

2017-12-28

## Effect of PEG-Coating on Properties of Lithium-Sulfur Battery Cathode Material Containing Carbon Fiber Conductive Agent

Jie-cheng TAN

Yan-hong TIAN  
tianyuh@mail.buct.edu.cn

Xue-jun ZHANG

Kai-le FAN

---

### Recommended Citation

Jie-cheng TAN, Yan-hong TIAN, Xue-jun ZHANG, Kai-le FAN. Effect of PEG-Coating on Properties of Lithium-Sulfur Battery Cathode Material Containing Carbon Fiber Conductive Agent[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 160928.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160928

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160928

Artical ID:1006-3471(2017)06-0654-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 654-660

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# PEG 包覆涂层对含碳纤维导电剂的 锂硫正极材料的影响

谭杰成, 田艳红\*, 张学军, 樊开乐

(北京化工大学材料科学与工程学院, 教育部碳纤维及功能高分子重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 通过球磨混合及聚乙二醇(PEG)包覆处理制备含有高模量碳纤维(HMCF)的硫基复合材料. 使用 X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测定材料的结构和形貌, 使用 X-光电子扫描能谱(XPS)验证了 PEG 在材料表面的包覆, 并较系统地研究了 PEG 含量对含有高模量碳纤维的硫正极比容量、循环稳定性和倍率性能等性能的影响. 结果表明, 和导电剂乙炔黑(AB)相比, HMCF 导电剂具有结晶度高、接触角小、吸液性能好等优点. 当 PEG 涂层量为 1.09% 时, 硫正极初始放电容量为  $1312.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在电流密度为  $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  充放电时, 50 次循环以后可逆容量保持为  $650 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 和无 PEG 涂层相比, 循环稳定性提高了 39.9%.

**关键词:** 锂硫电池; 硫正极; 高模量碳纤维; 包覆; 聚乙二醇

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂硫电池是新能源的一个重要组成部分, 是以金属锂为负极, 单质硫或硫基复合材料为正极, 其理论比容量为  $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 理论比能量达到  $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外, 锂硫电池还具有来源丰富、无毒、环境友好、价格低廉以及安全性高等优点<sup>[2-3]</sup>, 被视为最具有发展潜力的化学能源之一。但锂硫电池也存在许多问题, 首先, 单质硫的电子和离子导电性都很差, 且生成的还原产物  $\text{Li}_2\text{S}$  及多硫离子导电性都很差<sup>[4-5]</sup>。其次, 由于“Shuttle 效应”造成的比容量衰减问题<sup>[6-7]</sup>。这主要是由于在充放电的过程中形成的反应中间体多硫化物会扩散到电解液中, 从而使活性物质减少, 进而造成比容量衰减。另外, 在充放电过程中, 多硫化物阴离子还可能通过隔膜到达负极, 形成反应副产物, 也会造成活性物质的损失<sup>[8]</sup>。

为解决锂硫电池存在的这些问题, 科研人员使用不同种类的导电碳材料与硫复合或包覆的方法来提高其电化学性能。常用的碳材料导电剂有乙炔黑<sup>[9]</sup>、碳黑<sup>[10-11]</sup>、介孔碳<sup>[12]</sup>、石墨烯或氧化石墨<sup>[13]</sup>、碳纳米管<sup>[14-18]</sup>、气相生长碳纤维(VGCFs)<sup>[19-21]</sup>等。

乙炔黑导电剂是颗粒状导电剂的一种, 主要依靠点接触的导电方式导电, 具有接触性充分的优点, 但导电性不太好。HMCF 导电剂是纤维状导电剂的一种, 主要靠形成导电网络的形式导电, 与颗粒状导电剂相比, 纤维状导电碳材料不仅具有较大的比表面积, 还有利于形成连续的导电网络, 且纤维状导电碳材料具有更好稳定性的导电通道, 不易被正极绝缘多硫化物产物完全覆盖, 缺点是接触不充分。

本文导电剂采用乙炔黑(AB)和微米级的高模量碳纤维(HMCF), 不仅可以发挥点接触和导电网络两种优势, 还可解决常见纤维导电剂分散不均的问题。另外, 研究发现采用包覆的方法可以提高硫正极的比容量和稳定性, 常用包覆聚合物有 PEG<sup>[22-24]</sup>和聚苯胺<sup>[25-26]</sup>。本文采用的是 PEG 聚合物包覆, 一方面, PEG 可以提供材料一个亲水性的表面, 电解液中的多硫化物更有利于溶解在这个表面中。另一方面, 可以限制多硫化物在电解液中集中, 很大程度上会缓解氧化还原穿梭机制。本文较系统地研究 PEG 包覆涂层对硫正极电化学性能的影响, 并讨论了相关的作用机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

升华硫(北京益利精化有限公司)、聚乙二醇(北京益利精化有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(北京通广精化有限公司)、乙二醇二甲醚(天津光复精化有限公司)、1,4-二氧五环(阿拉丁试剂(上海)有限公司)均为分析纯。扣式电池壳、泡沫镍、锂及隔膜由太原力之源电池有限公司提供。电解液自配。

### 1.2 硫正极的制备及测试

#### 1) 硫正极的制备

HMCF 导电剂的制备:首先将 10 g 左右 HMCF 制成长度 5 mm 左右的短纤维,再放入 250 mL 玛瑙研磨罐中,加入 80 g 去离子水,在  $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  下研磨 0.5 h。取出后于鼓风干燥箱中  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干至恒重,得粉末状 HMCF 导电剂。所用 HMCF 的物理性能见表 1 所示。

硫正极复合物的 PEG 包覆处理:首先将 PEG 溶解在去离子水中,超声震荡 10 min,将活性物质硫粉(S),AB 和 HMCF 粉末研磨均匀后加到 PEG 溶液中,然后超声震荡 20 min 得到均匀分散的悬浮液。再在磁力搅拌器上在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  搅拌 2.5 h,静置 30 min。过滤得到的固体在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 5 h,再于研钵中研磨 40 min 得到硫正极复合物 P。配方见表 2。

表 1 高模量碳纤维 HMCF 的物理性能参数

Tab. 1 Physical performance parameters of high modulus carbon fiber HMCF

Type	Density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa
HMCF PAN	1.80	2.8	390

表 2 各实验方案的原料配比

Tab. 2 The ratio of raw materials in each experiment

Membrane code	S	AB	HMCF	PEG( $M_w = 4 \text{ K}$ )
A0-AB	7	2	-	0%
A0-HMCF	7	-	2	0%
P0	7	1	1	0%
P1	7	1	1	1%
P3	7	1	1	3%
P6	7	1	1	6%
P10	7	1	1	10%

硫正极的制备及电池组装:取一定量的 PVDF 溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,再将硫正极复合物和 PVDF 以 9:1 的比例制备浆料,涂片后  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘 2 h,经刮片压片后,烘 15 h 制得硫正极。以锂片为负极,以  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )/(DOL+DME)溶液为电解液,其中 DOL 与 DME 体积比为 1:1,组装成 2025 型纽扣电池,放置 12 h 后进行电化学性能测试。

#### 2) 性能测试

使用 HITACHI S-4700 型扫描电子显微镜,在室温下观察导电剂和复合材料的形貌。使用日本 Rigaku-3014 型 X-射线衍射仪分析导电剂的结构,测试角度为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。使用 ESCALAB 250 型 X-光电子扫描能谱(Thermo Fisher Scientific,美国)分析复合材料的表面氧元素含量。

聚合物涂层量的理论计算公式为  $W_1\% = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100\%$ 。其中,  $m_1$  和  $m_2$  分别为包覆前后的硫正极复合物的质量(g)。吸液率的理论计算公式为  $W_2\% = \frac{m_4 - m_3}{m_4} \times 100\%$ 。其中,  $m_3$  和  $m_4$  分别为烘干和浸泡 12 h(达到吸液饱和)的硫正极涂片的质量(g)。

采用 LAND 充放电测试仪(武汉市蓝点电子股份有限公司)对电池进行充放电测试,截止电压的范围为 1.5 ~ 3.0 V。采用锁相放大器 5210 型(Princeton Applied Research,美国)检测电极的电化学阻抗谱,测试频率范围为  $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ,微扰电压为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包覆结果及结构形貌分析

#### 1) X-射线衍射分析

图 1 是导电剂乙炔黑,高模量碳纤维 HMCF 的衍射图谱。由图可以看出,碳纤维 HMCF 在  $26^\circ$  附近有一个较宽且尖锐的强的衍射峰,在  $43^\circ$  存在一个较弱的峰,这是典型的碳纤维的 XRD 图谱,表明碳纤维导电剂有很高的石墨化结晶结构。而乙炔黑在  $25^\circ$  和  $43^\circ$  附近有两个较小的峰,说明乙炔黑也有一定的石墨化程度,只是石墨化程度没有 HMCF 的高。由于石墨化程度越高,电阻越小,因此高模量的碳纤维 HMCF 的电阻显然要比 AB 要小的多。

#### 2) X-光电子能谱分析

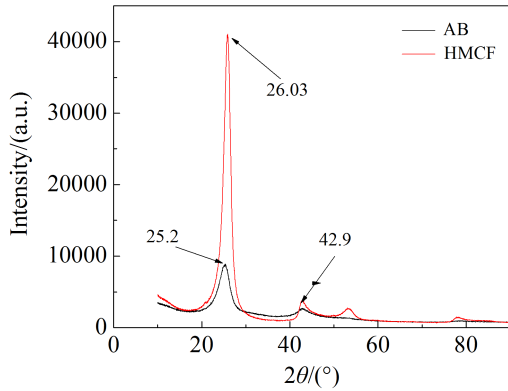


图 1 导电剂 AB 和 HMCF 的 XRD 曲线  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of AB and HMCF

测试结果表明，样品 P0、P6 及 P10 的氧元素含量分别为 5.98%、7.55%、8.84% (如图 2 所示)，含有 PEG 涂层的样品氧含量明显较多，可以定性说明有 PEG 包覆到活性物质和导电剂的表面。且随着 PEG 浓度增加，含氧量增加，包覆到表面的 PEG 涂层的量也随着增加。

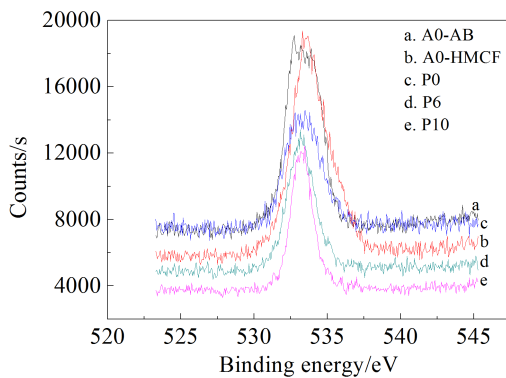


图 2 不同样品氧含量对比曲线图  
Fig. 2 XPS curves of oxygen element in different samples

### 3) 涂层含量结果及分析

由聚合物涂层量的理论计算公式(1)依次算得的涂层含量结果如表 3 所示。由表 3 可知，随着 PEG 的包覆浓度由 1% 增加到 10%，涂层含量由 0.07% 增加到 2.28%，包覆在活性物质和复配导电剂上的涂层含量也越来越多，基本呈现线性增长。

### 4) 吸液性能及分析

由吸液率的理论计算公式(2)依次计算各样品的吸液率见表 4。由表 4 可知，P0、P1、P3、P6、P10 吸液率依次变大。这是由于由 P0 到 P10 接触角依

表 3 不同样品的 PEG 涂层量结果

Tab. 3 The content of PEG coating in different samples

Sample NO	P0	P1	P3	P6	P10
PEG concentration/%	0	1	3	6	10
Coating content/%	0	0.07	0.44	1.09	2.28

次变小，材料的浸润性变好，使得吸液率逐渐变大。对比 A0-AB、A0-HMCF 的吸液率可知，HMCF 导电剂的吸液率显然大于 AB。这不仅可以从接触角的大小来解释，还可以从下面它们的结构和形貌来解释。

据 Young 方程，接触角的大小反映了液体对疏正极的润湿程度，接触角越小，说明浸润性越好。不同样品的接触角对比见表 4。由 A0-AB、A0-HMCF 相比知，HMCF 比 AB 的接触角小，说明 HMCF 的浸润性更好。由 XPS 结果可知，导电剂 AB、HMCF 氧含量分别为 9.79%、13.64%，可以看到 HMCF 的氧元素含量比 AB 的高。所以可以得到结论，材料的氧元素越高，材料的浸润性越好，接触角越小。

表 4 不同样品的接触角和吸液率

Tab. 4 Contact angle and solution absorbency of different samples

Sample NO	A0-AB	A0-HMCF	P0	P1	P3	P6	P10
PEG concentration /%	0	0	0	1	3	6	10
Contact angle/°	138	120	117	115.5	113	109.5	107.5
Solution absorbency/%	16.1	20.9	22.9	23.1	24.4	27.0	28.7

### 5) 扫描电镜测试及分析

图 3A 为导电剂 AB 的 SEM 照片，可见 AB 呈颗粒状，粒径均一但有少量的团聚。图 3B 为导电剂 HMCF 的 SEM 照片，可以看到 HMCF 呈微米级纤维状且端口参差不齐。这两种不同结构决定了 AB 和 HMCF 导电剂的间隙不同，进而可以解释单一导电剂吸液率不同的原因。图 3C、D 分别是样品 P0 和 P6 的 SEM 照片，可以看到纤维导电剂在复合材料中分布均匀，没有纳米纤维导电剂

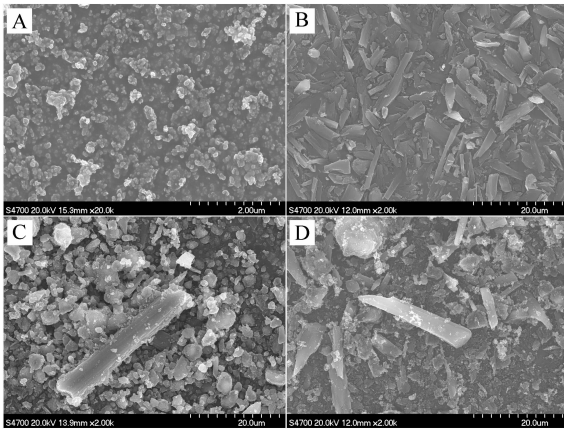


图 3 不同样品的扫描电镜照片

A. 导电剂 AB; B. 导电剂 HMCF; C. P0 样品; D. P6 样品

Fig. 3 SEM images of the sulfur cathodes

A. The conductive agent AB; B. The conductive agent HMCF; C. The sample P0; D. The sample P6

的分散不均的问题。

## 2.2 电化学性能

### 1) 倍率性能分析

图 4 为不同涂层含量对倍率性能的影响。由图可以看出，硫正极的初始比容量由  $974.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (未包覆 P0 样品) 提高到  $1312.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (涂层量为 1.09% 的 P6 样品)，说明包覆之后硫正极的初始比容量提高。且涂层含量为 1.09% 的样品 (P6 样品) 在所有的样品中比容量相对较高，是倍率性能最好的。这是因为材料含有 PEG 涂层这个亲水表面，使得它更有利于电解液浸入，电阻更小，吸液

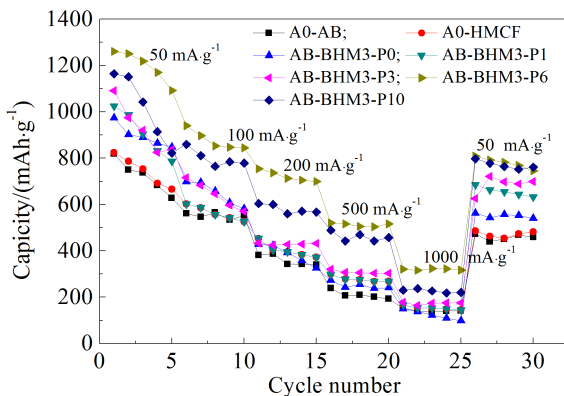


图 4 PEG 涂层对倍率性能的影响

Fig. 4 Effect of PEG coating on rate performance of the sulfur cathodes

更多，电池的起始比容量有所提高。还可以发现，所有样品在循环过程中，随着放电电流密度的增大，比容量呈现下降的趋势，然后重新回到小的电流密度下，比容量还可以回到起始放电电流下的比容量，说明电池在高倍率放电电流密度放电过程中，电池内部结构变化较小。

### 2) 循环寿命分析

循环寿命是体现电池使用性能的最重要的一个参数。不同样品在  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  循环寿命曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出，所有样品寿命曲线都是先衰减后基本保持不变，P0 样品的循环寿命比 A0-AB 样品要好；在不同 PEG 涂层含量的样品中，50 个循环之后 P6 样品的容量保持在较高  $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右，在所有的样品性能中较好。P6 样品在所有的样品中性能较好是因为，复配的 AB 和 HMCF 能同时发挥两种导电剂的各自优势，使 AB 嵌在 HMCF 的空隙中，电子在导电网络传输，有更强的电子传导能力。P6 的浸润性更好导致硫正极阻抗较小而使得容量保持较高，这和循环之后的

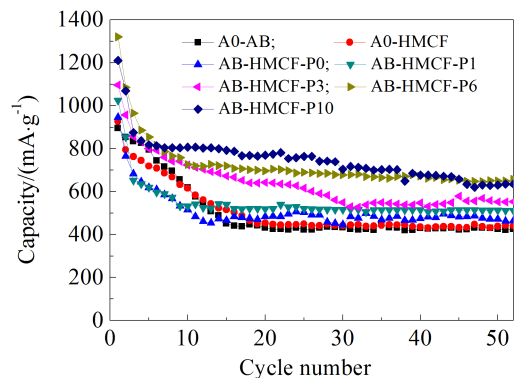


图 5 不同样品在电流密度为  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的循环寿命曲线  
Fig. 5 Cycling performance of different samples at a current density of  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

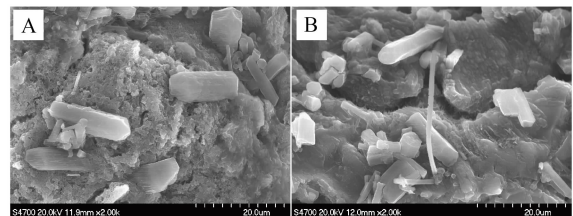


图 6 不同样品在 50 个循环后的 SEM 照片  
A. P0 样品; B. P6 样品

Fig. 6 SEM images of the sulfur cathodes after 50 cycles  
A. The sample P0; B. The sample P6

阻抗是相一致的. 图 6A、B 分别为 P0 和 P6 样品在 50 个循环后 2K 时的 SEM 照片. 和循环前相比, 复合材料的表面形貌有较大的变化, P0 样品经过充放电后复合材料变得疏松多孔, 而 P6 样品呈现在材料的表面形成了一层光滑的膜. 这光滑的膜结构使得电池更稳定, 这也可以解释 P6 样品比 P0 样品循环性能更好更稳定.

### 3) 循环伏安曲线

包覆后 P3 样品及其他样品的第 3 次循环伏安曲线图如图 7 所示. 由图 7 可知, 所有样品都呈现出锂硫电池的特征两个还原峰和一个氧化峰. 两个还原峰分别对应着这放电曲线上两个放电平台, 1 个氧化峰对应着电池的充电平台. 经过包覆后, 样品氧化峰与还原峰的峰值电压差值均有所减小, 说明包覆后材料的可逆性有所提高. 这可能

是由于包覆 PEG 的一部分可以进入电解液, 相当于在电解液中加入了 PEG, 使电解液中的醚键增加, 从而使得电池的性能提高, 也有可能 PEG 在正极材料的表面形成包覆层, 限制活性物质的扩散, 使溶解在电解液中的的聚硫离子在有限的单元中运动, 进而减少循环过程中的活性物质的损失, 在硫正极的可逆性提高.

### 4) 交流阻抗分析

激活前各样品的交流阻抗曲线如图 8A 所示. 由图可知, 所有样品的阻抗曲线都是一个半圆弧组成. 可以看到, P0 样品的圆弧直径明显小于 A0-AB, A0-HMCF, 说明 P0 样品的阻抗较小. 随着 PEG 涂层量的增加, 圆弧的直径先增后减, P6 样品阻抗曲线圆弧直径最小, 阻抗最小. 包覆后阻抗明显变小是因为由于包覆后浸润性更好, 电解液更

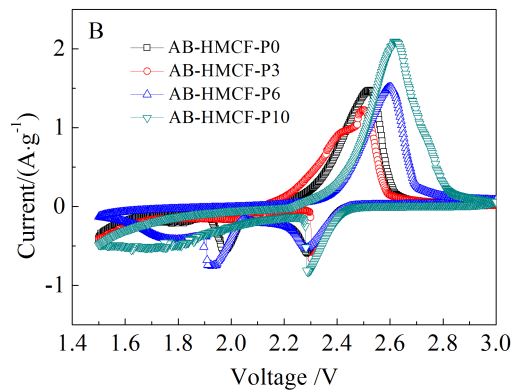
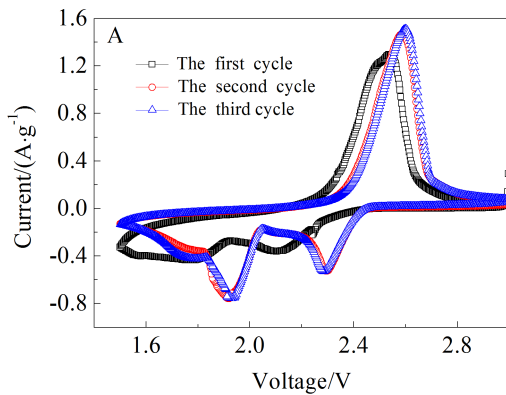


图 7 不同样品在电流密度为  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的循环伏安曲线  
A. 样品 P3 的前 3 周; B. 不同样品的第 3 周

Fig. 7 Cyclic voltammetric curves of different samples

A. The first three cycles of the sample P3; B. The third cycle for the different samples

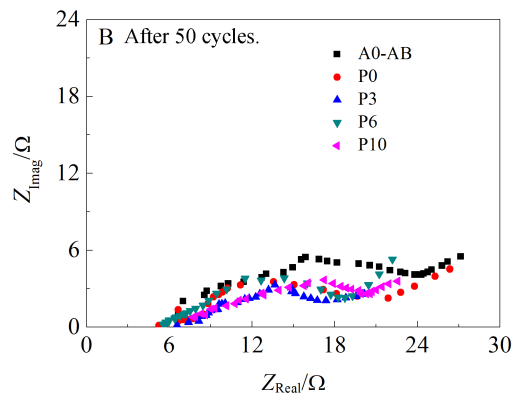
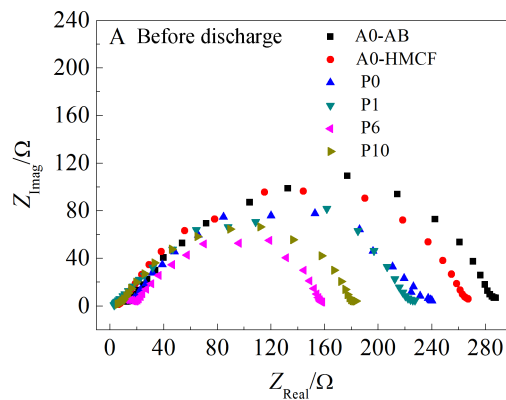


图 8 50 个循环前、后 PEG 涂层对交流阻抗曲线的影响

Fig. 8 Effect of PEG coating on EIS curve

易浸入,使得阻抗变小,但包覆层太厚又会增加扩散阻力,这可能使得阻抗变大. 阻抗是材料浸润性和扩散阻力共同作用的结果. 50 个循环后的样品的交流阻抗曲线如图 8B 所示. 从图中可知, 循环后的曲线是一个高频区的对应着正极的电化学反应的表面电阻半圆弧和低频区的对应着电荷扩散引起的扩散阻抗一条直线组成. 相比 P0、P3、P6、P10 来说, 圆弧的半径也有所增加, P6 的阻抗较小. 这是由于包覆后接触角变小, 浸润性变好, 电解液更易浸入, 使阻抗变小, 但涂层厚度增加会使扩散阻力增加使得阻抗增大. 因此, 浸润性和扩散阻力共同作用致使样品的阻抗呈现先变小后变大的趋势.

### 3 结论

本文以高模量碳纤维(HMCF)和乙炔黑(AB)为复配导电剂, 采用 PEG 包覆方法制备一种高性能的锂硫电池正极复合材料. 得到主要结论如下:

1) XRD 分析表明导电剂 HMCF 比导电剂 AB 有更高的结晶度.

2) SEM 结果表明, HMCF 在硫正极材料中分布均匀, 且形成良好的导电网络.

3) 电化学性能结果表明, PEG 包覆后硫正极初始充电容量由  $974.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  提高到  $1320.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 当 PEG 涂层量为 1.09% 时, 在电流密度为  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  充放电时, 50 次循环以后可逆容量为  $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 和无 PEG 涂层相比, 循环稳定性提高了 39.9%.

4) 接触角和吸液率的结果表明, 含有复配导电剂和不同 PEG 涂层量的复合材料的接触角减小, 吸液率明显提高, 使材料的浸润性提高, 更利于电解液的浸入, 导致电池的阻抗变小.

### 参考文献 (References):

[1] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems and solutions[J]. Journal of Power Sources, 2013, 231(2): 153-162.

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

[3] Chen S R, Zhai Y P, Xu G L, et al. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(26): 9549-9555.

[4] Choi Y J, Chung Y D, Baek C Y, et al. Effects of carbon mating on the electrochemical properties of sulfur cathode

for lithium/sulfur cell[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 548-552.

[5] Zhou L(周兰), Yu A S(余爱水). The reaserach situation and prospects of sulfur-carbon composite cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2015, 21(3): 211-220.

[6] Yuan K G(苑克国), Wang W Q(王维坤), Yu Z B(余仲宝), et al. The electrochemical properties of sulfur-expanded graphite cathode materials for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15(2): 202-205.

[7] Zheng J F(郑加飞), Zheng M B(郑明波), Li N W(李念武), et al. Preparation of graphene coated carbon nanotube-sulfur composite and its performance for lithium-sulfur battery[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2013, 29(7): 1355-1360.

[8] Cheon S E, Ko K S, Cho J H, et al. Recharge lithium sulphur battery: II. rate capability and cycle characteristics[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150 (6): A800-A805.

[9] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(7): 1330-1335.

[10] Su Y S, Manthiram A. A facile *in situ* sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium-sulphur batteries[J]. Electmchimica Acta, 2012, 77: 272-278.

[11] Wang Q, Su F Y, Tang Z Y, et al. Synergetic effect of conductive additives on the performance of high power lithium ion batteries[J]. New Carbon Materials, 2012, 27 (6): 427-432.

[12] Liang C D, Dudney N J, Howe J Y. Hierarchically structured sulfur carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21 (19): 4724-4730.

[13] Huang J Q, Liu X, Zhang F Q, et al. Entrapment of sulfur in hierarchical porous graphene for lithium-sulfur batteries with high rate performance from 40 to 60 C[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 314-321.

[14] Wu F, Chen J Z, Li L, et al. Polyethylene-glycol doped polypyrrole increases the rate performance of the cathode in lithium-sulfur batteries[J]. ChemSusChem, 2013, 6(8): 1438-1444.

[15] Hagen M, Dorfler S, Fanz P, et al. Development and costs calculation of lithium-sulfur cells with high sulfur load and bind and binder free electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224(4): 260-268.

[16] Hagen M, Dorfler S, Althues H, et al. Lithium-sulphur

- batteries free carbon nanotubes electrode examined with various electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 213(9): 239-248.
- [17] Zhou D W, Wang F, Li P, et al. A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8901-8906.
- [18] Zhao X, Kim D S, Ahn H J, et al. Effect of preparation parameters of sulfur cathodes on electrochemical properties of lithium sulfur battery[J]. *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 2010, 13(3): 169-174.
- [19] Ji L W, Rao M M, Aloni S, et al. Porous carbon nanofiber-sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12): 5053-5059.
- [20] Yuge R, Tamura N, Manako T, et al. High-rate charge/discharge properties of Li-ion battery using carbon-coated composites of graphites, vapor grown carbon fibers and carbon nanohorns[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266(10): 471-474.
- [21] Kawakubo M, Takeda Y, Yamamoto O, et al. High capacity carbon anode for dry polymer lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 187-191.
- [22] Wang H L, Yang Y, Joshua T R, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2644-2647.
- [23] Huang J Q, Zhang Q, Zhang S M, et al. Aligned sulfur-coated carbon nanotubes with a polyethylene glycol barrier at one end for use as a high efficiency sulfur cathode[J]. *Carbon*, 2013, 58: 99-106.
- [24] Wu F, Chen J, Chen R, et al. Sulfur/polythiophene with a core/shell structure: Synthesis and electrochemical properties of the cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13):6057-6063.
- [25] Yin L C, Wang J L, Yang J, et al. A novel pyrolyzed polyacrylonitrile-sulfur@MWCNT composite cathode material for high-rate rechargeable lithium/sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(19): 6807-6810.
- [26] Li W, Zhang Q, Zheng G, et al. Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11), 5534-5540.

## Effect of PEG Coating on Properties of Lithium-Sulfur Battery Cathode Material Containing Carbon Fiber Conductive Agent

TAN Jie-cheng, TIAN Yan-hong\*, ZHANG Xue-jun, FAN Kai-le

(*State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

**Abstract:** The composite materials contained high modulus carbon fiber (HMCF) were successfully prepared by employing a ball-milling process based on the coating treatment of polyethylene glycol (PEG), and their structures and morphologies were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The influences of PEG content on sulfur cathode capacity, cycle stability and rate performance were systematically studied. It was found that by the pre-coating of PEG, the cathode exhibited the high initial discharge specific capacity of  $1312.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current rate of  $0.2C$ , and the reversible discharge capacity of  $650 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  was obtained after 50 cycles at a current rate of  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , showing the remarkably improved cycling stability.

**Key words:** lithium-sulfur battery; sulfur cathode; high modulus carbon fiber; coated; polyethylene glycol