sulfur-loading host for lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1800201.
- [19] HWANG T H, JUNG D S, KIM J S, et al. One-dimensional carbon-sulfur composite fibers for Na-S rechargeable batteries operating at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 4532–4538.
- [20] WEI S Y, MA L, HENDRICKSON K E, et al. Metal-sulfur battery cathodes based on PAN-sulfur composites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(37): 12143–12152.
- [21] KIM H M, HWANG J Y, AURBACH D, et al. Electrochemical properties of sulfurized-polyacrylonitrile cathode for lithium-sulfur batteries: Effect of polyacrylic acid binder and fluoroethylene carbonate additive[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(21): 5331–5337.
- [22] FREY M, ZENN R K, WARNEKE S, et al. Easily accessible, textile fiber-based sulfurized poly (acrylonitrile) as Li/S cathode material: Correlating electrochemical performance with morphology and structure[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 595–604.
- [23] LIU Y G, WANG W K, WANG A B, et al. A polysulfide reduction accelerator-NiS<sub>2</sub>-modified sulfurized polyacrylonitrile as a high-performance cathode material for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22120–22124.
- [24] MENTBAYEVA A, BELGIBAYEVA A, UMIROV N, et al. High-performance freestanding composite cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 217: 242–248.
- [25] LI H L, XUE W Y, XU W C, et al. Controllable synthesis of sulfurized polyacrylonitrile nanofibers for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100675.

#### 本文引文格式:

张兴祥,穆钟林,刘浩,等.羧基化碳纳米管含量对锂电池 SPAN 正极材料循环性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 32–39.

ZHANG X X, MU Z L, LIU H, et al. Effect of content of carboxylated carbon nanotubes cycling performance of lithium-sulfur battery SPAN cathode materials[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 32–39(in Chinese).

(上接第 31 页)

- nanostructures as nano-sources of heat[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(2): 171–187.
- [22] RICHARDSON H H, CARLSON M T, TANDLER P J, et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3): 1139–1146.
- [23] GOVOROV A. O, ZHANG W, SKEINI T, et al. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: Melting and collective plasmon resonances[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2006, 1(1): 84–90.
- [24] BAFFOU G, BERTO P, BERMÚDEZ UREÑA E, et al. Photoinduced heating of nanoparticle arrays[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 6478–6488.

#### 本文引文格式:

刘迪龙,宋雄略,陈志明,等.花粉粒状金点阵的激光光热生长及 SERS 性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(1): 26–31, 39.

LIU D L, SONG X L, CHEN Z M, et al. Laser-photothermal-induced growth of pollen-like gold nanoparticle arrays and its SERS performance[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(1): 26–31, 39(in Chinese).