

氮掺杂及 PEG 包覆对 CNT/S 材料储锂性能的影响

王宏哲, 肖剑荣, 赵航

(桂林理工大学, 广西 桂林 541004)

摘要:以硫代氨基脲为氮源,用高温退火法对碳纳米管实现氮掺杂,利用 PEG 对掺氮复合材料(NCNT/S)进行外包覆。采用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM),X 射线光电子能谱仪(XPS)对复合材料进行了表征。结果表明高温退火使氮有效地掺入碳纳米管中,而碳纳米管仍保持原本征形貌。电化学测试表明:掺氮后复合电极首次放电比容量明显提高,达到 882.5 mAh g^{-1} ,90 次循环过后具有 89.46% 的容量保持量,而 PEG 包覆使掺氮复合电极首次放电比容量提高至 $1109.7 \text{ mAh g}^{-1}$,经过 90 次循环放电比容量仍保持在 995.2 mAh g^{-1} 。这说明掺氮和 PEG 包覆均能很好地改善复合材料的电化学性能。

关键词: 锂硫电池; 硫代氨基脲; 氮掺杂; PEG 包覆; 电化学性能

中图分类号: TG451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0571-06

锂硫电池(Li-S)是一种以单质硫作为正极材料,金属锂作为负极材料的新型二次电池。理论上 Li-S 电池具有 1675 mAh g^{-1} 的容量密度、 2600 Wh g^{-1} 的能量密度,为普通商用锂离子电池的 5 倍以上,远高于现有的活性正极材料^[1,2]。锂硫电池本身还具有许多优异的特性,如硫的储藏量丰富、价格低廉、环境友好,成为极具应用潜力的下一代锂离子电池^[3,4]。

但是,诸多瓶颈制约着 Li-S 电池规模化生产的进程。硫单质的电子绝缘性质以及放电终产物为绝缘的硫化锂(Li_2S)使之具有相对较低的电化学活性和利用率^[5];电池在充放电过程中产生了溶解度很高的中间产物多硫聚合物离子, S_n^{2-} 会扩散并溶解在电解液中,使电池容量快速衰减;在循环过程中,有些 S_n^{2-} 能够透过隔膜迁移至金属锂负极,在负极继续被还原成不溶的硫化锂沉积在金属锂表面,造成活性物质的流失;而溶解在电解液中的 S_n^{2-} 来回的穿梭于正极与负极之间形成了内部的“氧化还原穿梭现象”,导致循环性能差以及电池库仑效率的降低^[4-6]。因此,选择良好性能的硫载体材料是解决体积效应的关键^[7,8]。针对 Li-S 电池遇到的以上问题,研究者开展了大量的探索工作,发现碳纳米管(CNT)因其具有独特的纳米结构、三维空间网状结构以及优良的导电性能,可以用来改善 Li-S 电池材料的电化学性能^[9-13]。

本实验通过 N 掺杂 CNT,获得掺氮碳纳米管(NCNT),再采用 PEG 对硫基复合材料(NCNT/S)

进行外包覆,得到 PEG 包覆掺氮硫基复合材料(NCNT/S(PEG))。研究该复合材料的放电比容量、循环性能和倍率性能。

1 实验

1.1 试剂

商用碳纳米管 CNT(管径 20~40 nm,长度 1~2 μm ,深圳纳米科技有限公司),升华硫 S(CP,国药集团化学试剂有限公司),去离子水(自制),硫代氨基脲($\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$),无水乙醇(AR,南京化学试剂有限公司)。

1.2 材料制备

CNT/S 活性材料的制备:称取质量比为 7:3 的 S 与 CNT,放入玛瑙研钵中,充分研磨 60 min 使它们混合均匀后放入聚四氟乙烯(PTFE)反应釜中,再将反应釜移至手套箱中,打开静置 30 min 排除残留其中空气,避免 S 在高温条件下被氧化。将反应釜从手套箱中取出,放进烘箱中升温至 155 $^\circ\text{C}$,保持 12 h,使得 S 充分熔化并扩散至 CNT 的孔隙中,温度降至室温得到正极复合材料,标记为 CNT/S。

掺氮碳纳米管 NCNT 的制备:按 1:5 的质量比分别称取 $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$ 与 CNT,均匀混合后放入研钵中充分研磨 60 min,之后在浓 H_2SO_4 与浓 HNO_3 (体积比为 1:3)中温和超声 27 h,之后用去离子水稀释该混合物,并通过 0.22 μm 微孔膜过滤除杂,再将混合物重新分散在去离子水中并用 NaOH 将 pH 值调至中性,随后转移

收稿日期: 2016-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(11364011, 21263003)

作者简介: 王宏哲,男,1991年生,硕士生,桂林理工大学理学院,广西 桂林 541004,电话: 0773-5891235, E-mail: zhehongwang520@163.com

至温度控制在 60 °C 的烘箱中，烘干后将其置于充盈 N₂ 氛围的石英管中烧至 700 °C，保持 12 h，使 N 充分的扩散至 CNT 的孔隙中，降至室温，得到 NCNT 粉末样品，标记为 NCNT。

NCNT/S 活性材料的制备：按 7:3 的质量比分别称取 S 与 NCNT，使用与制备 CNT/S 相同的方法获得黑色粉末状活性正极材料，标记为 NCNT/S。

PEG 包覆掺氮硫基复合材料 NCNT/S (PEG) 的制备：按 19:1 的质量比分别称取 NCNT/S 与聚乙二醇 4000，一并放入玛瑙研钵中研磨 60 min，加适量蒸馏水在 70 °C 水浴条件下搅拌烘干，然后将其置于 60 °C 的烘箱中，真空条件下干燥 12 h，获得 PEG 包覆掺氮硫基复合材料，标记为 NCNT/S (PEG)。

1.3 材料表征

采用 MiniFlex-600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相进行分析；含氮有机物处理前后的 CNT 形貌观察采用 HITACHIS-4800 型场发射扫描电镜 (SEM)；采用 ESCALAB-250Xi 型 X 射线光电子谱 (XPS) 表征 CH₅N₃S 处理前后 CNT 表面化学组成的变化。

1.4 电池制备以及电化学测试

电池制备：按 7:2:1 的质量比依次称取活性材料、乙炔黑 (导电剂) 和 PVDF (粘结剂)，将其混合均匀后分散在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，研磨数小时得到均匀的浆液，将浆液均匀的涂覆在铝箔集流体上，然后置于 60 °C 的真空干燥箱中，保持 12 h；裁剪成正极片 (直径为 14 mm)，在干燥充满氩气的手套箱 (O₂, H₂O 含量均 ≤ 0.1 μL/L) 中，以上述制备的复合材料为正极，金属锂片为负极，微孔聚乙烯为锂硫电池隔膜材料，电解液采用 1 mol/L Li TFSI/DME+DOL (体积比为 1:1)，组装成 CR-2025 扣式电池。

电化学测试：在 LAND 测试仪器上，电池的充放电性能在温度控制为 28 °C 的恒温条件下测试，充放电电压窗口设置为 1.5~2.8 V，电流密度为 500 mA g⁻¹，在 CHI750E (上海陈华仪器有限公司) 电化学工作站上对电池进行循环伏安及交流阻抗测试，电压扫描窗口设为 1.0~3.0 V，扫描速度为 0.0001 V/s，阻抗测试频率窗口设为 0.01 Hz~100 kHz，交流信号振幅窗口设为 5 mV。

2 结果与结论

2.1 结构分析

图 1 给出了 CNT、NCNT、S、CNT/S、NCNT/S 和 NCNT/S(PEG) 的 XRD 图谱。图 1a 中 CNT 与 NCNT 两谱线在 2θ=27° 与 2θ=45° 附近均存在一强 (002) 一弱 (100) 的衍射峰，这是 CNT 2 个典型的特征衍射峰^[14,15]。图 1b 图中 S 谱线存在许多强度不等的衍射峰，其中在

2θ=22° 附近存在 1 个最强衍射峰，表明 S 单质具有较好的晶态结构，而 CNT/S 衍射峰的强度明显小于 S 谱线，这主要归因于热处理后熔融状态下的 S 进入 CNT 的管隙间，使 S 晶体衍射峰的强度下降。经 PEG 包覆后，NCNT/S (PEG) 谱线在 2θ=15° 与 2θ=20° 附近的衍射峰强度又进一步减弱，这表明 PEG 包覆在一定程度上使 NCNT/S (PEG) 的非晶态结构得到增强。

图 2 为 CNT、NCNT、NCNT/S、NCNT/S (PEG) 的 SEM 照片。由图可以确定，CNT 的直径在 20~30 nm，比较图 2a, 2b 可知，掺氮后，CNT 的形貌有稍微变化，NCNT 形貌比 CNT 均匀，这有利于电解液与电极表面充分接触。由 NCNT/S 的形貌可看出，氮掺杂后，熔融状态下的 S 充分地进入 CNT 的管间孔隙，混合后的整体形貌显得更加均匀，且混合后没出现 S 的团聚。从 NCNT/S (PEG) 的整体形貌可清晰看出，PEG 均匀的包覆在 NCNT/S 的外表面，而且表面较之前更显光滑。

为进一步确认高温退火过程是否使氮原子有效掺入 CNT 中，还利用 XPS 对样品进行了表征。图 3 为 CNT 与 NCNT 的 XPS 全谱。由图可见，在硫代氨基胍气氛下高温退火后，在图谱中 401 eV 处出现了微弱的 N 1s 峰 (含量为 0.26 at%)，说明 N 原子有效地掺入 CNT，它们以“pyridinic N”、“pyrrolic N”和“graphitic N”等形式与 CNT 形成网状结构^[16,17]。

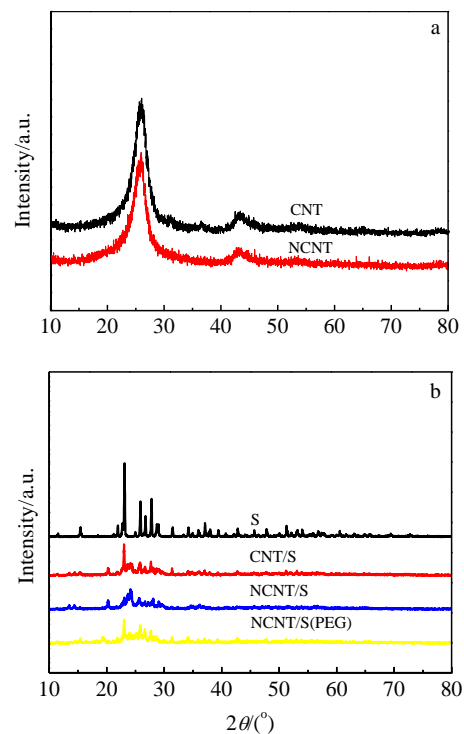


图 1 碳纳米管及复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of materials: (a) CNT and NCNT; (b) S, CNT/S, NCNT/S, NCNT/S (PEG)

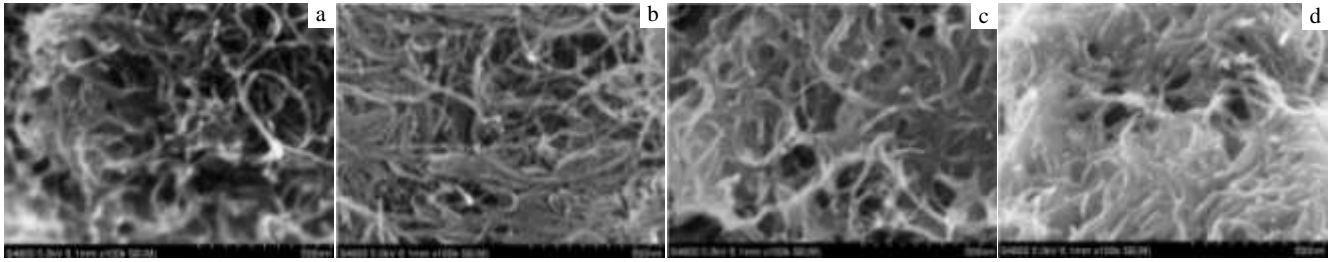


图2 碳纳米管及复合材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of CNT and composites materials: (a) CNT, (b) NCNT, (c) NCNT/S, and (d) NCNT/S (PEG)

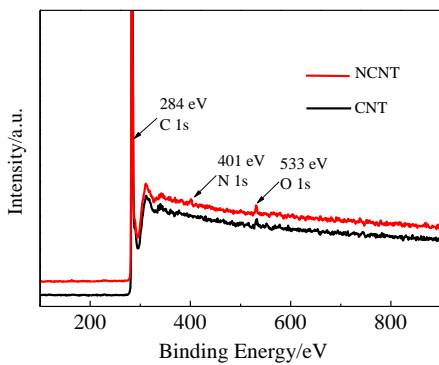


图3 掺氮前后 CNT 与 NCNT 的 XPS 全谱

Fig.3 XPS spectra of CNT before and after nitrogen doping

2.2 电化学性能分析

2.2.1 循环伏安特性

图 4 为复合材料电极的 CV 曲线 (扫描速度为 0.0001 V/s, 扫描电位为 1~3 V)。由图可见, 电极反应是多步进行的, 反向扫描进程中, 在 2.3 与 2.0 V 处均存在 2 个还原峰, 2.3 V 处的还原峰对应的是 S_8 向 S_n^{2-} ($4 \leq n \leq 8$, 下同) 的还原, 2.0 V 处对应的是 S_4^{2-} 向 S^{2-} 的进一步还原。在正向扫描进程中, 2.5 V 处均出现了氧化峰, 该氧化峰对应着电极反应向生成单质 S 的方向进行。第 2 次扫描之后, 复合材料的 2 个还原峰的位置稍微向高电位偏移, 而氧化峰的位置稍微向低电位偏移。通过比较 a、b、c 曲线信息还可以发现, 第 2 次循环后, b、c 中电极的第 2 次 CV 曲线几乎与第 1 次 CV 曲线相重叠, 这表明 b、c 电极均可以较好的保持容量, 避免了穿梭效应对电极的影响^[18]。

2.2.2 首次放电性能

图 5 是不同复合材料在 500 mA g⁻¹ 电流密度下的首次放电性能。图中放电曲线中各有 2 个放电平台, 且

放电平台电压与循环伏安曲线中的 2 个还原峰位置一样。这正是 Li-S 电池具有的 2 个典型放电平台, 高电

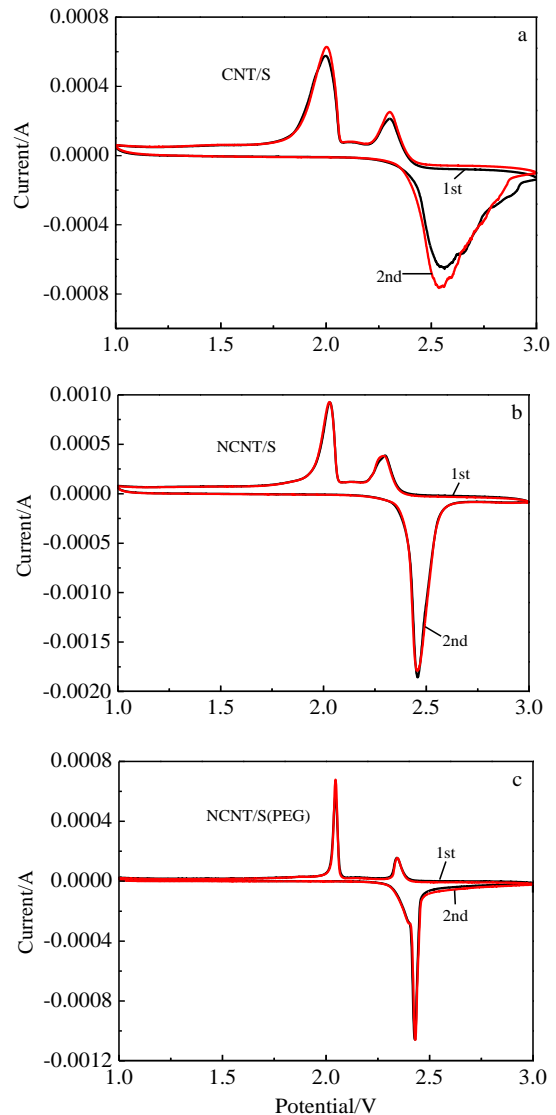


图4 复合材料的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of composite materials: (a) CNT/S, (b) NCNT/S, and (c) NCNT/S(PEG)

压平台的电压在 2.32 V 左右, 对应着 S_8 向 S_n^{2-} 的还原, 低电压平台的电压在 2.08 V 左右, 对应着 S_4^{2-} 向 S^{2-} 的进一步还原。CNT/S 电极首次放电比容量为 581 mAh g^{-1} , 掺氮后电极首次放电比容量提高至 882.5 mAh g^{-1} 。可见, 氮掺杂改善了 CNT 在实际应用中难分散的缺点, 使电极在电解液环境下得到完好浸润, 从而使其的放电性能得到提高^[19,20]。而经 PEG 包覆后, 首次放电比容量提升至 $1109.7 \text{ mAh g}^{-1}$, 这是因为 PEG 包覆层对多硫化物的限制, 阻止了过多的多硫化物 S_n^{2-} 向电解液的溶解, 使 S_n^{2-} 在电极反应中得到有效利用, 从而使放电性能得到进一步提升^[21,22]。

由图还可看出, 掺氮后电极的放电电压平台较掺氮前有所提高, 这与 CNT 中的氮掺杂原子本身还具有氧还原催化活性有关, 更有利于电极反应充分进行, 从而使放电电压平台得到提升^[23,24]。经 PEG 包覆后, 由于 PEG 包覆层限制了 S_n^{2-} 向电解液的溶解, 使放电电压平台得到进一步提高且在一定程度上延长了放电电压平台。

2.2.3 循环性能

图 6 是不同复合材料电极在 500 mA g^{-1} 电流密度下的循环性能, 在 500 mA g^{-1} 电流密度下, 不同电极经 90 次循环后放电比容量分别为 498.3, 789.5, 995.2 mAh g^{-1} , 由图可知, 掺氮后电极的放电比容量得到提高, 这主要是因为 N 原子以“graphitic N”的形式掺进 CNT 的网状结构时提高了复合材料的流动性及电导率, 使得 S 可以充分地参与到电极反应中, 进而显著提高了电极的循环性能。测试结果显示, 经 PEG 包覆后的电极较未包覆电极的循环性能更佳, 循环过程中库仑效率始终保持在 96% 以上, 主要是由于 PEG 包覆层使电极反应可以很好的在一定空间内充分进行, 限制了

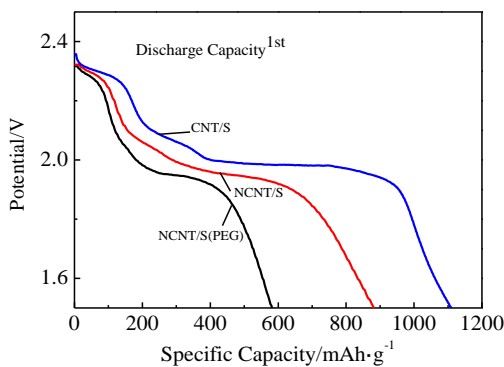


图 5 不同复合材料电极在 500 mA g^{-1} 电流密度下的首次放电

曲线

Fig.5 The first electrode discharge curves of different composite materials at 500 mA g^{-1} current density

电极反应中 S_n^{2-} 的流失, 因此氮的引入以及经 PEG 包覆均使 Li-S 电池在大电流密度下放电时的循环性能得到改善。

2.2.4 倍率性能

复合材料的倍率性能如图 7 所示。不同电极均在电流密度从 500 mA g^{-1} 增加至 1000 mA g^{-1} 再回至 500 mA g^{-1} 的条件下测试。可见, 在 500 mA g^{-1} 的电流密度下, 掺氮后电极的放电容量明显高于掺氮前, 经 PEG 包覆后, 电极的放电容量又得到进一步提升, 但 PEG 在包覆的同时, 也使活性物质在正极材料中的比重降低, 从而使前 10 次循环过程中的容量呈现衰减趋势。而当放电电流密度增加至 1000 mA g^{-1} 时, 掺氮后电极仍表现出了较高的比容量, 经 PEG 包覆后容量趋于稳定, 这归因于 PEG 包覆层在一定程度上限制了电极反应场所, 使活性材料的利用率大大提高, 即使在大电流密度下放电, 电极的放电性能仍表现出较好的稳定性。当电流密度恢复到 500 mA g^{-1} 时, 复合材料电极的放电容量均有所提高, 而经 PEG 包覆后的电极性能最佳, 其放电容量迅速恢复到 1005 mAh g^{-1} , 这归因于氮掺杂与经 PEG 包覆后的双重作用, 使 Li-S 电池表现出良好的倍率性能。

2.2.5 交流阻抗测试

经 PEG 包覆后的掺氮硫基复合材料具有极佳的放电比容量、循环性能及倍率性能, 这与其电极的特性有很大关系。图 8 给出了不同复合材料电极的交流阻抗曲线, 图 9 给出了其低频区 Z' 关于 $\omega^{-0.5}$ 的曲线。图 8 中曲线在横轴上的截距代表着电极的内部阻抗 (R_1), 高频区的半圆对应着离子转移阻抗 (R_2), 低频区倾斜的直线反映的是 Li^+ 在电解液中的扩散阻抗 (Z_w)。用交流阻抗法测锂离子扩散系数 (D) 的公式如下式:

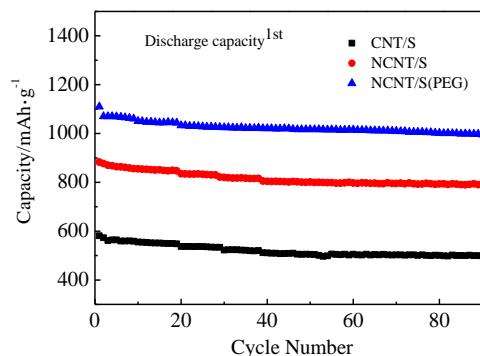


图6 复合材料电极在 500 mA g⁻¹ 电流密度下的循环性能

Fig.6 Electrode circulation performance of the composite material at 500 mA g⁻¹ current density

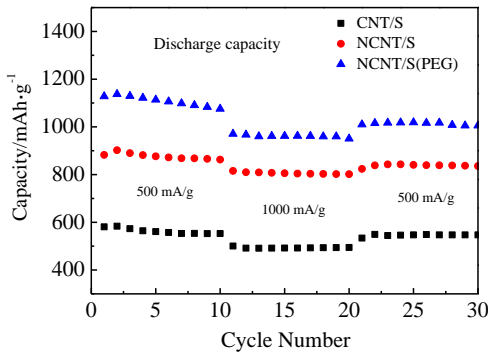


图7 复合材料的倍率性能

Fig.7 Rate performance of the composite material

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{n^2 AF^2 \sigma_w C} \right)^2 \quad (1)$$

式中, D 为 Li^+ 在电极中的扩散系数, n 为参与电极反应所转移的电子数 (n 取 1), R 为气体常数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 为热力学温度 (301.5 K), A 为浸在电解液中的电极面积, F 为法拉第常量 ($96\,500 \text{ C mol}^{-1}$), C 为 Li^+ 在材料中的摩尔浓度 (1 个 Li_2S 晶胞中存在 6 个 Li^+ 和 3 个 S^{2-} , 阿伏伽德罗常数 N_A 取 6.02×10^{23}), σ_w 为 Z_w 的扩散系数, 将频率范围控制在 $0.01 \sim 0.1 \text{ Hz}$, 对 $Z' \cdot W^{0.5}$ 做线性拟合 (Z' 取 Z_w 的实部, W 为角频率), 得到 3 组电极的 σ_w 以及由等效电路图所得的拟合值, 均列于表 1 中。

由表 1 中数据可以看出, NCNT/S 电极的 R_2 与 Z_w 均明显小于 CNT/S 电极, R_2 的降低源于氮掺杂原子不仅使 CNT 局部电荷的密度发生了改变, 而且还增强了 CNT 的电子传递性, 导致电荷传递阻抗的降低^[25], Z_w

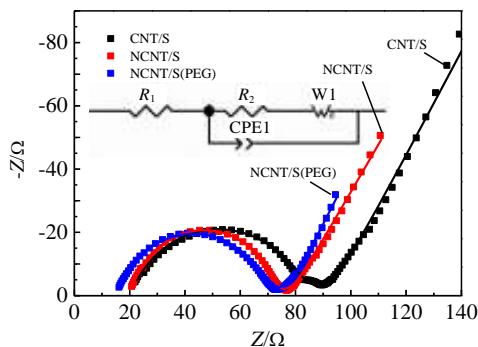


图8 复合材料电极的交流阻抗曲线, 插图为等效电路

Fig.8 Electrode AC impedance curves of the composite material with the equivalent circuit in the inset

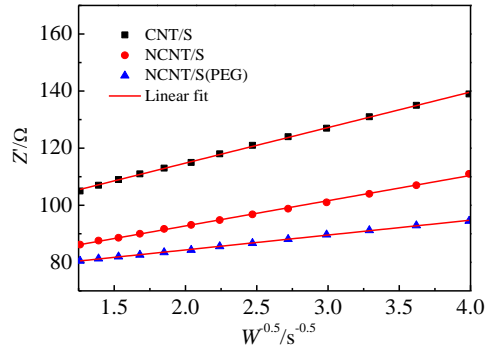


图9 复合材料电极的低频区 Z' 与 W^{0.5} 的关系

Fig.9 Relationship of composite material between Z' and $W^{0.5}$ at low frequency

表 1 电极的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the electrode

Sample	CNT/S	NCNT/S	NCNT/S(PEG)
R_1/Ω	20.08	20.05	15.13
R_2/Ω	62.64	53.09	55.08
Z_w/Ω	32.63	15.89	21.76
$\text{CPE-T}/\times 10^{-5} \text{ F}$	1.0733	0.51126	1.018
$\sigma_w/\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$	12.45035	8.83838	5.20751
$D/\times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	0.5	1.0	3.5

的降低表明氮的引入减小了 Li^+ 在电解液中扩散传递的阻力, 而经 PEG 包覆后, 由于 PEG 本身的导电性能不好, 所以在一定程度上使 R_2 与 Z_w 的阻值均有所增加, 但由表 1 反应的信息可知其整体的阻抗变化不是太大, 这归因于 PEG 包覆层为电极反应的进行提供了指定的反应空间, 经掺氮之后加快了电极反应中的离子转移速度, 更便于 S_8 向 S_n^{2-} 的还原, 这与 PEG 自身的导电性能差相补充, 从而提高了活性材料的利用率。而表 1 中的扩散系数表明: 大电流密度条件下, 经 PEG 包覆后电极的放电能力最佳, 而 NCNT/S 电极的放电能力也优于 CNT/S 电极, 这正与图 7 中所示复合材料的倍率性能相吻合。

3 结论

1) 使用 $\text{CH}_3\text{N}_3\text{S}$ 作为氮源, 通过高温退火的方法

实现了对碳纳米管的氮掺杂, 用 PEG 对 NCNT/S 进行包覆, 获得 NCNT/S (PEG)。

2) 在电流密度为 500 mA g^{-1} 时, 掺氮后的复合电极首次放电比容量提高至 882.5 mAh g^{-1} , 明显高于 CNT/S 电极的放电比容量, 而经 PEG 包覆后的电极首次放电比容量提升至 $1109.7 \text{ mAh g}^{-1}$, 使放电比容量得到进一步提升。

3) 经 90 次循环后 NCNT/S (PEG) 电极的放电比容量保持在 995.2 mAh g^{-1} , 循环过程中库伦效率始终保持在 96% 以上。

4) 以上均充分表明氮掺杂以及 PEG 包覆在整体上均提高了复合材料电极的放电比容量、循环性能和倍率性能, 使 Li-S 电池的电化学性能得到显著改善。

参考文献 References

- [1] Jayaprakash N, Shen J, Moganty S S *et al.* *Angew Chem*[J], 2011, 123(26): 6026
- [2] Wang C, Chen J J, Shi Y N *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(23): 7010
- [3] Ji X L, Evers S, Nazar L F. *Nat Commun*[J], 2011, 2: 325
- [4] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. *Nat Mater*[J], 2009, 8: 500
- [5] Xiao L F, Cao Y L, Liu J. *Adv Mater*[J], 2012, 24 (9): 1176
- [6] Ji X L, Nazar L F. *J Mater Chem*[J], 2010, 20: 9821
- [7] He X M, Ren J G, Wang L *et al.* *J Power Sources*[J], 2009, 190: 154
- [8] Zheng Wei(郑伟), Hu Xinguo(胡信国), Zhang Cuifen(张翠芬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1223
- [9] Wang W K, Wang A B, Cao G P *et al.* *Acta Phys Chim Sin*[J], 2004, 20(12): 1440
- [10] Elazari R, Salitra G, Garsuch A *et al.* *Adv Mater*[J], 2011, 23(47): 5641
- [11] Rao M M, Li W S, Cairns E. *J Electrochem Commun*[J], 2012, 17: 1
- [12] Yuan L X, Yuan H P, Chen L Q *et al.* *J Power Sources*[J], 2009, 189(2): 1141
- [13] Dörfler S, Hagen M, Althues H *et al.* *J Chem Commun*[J], 2012, 48: 4097
- [14] Wu Feng, Wu Shengxian, Chen Renjie. *New Carbon Mater*[J], 2010, 25(6): 421
- [15] Zhuo Hualan, Yuan Zhongzhi, Liu Jincheng. *Chinese J Power Sources*[J], 2010, 34(12): 1242
- [16] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y *et al.* *Nano Lett*[J], 2009, 9: 1752
- [17] Sheng Z H, Shao L, Chen J J *et al.* *ACS Nano*[J], 2011, 5: 4350
- [18] Zu C X, Manthiram A. *Adv Funct Mater*[J], 2013, 3: 1008
- [19] Hou P X, Orikasa H, Yamazaki T *et al.* *Chem Mater*[J], 2005, 17: 5187
- [20] Yang Y, Li X, Jiang J *et al.* *ACS Nano*[J], 2010, 4: 5755
- [21] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. *Nat Mater*[J], 2009, 8: 500
- [22] Yuan L, Yuan H, Qiu X *et al.* *J Power Sources*[J], 2009, 189: 127
- [23] Gong K, Du F, Xia I *et al.* *Science*[J], 2009, 323: 760
- [24] Yang S, Zhao G L, Khosravi E. *J Phys Chem*[J], 2010, 114: 3371
- [25] Li L X, Liu Y C, Geng X *et al.* *Acta Phys Chim Sin*[J], 2011, 27(2): 444

Effect of N-doping and PEG-coating on the Lithium Storage Performance of CNT/S Materials

Wang Hongzhe, Xiao Jianrong, Zhao Hang
(Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The N-doped carbon nanotube was prepared by high-temperature annealing, using the thiosemicarbazide as a nitrogen source. Then, the nitrogen-doped composites (NCNT/S) were coated outside by PEG. The structure and morphology of NCNT/S were detected by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscope (SEM). The results show that the nitrogen atoms are effectively doped in carbon nanotubes by the high-temperature annealing method, and the carbon nanotube also maintains the intrinsic morphology and structure. Electrochemical test results indicate that the conductive properties of composite materials are enhanced by N-doping. The initial discharge capacity reaches 882.5 mAh g^{-1} , and it keeps at 89.46% after 90 cycles. It is further enhanced by PEG-coating, and the initial discharge capacity increases to $1109.7 \text{ mAh g}^{-1}$, and the discharge capacity retention ratio is 995.2 mAh g^{-1} after 90 cycles. The N-doping and PEG-coating can significantly improve the electrochemical properties of the CNT/S composite materials.

Key words: lithium-sulfur battery; $\text{CH}_3\text{N}_3\text{S}_2$; N-doping; PEG-coating; electrochemical properties

Corresponding author: Xiao Jianrong, Ph. D., Professor, College of Science, Guilin University of Technology, Guilin 541006, P. R. China,
Tel: 0086-773-5891235, E-mail: xjr@glut.edu.cn