

面向创新能力培养的新工科物理化学综合实验教学改革

——以“TiO₂/碳纳米管复合材料制备及锂硫电池电化学性能综合探究实验”为例

占 亮, 宁小媚*

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

收稿日期: 2026年8月9日; 录用日期: 2026年9月10日; 发布日期: 2026年9月17日

摘 要

为开阔学生视野, 促进“科教融合”, 实现应用型人才培养, 基于前沿锂硫电池研究设计并实施了一个综合探索实验 - 制备TiO₂/碳纳米管(CNT)复合材料, 研究其作为改性隔膜在锂硫电池中的性能。学生通过该实验了解储能电池研究前沿, 开阔眼界, 培养科研兴趣, 掌握纳米复合材料的制备、表征、电化学性能测试等基本实验技能, 增强科研实践能力, 培养创新能力。

关键词

二氧化钛, 碳纳米管, 锂硫电池, 隔膜修饰

Teaching Reform of Comprehensive Physical-Chemistry Experiments for Emerging Engineering Oriented to the Cultivation of Innovative Competence

—A Case Study of “Comprehensive Inquiry Experiment on Preparation of TiO₂-CNT Composites and Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Batteries”

Liang Zhan, Xiaomei Ning*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

*通讯作者。

文章引用: 占亮, 宁小媚. 面向创新能力培养的新工科物理化学综合实验教学改革[J]. 教育进展, 2026, 16(9): 1199-1205. DOI: 10.12677/ae.2026.1692012

Abstract

To broaden students' horizons, promote the integration of science and education and cultivate application-oriented talents, a comprehensive exploratory experiment was designed and carried out on the basis of cutting-edge lithium-sulfur battery research: the preparation of TiO_2 -carbon nanotube (CNT) composites and the study of their performance as modified separators in lithium-sulfur batteries. Through this experiment, students can understand the frontier of energy storage battery research, broaden their vision, cultivate interest in scientific research, master basic experimental skills including the preparation, characterization and electrochemical performance testing of nano-composites, enhance their scientific research and practical ability, and develop innovative competence.

Keywords

Titanium Dioxide, Carbon Nanotube, Lithium-Sulfur Batteries, Modified Separator

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

“碳中和”背景下, 储能电池作为承载清洁能源日常使用的关键部件, 已成为我国能源体系中不可或缺的部分。商业化的锂离子电池受限于其理论能量密度, 已不能很好的满足电子器件不断增长的续航能力需求。锂硫电池因其能量密度高($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)、原材料便宜、环保等优点成为极具潜力的新型二次电池[1] [2]。然而, 锂硫电池的商业化应用受到其自身特性所限制, 如放电过程中长链多硫化锂(Li_2S_n , $n = 4\sim 8$)溶解扩散引起的“穿梭效应”致使活性物质损失, 电池寿命的衰减、较低的库伦效率[3]。

因此, 笔者通过简单的溶液法制备了 TiO_2 -碳纳米管复合材料(CNT)复合材料, 并通过真空抽滤制备出 TiO_2 -CNT 修饰聚丙烯(PP)隔膜作为锂硫电池功能性隔膜的综合实验。 TiO_2 -CNT 修饰隔膜降低了电池中电荷转移电阻, 缓解长链多硫化锂的穿梭效应。本实验操作简单、内容新颖, 不仅能强化学生的基本实验操作技能, 还能培养学生在实验设计与实施、数据处理及结果分析等科学研究方面基本素养, 建立了理论学习与专业技术实践的有效结合, 将创新性研究成果应用于实验教学, 使学生的创新性思维及实践能力得到有效提升, 满足社会 and 经济发展对专业人才的需求。

2. 实验目的

- (1) 了解锂硫电池的特点及其工作原理;
- (2) 学习电池材料制备方法、表征手段和电池组装技术;
- (3) 探究隔膜修饰对锂硫电池性能影响;
- (4) 掌握各表征和电池测试数据分析处理方法。

3. 实验原理

针对锂硫电池的“穿梭效应”, 设计并制备复合修饰隔膜被认为是一种有效的方法, 通过引入涂层

能够有效吸附多硫化锂, 抑制其穿梭, 同时超薄的涂层对电池能量密度影响较小[4][5]。TiO₂作为一种极性金属氧化物, 对多硫化锂具有较强的化学吸附性能, 能够有效的改善“穿梭效应”[6][7]。CNT作为一种纳米级别碳材料, 具有优异的导电性, 其较长的纳米管结构能够充当高效的导电网络, 促进电子的快速转移。此外, 从钛盐高温煅烧得到 TiO₂ 过程中, TiO₂ 颗粒易团聚, 加入氮化碳模板有利于牢定 TiO₂ 颗粒并增加其分散性。因此本实验利用氮化碳作为模板, 合成出 TiO₂-CNT 复合材料并用于锂硫电池。

4. 实验仪器和试剂

试剂: 四氯化钛(TiCl₄, AR, 阿拉丁), 无水乙醇(CH₃CH₂OH, AR, 大茂), 尿素(CH₄N₂O, AR, 光华)、碳纳米管, 去离子水。

仪器: 双向恒温磁力搅拌器(MS-H280-Pro, 北京大龙), 分析天平(FA2004B, 上海天美), 高速离心机(HC-3518, 安徽中科中佳), 真空干燥箱(DZF-6090, 上海一恒), 管式炉(SK-G06123K, 天津中环), 超声波清洗器(KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司), X-射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, 德国布鲁克), X 射线光电子能谱分析(XPS, ESCALAB 250Xi, 赛默飞), 扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7610F, 日本电子), 透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, 200kV, 日本电子), 手套箱(Super 1220/750/900, 上海米开罗那有限公司), 充放电测试系统(CT2001A, 武汉市蓝电电子股份有限公司), 电化学工作站(Zennium pro, 德国 Zahner)。

5. 实验步骤

5.1. Ti-C₃N₄ 前驱体的制备

将一定量尿素置于马弗炉中 550℃处理 5 h, 得到淡黄色氮化碳(C₃N₄)固体粉末。取 50 mL 无水乙醇置于烧杯中, 移取 4 mL TiCl₄ 液体, 混合均匀后便可得到 TiCl₄ 溶液。称取 25 mg C₃N₄ 粉末, 然后置于 30 mL 无水乙醇中, 超声和搅拌各 15 min 后, 边搅拌边向其逐滴加入上述 TiCl₄ 溶液, 继续超声和搅拌, 最后移至干燥箱中 80℃干燥, 便可得到 Ti-C₃N₄ 淡黄色固体粉末。

5.2. TiO₂-CNT 的制备

称量 25 mg CNT, 置于盛有 30 mL 无水乙醇的烧杯中, 超声处理 30 min, 然后在磁力搅拌下, 加入 25 mg 已制备的 Ti-C₃N₄ 粉末, 继续超声处理 30 min, 然后 80℃干燥, 所得固体研磨成粉末后置于管式炉中 Ar 气氛下 800℃煅烧得到 TiO₂-CNT 产品。在管式炉煅烧操作过程中, 严格遵循操作规范, 全程穿戴长袖实验服、护目镜、耐高温隔热手套, 禁止穿短袖、短裤进行操作。详细注意事项如下:

1) 设备检查: 检查石英管有无裂纹破损; 检查法兰密封圈完好; 对气路做气密性检漏; 确认温控、超温断电保护功能正常。

2) 样品与气路准备: 样品平铺于刚玉舟, 不宜装填过厚; 碳纳米管复合材料煅烧前, 通入惰性气体充分吹扫炉管, 排尽管道内空气; 尾气出口置于通风橱内, 远离火源可燃物。

3) 环境: 管式炉周边清除纸张、塑料等易燃物, 保证设备散热空间。

4) 煅烧运行过程防护。

设置合理升温速率, 严禁急速升温, 规避石英管热冲击; 开启超温保护, 设置温度上限。煅烧全程维持稳定惰性气体流量, 保持管内微正压, 防止空气倒灌进入高温炉管; 高温状态严禁打开法兰、拆卸炉管。设备运行期间禁止触碰炉壳, 设置高温警示, 不要遮盖炉体散热部位; 实时观察有无异响、冒烟、漏气等异常。煅烧结束后关闭加热电源, 自然降温, 禁止对石英管吹风、淋水强制冷却。

待炉管温度降至 100℃以下, 再关闭保护气, 拆卸法兰取样。严禁高温开管, 避免空气进入引燃碳纳

米管样品。取样佩戴耐高温手套, 取出的刚玉舟放置于隔热耐火板上, 不得直接放置塑料、木质台面。

5.3. TiO_2 -CNT/PP 改性隔膜的准备

取 4 mg TiO_2 -CNT 样品置于 30 mL 无水乙醇中, 超声处理 30 min, 随后在商业化聚丙烯(PP)隔膜上进行抽滤, 所得改性隔膜在 80℃ 真空干燥箱干燥, 最后进行切片得到直径为 17 mm 的 TiO_2 -CNT/PP 改性隔膜。

5.4. 电化学性能测试

本实验测试使用 2025 型号扣式电池, 锂片为负极, 正极为科琴黑(KB)/硫复合材料。正极材料制备过程为将单质硫与 KB (质量比 3:1)混合研磨 30 min, 在氩气氛下 155℃ 热处理 12 h, 得到 KB/S 复合材料。KB/S 复合材料和乙炔黑, 水性粘结剂 LA133 按质量比 8:1:1 混合, 加入溶剂调成浆料并磁力搅拌 12 h, 然后涂覆在 Al 箔上, 80℃ 烘干并切片后得到 KB/S 正极。 TiO_2 -CNT/PP 材料作为改性隔膜, 含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 0.2% LiNO_3 的 DOL (1,3-二氧戊环):DME (乙二醇二甲醚) (体积比 1:1)溶液作为电解液。在电压区间 1.7~2.8 V 下, 采用循环伏安(CV)测试和恒电流充放电测试对所得的样品的电化学性能进行研究。CV 测试的扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。恒流充放电测试的电流密度以活性物质质量以及充放电倍率($1 \text{ C} = 1675 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)计算。锂片和电解液在手套箱中按操作规范取用, 所有组装纽扣电池待测试完统一交付专业回收公司处理。

6. 结果与讨论

图 1(a)为 TiO_2 -CNT 复合材料的 XRD 图。从图可以看出, 所合成的物质特征峰与 TiO_2 的标准 PDF 卡片相对应, 但所合成 TiO_2 有金红石型和锐钛型两种晶型, 衍射角度为 25.3° , 37.8° , 48.1° 对应的是锐钛型 TiO_2 (JPCDS#83-2243), 衍射角度为 27.4° , 36° , 41.2° , 54.3° 对应的是金红石型 TiO_2 (JPCDS#71-0650)。此外, 在 24° 附近存在一个较宽的碳峰, 证实复合材料中碳材料的存在。

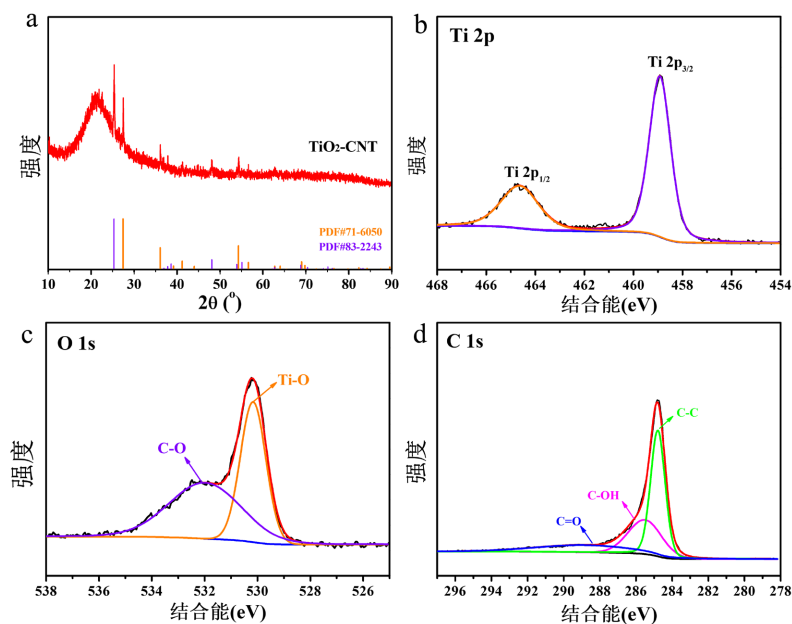


Figure 1. (a) XRD pattern of the TiO_2 -CNT composite; XPS spectra of the TiO_2 -CNT composite: (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) C 1s

图 1. (a) TiO_2 -CNT 复合材料的 XRD 图; TiO_2 -CNT 复合材料的 XPS 图: (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) C 1s

图 1(b)~(d)为 TiO₂-CNT 复合材料的 XPS 图。Ti 2p 谱图(图 1(b))主要可以有两个特征峰, 分别对应 TiO₂ 中 Ti 2p_{1/2} (464.7 eV)和 2p_{3/2} (458.9 eV)特征峰。图 1(c)中 O 1s 谱图在结合能为 532.0、530.2 分别对应的是 C-O 和 Ti-O 特征峰。图 1(d)中的 C 1s 曲线在结合能为 288.9、285.5 和 284.8 eV 处有三个峰, 分别对应于 C=O、C-OH 和 C-C。XPS 结果进一步证实复合材料中 TiO₂ 和碳纳米管的存在。

图 2 为 TiO₂-CNT 复合材料及其改性隔膜的 SEM 和 TEM 图。从图 2(a)可以看到完整的碳纳米管结构, 其表面无明显的 TiO₂ 大颗粒存在。从图 2(b)和图 2(c)对比可知, 经过修饰后的隔膜表面被 TiO₂-CNT 复合材料完全覆盖, 致密结构能够保证多硫化锂在穿梭过程中能与 TiO₂-CNT 复合材料充分接触, 有效抑制“穿梭效应”。从 TEM (图 2(d))中可以看到, 碳纳米管表面附着一些直径几十纳米 TiO₂ 小颗粒, 存在少量 200 nm 左右 TiO₂ 颗粒。图 2(e)中 HRTEM 看到明显的晶格条纹, 其晶格间距 0.33 nm 和 0.36 nm 分别对应于金红石型 TiO₂ 的(110)晶面和锐钛矿型 TiO₂ 的(101)晶面。从 mapping 图(图 2(f)~(i))可以看出 TiO₂ 整体分布较为均匀。

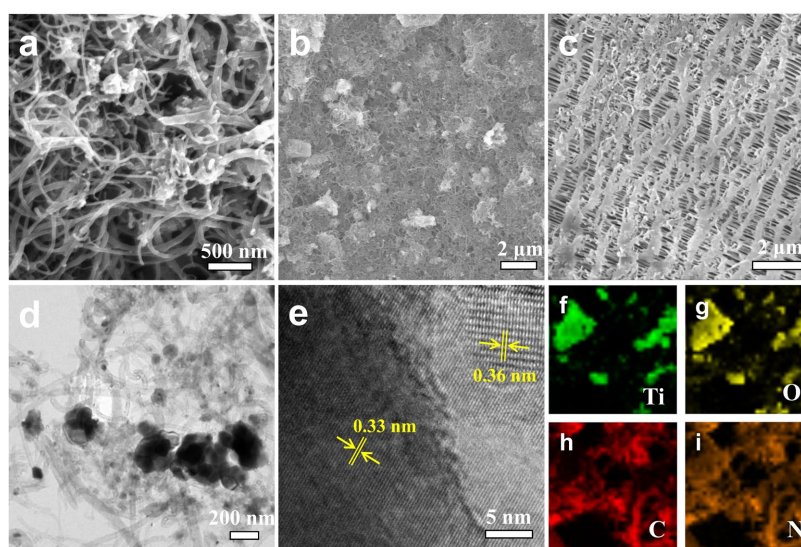


Figure 2. (a) SEM images of the TiO₂-CNT composite; (b, c) SEM images of the TiO₂-CNT-modified separator and blank separator; (d, e) TEM images of the TiO₂-CNT composite; (f)~(i) Elemental mapping images of the TiO₂-CNT composite

图 2. (a) TiO₂-CNT 复合材料的 SEM 图; (b) TiO₂-CNT 改性隔膜和(c) 空白隔膜的 SEM 图; (d, e) TiO₂-CNT 复合材料的 TEM 图; (f)~(i) TiO₂-CNT 复合材料的 mapping 图

为研究隔膜修饰层对电池性能影响, 对装配商业聚丙烯隔膜(PP)隔膜和 TiO₂-CNT 修饰隔膜(TiO₂-CNT/PP)电池进行电化学性能测试。图 3(a)中的循环伏安测试结果显示在 2.32 V 和 2.05 V 存在两个还原峰, 分别对应于 S₈ 到可溶性 Li₂S_x (x=4~8)和 Li₂S_x (x=4~8)到不溶性 Li₂S/Li₂S₂ 的还原过程。在氧化过程中, 在 2.33 V 和 2.41 V 存在两个氧化峰, 分别对应不溶性 Li₂S/Li₂S₂ 到可溶性 Li₂S_x (x=4~8)和 Li₂S_x (x=4~8)到 S₈ 的氧化过程。对比可知, TiO₂-CNT/PP 修饰隔膜和 PP 隔膜所装电池的氧化还原峰位置基本一致, 说明其隔膜修饰对其氧化还原过程基无影响。

图 3 装配不同隔膜电池的(a) 循环伏安曲线; (b) 装配 TiO₂-CNT/PP 改性隔膜电池在 0.1 C 下的充放电曲线; (c) 0.5 C 下循环性能图; (d) 倍率性能图。

对 TiO₂-CNT/PP 修饰隔膜电池在 0.1 C 下进行首 3 次充放电测试, 其充放电曲线如图 3(b)所示。其首次放电和充电比容量分别为 1387 mAh·g⁻¹ 和 1255 mAh·g⁻¹, 效率为 90.5%。其充电和放电平台与 CV 基本保持一致。在第二和第三次充放电过程中, 其放电比容量分别为 1200 mAh·g⁻¹ 和 1160 mAh·g⁻¹, 容量

较为接近且充放电平台一致, 说明充放电过程可逆性高。

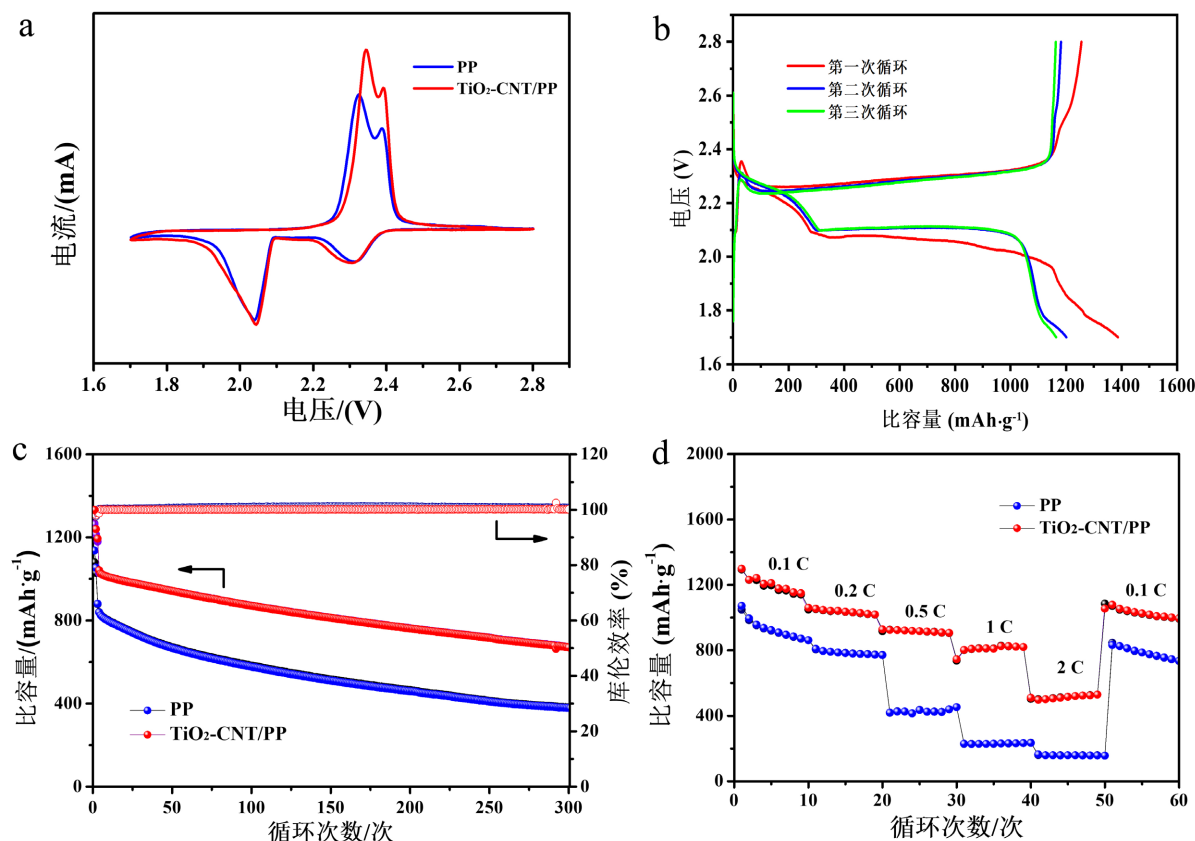


Figure 3. (a) Cyclic voltammetry curves of batteries assembled with different separators; (b) Galvanostatic charge-discharge curves of the battery with $\text{TiO}_2\text{-CNT/PP}$ modified separator at 0.1 C; (c) Cycling performance at 0.5 C; (d) Rate performance

图 3. 装配不同隔膜电池的(a) 循环伏安曲线; (b) 装配 $\text{TiO}_2\text{-CNT/PP}$ 改性隔膜电池在 0.1 C 下的充放电曲线; (c) 0.5 C 下循环性能图; (d) 倍率性能图

对 $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 修饰前后隔膜进行 0.5 C 下循环性能测试, 结果如图 3(c)所示。在 0.1 C 电流密度下活化三个循环, 装配 PP 隔膜电池在 0.5 C 下首次放电比容量为 $880 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 300 次循环之后比容量为 $380 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率 43%。与之相比, $\text{TiO}_2\text{-CNT/PP}$ 修饰隔膜电池在 0.5 C 下首次放电比容量为 $1027 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 300 次循环之后比容量仍有 $670 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率 65%。由此可知, $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 修饰隔膜后有效抑制了“穿梭效应”, 提高了多硫化锂的利用率, 改善了电池循环性能。

随后对装配不同隔膜电池进行倍率性能测试, 结果如图 3(d)所示。 $\text{TiO}_2\text{-CNT/PP}$ 修饰隔膜在 0.1-2C 下比容量分别为 1200, 1036, 916, 810 和 $515 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 倍率回到 0.1 C 时比容量回到 $1026 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。装配 PP 隔膜电池在相同倍率下比容量分别为 920, 783, 435, 228 和 $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于装配有 $\text{TiO}_2\text{-CNT/PP}$ 改性隔膜的电池。倍率性能差距主要在于 $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 复合材料修饰后有效改善电池中电子和离子传导, 提高多硫化锂利用率。

7. 教学效果与反思

结合以往几届学生的实验效果, 教学效果主要有以下几点:

(1) 二次储能电池是目前电动汽车核心产业之一, 通过整体的实验背景调研, 对目前储能电池研究有

较深认识, 锻炼学生自主学习能力。通过材料制备及电化学性能的测试实验, 学生可以加深对储能电池的理解。

(2) 实验步骤较为繁琐, 需要组员之间良好配合, 培养了学生的细心、谨慎的科研素养和团队协作能力。通过煅烧和电池装配等实验操作, 锻炼了学生的动手能力。

(3) 实验过程中用到多种表征和性能测试仪器, 学生通过学习各种仪器的原理以及数据处理分析, 培养良好的科研思维, 对以后从事此方面的工作或科研有很大帮助。

基于前几届实验过程所遇到的问题, 有以下几点改进:

(1) 实验过程中, 高温煅烧存在一定危险性, 需要教师时刻注意学生实验操作安全性。由于表征和性能测试周期性较长, 需要合理安排实验顺序, 控制实验周期。

(2) 实验完成后, 不仅需要指导学生规范书写实验报告, 更需要锻炼学生数据处理和分析能力。教师需要指导学生以小组 PPT 汇报等形式完成数据分析和实验经验交流。

8. 结语

本综合实验利用氮化碳作为金属离子载体, 通过简单的溶液法和后续煅烧成功制备了 TiO_2/CNT 复合材料, 结合 XRD、XPS、SEM、TEM 等手段对其进行物性表征, 探究其作为隔膜改性材料对锂硫电池性能的影响。实验结果显示 $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 进行隔膜改性后有效改善电池电化学性能。本实验操作简单, 与化学专业基础知识契合度高, 通过文献调研、材料制备与表征、电化学性能测试、数据处理和分析加深对基础知识理解, 锻炼学生实验操作能力, 培养学生科研探索热情和科研思维。

基金项目

2024 年度广东省本科高校教学质量与教学改革工程项目(粤教高函 2024-30 号); 岭南师范学院 2024 年校级教学质量与教学改革工程项目(岭师教务〔2024〕112 号); 岭南师范学院 2023 年校级教育教学改革项目(岭师教务〔2023〕93 号)。

参考文献

- [1] 徐雁波, 张强, 张姗姗, 等. 锂硫电池的研究现状及进展[J]. 电源技术, 2022, 46(3): 233-236.
- [2] Huang, L., Li, J., Liu, B., Li, Y., Shen, S., Deng, S., *et al.* (2020) Electrode Design for Lithium-Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1910375. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910375>
- [3] 刘鑫, 冯平丽, 侯文烁, 等. 锂硫电池中间层的研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(9): 4031-4045.
- [4] Chen, L., Yu, H., Li, W., Dirican, M., Liu, Y. and Zhang, X. (2020) Interlayer Design Based on Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries: A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 10709-10735. <https://doi.org/10.1039/d0ta03028g>
- [5] Li, C., Liu, R., Xiao, Y., Cao, F. and Zhang, H. (2021) Recent Progress of Separators in Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Storage Materials*, **40**, 439-460. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.034>
- [6] Gao, Z., Xue, Z., Miao, Y., Chen, B., Xu, J., Shi, H., *et al.* (2022) TiO_2 @Porous Carbon Nanotubes Modified Separator as Polysulfide Barrier for Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **906**, Article 164249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164249>
- [7] Zhang, H., Ono, L.K., Tong, G., Liu, Y. and Qi, Y. (2021) Long-Life Lithium-Sulfur Batteries with High Areal Capacity Based on Coaxial CNTs@TiN-TiO₂ Sponge. *Nature Communications*, **12**, Article No. 4738. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24976-y>