

电纺纳米纤维应用于锂硫电池的研究进展

张 鹏

(郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 随着科技的发展, 人们对储能设备提出了更高的要求, 传统的锂离子电池已经接近其容量峰值, 难以满足当今社会对其能量密度的要求。锂硫电池具有超高的理论能量密度 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 有望取代锂离子电池成为下一代高能量密度储能设备。然而, 锂硫电池中存在的键问题, 如中间产物多硫化锂的穿梭效应、含硫物种缓慢的反应动力学和硫正极在充放电过程中较大的体积变化等, 严重制约了锂硫电池的发展。电纺纳米纤维因其独特的纳米结构, 展现出了一些独有的性能, 有望在高硫负载量和低电解液等极端条件下解决这些问题。着重评述了电纺纳米纤维在锂硫电池正极、隔膜和夹层这 3 个方面的材料设计结构以及研究进展, 分析了材料性能、结构对锂硫电池性能的影响, 指出了电纺纳米纤维面向锂硫电池各部分的研究进展和发展方向。

关键词: 锂硫电池; 静电纺丝; 电纺纳米纤维; 正极材料; 隔膜; 夹层

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0600-09

Research Progress on Electrospun Nanofiber Materials for Lithium-Sulfur Battery

ZHANG Peng

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With the development of technology, higher demands are placed on the performance of energy storage devices. The traditional lithium ion batteries have approached its peak capacity, which are unable to meet the ever-increasing demands for its energy density. Lithium-sulfur batteries are endowed with an excellent theoretical energy density ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), which is promising to replace the traditional lithium ion batteries as the next generation energy storage devices with high energy density. However, the severe shuttle effect of the polysulfides, sluggish kinetics of sulfur species' redox reactions and the enormous volume change ($\sim 80\%$) of sulfur cathode over the charge-discharge cycles are main factors restricting the development of lithium-sulfur batteries. Due to the superior nanostructure, electrospun nanofiber materials commonly show some unique characteristics which can simultaneously resolve these problems even at the harsh conditions of high sulfur loading and lean electrolyte. This review introduces recent progress and structure design on electrospun nanofiber for the cathode, separator, and interlayer aspects in lithium-sulfur batteries. The impact of the material properties and structure on lithium-sulfur batteries performance are analyzed. The research and development directions of electrospun nanofibers for various parts of lithium-sulfur batteries are proposed.

Key words: lithium-sulfur batteries; electrospinning; electrospun nanofiber; cathode material; separator; interlayer

1 前 言

21 世纪以来, 随着全球环保意识的提升, 清洁、高

效、无污染的新能源动力汽车得到了迅速的发展, 这也对电池动力系统提出了更高的要求。传统的锂离子电池系统已经接近其理论能量密度的峰值 ($200 \sim 250 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 无法满足日益增长的电动汽车续航里程和能源存储的需求^[1]。开发超越传统锂离子电池插层机制的安全可靠的高能量密度电池系统成为目前研究者和社会关注的重点^[2-4]。锂硫电池中的硫正极和锂负极的理论容量分别为 1675 和 $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在此基础上, 锂硫电池能够提供高达 $2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的理论能量密度, 有望替代锂离子电池成为下一代商用高能量密度电池^[5-7]。然而, 锂硫

收稿日期: 2020-05-28 修回日期: 2020-07-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51972287); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51502269)

作者简介: 张 鹏, 男, 1987 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhangp@zzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005040

电池在实现真正的商业化应用之前,自身存在着一系列需要克服的难题^[8-10]。第一,硫单质以及其放电产物 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ 本身是电子和离子绝缘的,这会导致硫正极氧化还原反应的动力学缓慢^[11, 12]。第二,锂硫电池充放电过程中的中间态产物多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)容易溶解在有机电解液中引起“穿梭”效应,导致自放电、快速容量衰减、低库伦效率以及活性硫物种的损失^[13-16]。第三,锂硫电池在充放电过程中硫单质与硫化锂的转化会产生巨大的体积膨胀(约80%),使得硫正极结构遭到破坏进而导致较差的循环性能^[17]。如何在高活性物质负载条件下实现低电解液用量和高电极密度,从而提高电池整体的能量密度和循环寿命,是锂硫电池实现商业化应用的“卡脖子”问题^[18]。

近些年来,多种多样的纳米纤维作为一类有效的改性材料被应用到锂硫电池的正极^[19-21]、隔膜^[22, 23]以及夹层^[24]中。在众多纳米纤维的制备技术中,静电纺丝技术因为能够简单高效地生产多用途的连续纳米纤维材料而备受关注^[25, 26]。通过静电纺丝技术可以制备出大量的无机纳米纤维材料、耐高温纳米纤维材料和柔性纳米纤维材料。如图1所示,电纺纳米纤维材料拥有各种各样独特的纳米结构,应用于锂硫电池中展现出独特的性能^[27, 28]。

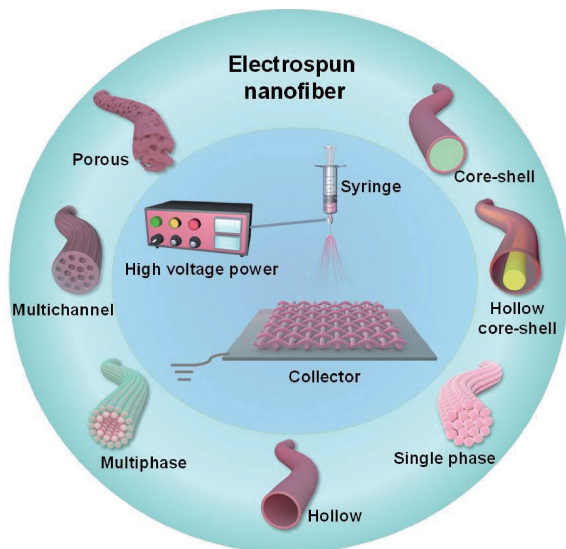


图1 静电纺丝仪及通过控制前驱体、纺丝参数、热处理气氛制备的各种结构的电纺纳米纤维

Fig.1 Electrospinning apparatus and diverse electrospun nanofiber structure obtained by controlling precursor, electrospinning parameters and calcination atmosphere

静电纺丝作为一种新颖的材料制备技术,第一次被用来制备纳米尺度的碳纤维是在1934年。从那以后,研究者们在这一领域做了大量的工作。近些年来,电纺纳

米纤维越来越多地被应用到先进的电化学储能设备(锂硫电池、超级电容器等)中。关于静电纺丝技术的研究工作呈现出一种螺旋上升的趋势,这从不断增长的关于静电纺丝的科学论文以及出版物中可以窥见。

静电纺丝仪一般包括注射器、高压电源和接收器3个部分(图1)。静电纺丝是利用静电力驱动聚合物溶液喷射,从而形成纳米纤维的过程。在静电场的作用下,注射器尖端的聚合物溶液液滴变成锥状,当静电力大于表面张力,带电的液流便被喷射出来。一个接地的对电极(金属板或者圆筒),即接收器,被安置在注射器对面,连续不断的纳米纤维便沉积在接收器上。电纺纳米纤维具有比表面积大、面积/体积比大等优点,可以提供大量的活性位点以及可控的孔结构,从而有效地缓冲锂硫电池循环过程中的体积膨胀和多硫化物在电解液中的扩散^[29]。因此,电纺纳米纤维在高性能储能系统的开发中存在巨大的潜力。电纺纳米纤维薄膜具有高孔隙率、高比表面积、可控孔径等特点,可以有效地抑制多硫化物的“穿梭”效应,增强电解质的润湿性,减少粘结剂的使用^[30, 31]。通过静电纺丝和碳化工艺可以轻松地制备出具有可控多孔结构、高导电率的纳米织物。基于以上特性,电纺纳米纤维可以应用于锂硫电池正极基底负载活性物质;构筑电池隔膜加强锂离子运输,阻隔多硫化锂;制备夹层薄膜反应器。

2 正极结构优化设计

对于硫正极来说,要使锂硫电池具有优异的电化学性能,含硫复合电极中纳米尺度的碳纤维(CNFs)必须满足如下要求:①在硫正极中形成高导电结构^[32, 33];②高孔隙体积,能够负载充足的活性物质^[34-37];③具有稳定的物理机械性能^[38, 39]。但是,往往很难找到一种材料能够同时满足以上要求^[40-42]。静电纺丝技术可以很简便地制备出拥有合适多孔结构和优良电导率的碳纳米纤维。电纺碳纳米纤维中的微孔与介孔可以为活性硫提供大量的反应位点,并且吸附可溶性多硫化物,从而抑制含硫物种在电化学反应中的“穿梭”效应。多孔碳纳米纤维具有优异的物理机械性能、稳定的结构和良好的导电性,能够显著增强锂离子和电子的运输^[43-46]。电纺纳米纤维的修饰主要通过以下手段的单一优化或者协同优化:掺杂^[47-49]、异质结或同质结^[17]、结构设计^[50, 51](多孔、中空、核壳、多通道)。基于此,作者课题组^[52]采用静电纺丝与化学气相沉积(CVD)相结合的方法,制备出碳纳米纤维基底上垂直生长石墨烯阵列的CNFs-VG三维高导电纳米复合材料,再通过简单的球磨技术将单质硫负载在CNFs-VG基底上,如图2a所示。高导电的石墨烯

网络能够为锂离子和电子的输运提供持续稳定的通道,且通过球磨的合金化效应原位掺杂的硫位点对含硫物种具有良好的亲和性,不仅能够减少活性硫物种的损失,还能够促进电化学循环中高活性硫的氧化还原反应,提高反应动力学性能(图 3a 和 3b)。以原位硫掺杂的石墨烯/硫复合材料作为正极组装的锂硫电池,表现出优异的倍率性能、良好的循环稳定性以及大质量硫负载下的高电池容量。在 0.5C 倍率下循环 300 圈后活性物质硫的比容量仍然大于 $666 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当电解液和硫的含量比为 $8 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 、硫负载量为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,在 0.2C 倍率下的面比容量大于 $5.2 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$;在硫负载量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电解液和硫的含量比为 $5 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 时仍然拥有高达 $13.1 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的可逆面比容量。虽然这种三维高导电基底网络的构建促进了锂硫电池性能较大的提升,但是弱极性杂原子掺杂的碳材料难以完全抑制高浓度多硫化锂在有机电解质中的扩散和向负极一侧的迁移。这会导致锂负极上沉积有害的硫化物钝化膜,造成活性硫物种的不可逆损失,以及锂硫电池循环寿命和库伦效率的降低。鉴于此,作者课题组^[53]在原有工作的基础上,在电纺碳纳米纤维的前驱体溶液中加入有机钛源(TBOT),采用一步法制备出 CNFs@TiC 复合纳米纤维薄膜,进一步结合化学气相沉积技术构筑了低缺陷的垂直高导电石墨烯阵列(图 2b)。在原位引入极性的过渡金属碳化物催化剂——碳化钛(TiC)构筑的 CNFs@TiC@Graphene 复合纳米纤维薄膜中,TiC 纳米粒子作为极性材料嵌入碳纤维材料的骨架中形成纳米层级的孔隙空间,赋予了复合材料对多硫化锂强化学吸附的特性,极大地抑制了多硫化物的“穿梭”效应(图 3c 和 3d)。TiC 作为电催化剂,在电池的电化学循环过程中,促进了中间产物多硫化锂向 Li_2S 的催化转化,并在纳米纤维基底上均匀沉积。将 CNFs@TiC@Graphene 复合纳米纤维薄膜作为正极集流体构建锂硫电池系统,该系统具有极佳的循环稳定性和高比容量。在硫负载量为 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下循环 100 圈后,该系统仍有高达 $6.81 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面比容量。更重要的是,以此组装的软包锂硫电池在硫的总量为 90 mg、面负载量为 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,放电容量高达 $46.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$,证明了其作为商业化锂硫电池正极材料的潜力。Kalra 等^[54]则是结合静电纺丝和与碳热还原法制备了 TiO/CNF 薄膜。钛的低价极性氧化物 TiO 被证明在锂硫电池的充放电循环过程中能够与中间态多硫化锂中的 S_x^{2-} 形成配位共价键 Ti—S 键,从而抑制多硫化锂的“穿梭”效应,显著提高锂硫电池的电化学性能。所制备的 TiO/CNF-S 正极在 0.1C、0.2C 和 0.5C 的倍率下展现出极高的初始放电容

量,分别为 1080, 975 和 $791 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Lee 等^[55]结合静电纺丝与 KOH 活化的方法制备出多孔-多通道的碳纳米纤维薄膜材料(图 2c),活化后的碳纳米纤维薄膜富集丰富的羟基官能团。其中介孔尺寸的中空通道有效提高了活性物质的利用率以及硫的负载量,有效地缓解了单质硫转变为硫化锂过程中的体积膨胀。羟基化的微孔则充当硫物种的反应位点和中间态多硫化锂的捕获位点。所制备的复合硫正极在硫负载量为 $2.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时具有较高的比容量(在 0.2C 和 5C 的倍率下初始容量分别为 1351 和 $847 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),在硫负载量为 $4.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时展现出稳定的可逆容量,高达 $1100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。郑时有课题组^[56]通过简单的静电纺丝技术合成了一种三明治结构的柔性 CNF/S-Cu/CNF 薄膜正极。其中 Cu 易被硫化形成 CuS_x ,进而提升了金属原子与多硫化物的相互作用,且 Cu 的高导电性加速了电子的转移。这种独特的功能化电极在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的可逆比容量高达 $1295 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环 300 圈后,容量保持率达 85%。从以上研究可以看出,导电电纺碳纳米纤维在一定程度上解决了活性含硫物种利用率低、多硫化锂“穿梭”效应等问题。然而,锂硫电池的问题还没有完全解决,随着电化学循环次数的增加,活性物质的损失则会越来越严重。

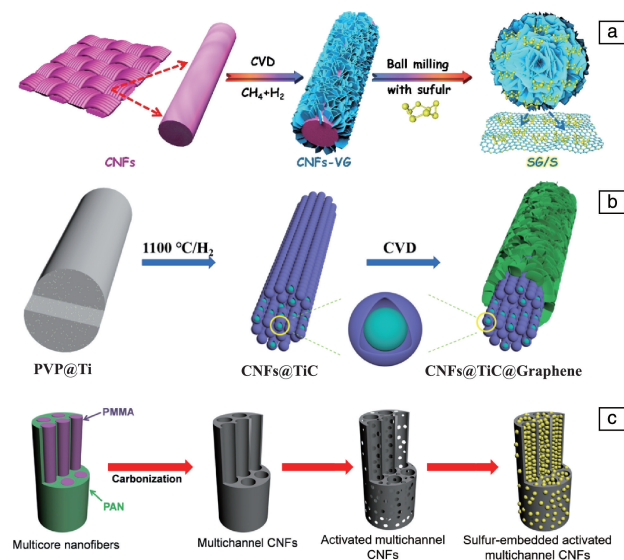


图 2 SG/S 复合材料(a)^[52]、多层级核壳结构 CNFs@TiC@Graphene(b)^[53]和多通道碳纳米纤维负载硫正极(c)^[55]的制备流程图

Fig. 2 Schematic diagram of the fabrication process for SG/S composites (a)^[52], multi-yolk/shell structured CNFs@TiC@Graphene (b)^[53] and sulfur-embedded activated multichannel carbon nanofibers (c)^[55]

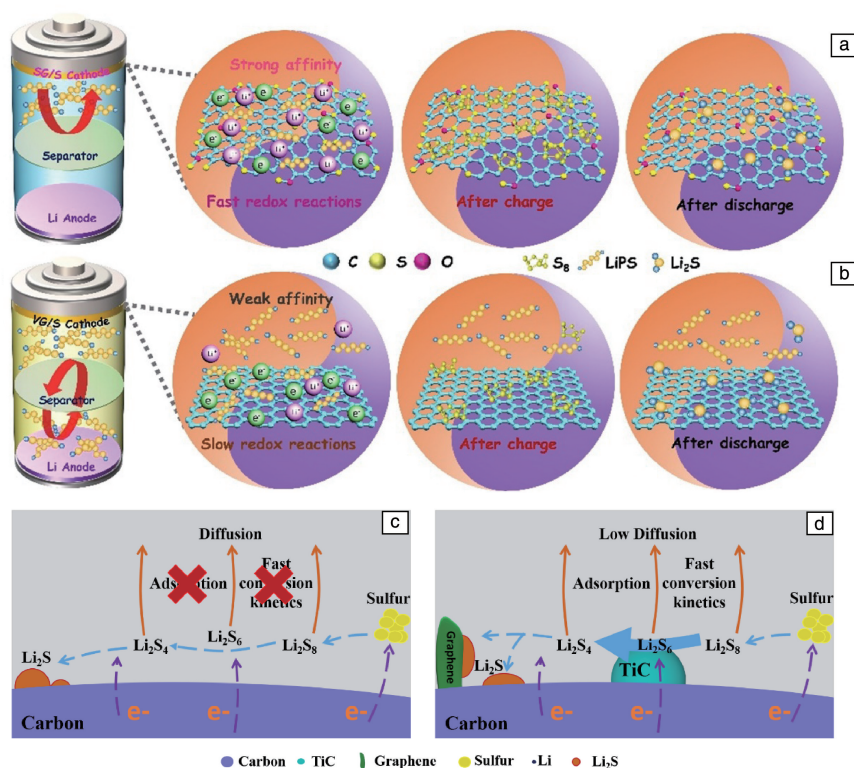


图 3 锂硫电池在高浓度多硫化物时、满充和满放时的反应示意图^[52]: (a) SG/S 正极, (b) VG/S 正极; 在 CNFs(c) 和 CNFs@TiC@Graphene(d) 基底上的多硫化物氧化还原反应以及硫化锂的沉积示意图^[53]

Fig. 3 Illustration of Li-S reaction scenarios at high polysulfide concentration state of discharge, full charge and discharge for SG/S cathode (a) and VG/S cathode (b)^[52]; Schematic illustration of LiPS redox reaction and Li₂S nucleation on the CNFs (c) and CNFs@TiC@Graphene (d) substrate^[53]

3 隔膜材料设计

隔膜是一种电子绝缘的多孔薄膜,能够在将正负极隔开的同时快速传输锂离子,是锂硫电池的关键组成部分^[57, 58]。新型功能化的锂硫电池隔膜,不仅要能很好地运输锂离子,也需要有效地抑制锂硫电池电化学循环过程中多硫化锂的“穿梭”效应^[5, 59]。研究者们利用静电纺丝技术开发出许多纳米纤维隔膜材料,比如聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚氧化乙烯(PEO)薄膜等^[60-62]。相比于传统的聚丙烯(PP)隔膜,电纺纳米纤维薄膜具有比表面积大和孔隙率高等优点,在电解质亲和性和离子输运方面有极大的优势^[63, 64],因此被越来越多的研究者关注并用作锂硫电池的隔膜材料。隔膜作为正负极中间的阻隔层,如果能够发挥强大的对多硫化锂的禁锢与吸附作用,将极大地减弱多硫化物的“穿梭”效应,从而改善电池系统各方面的电化学性能。相对于单一组分的电纺纤维薄膜材料,多组分共纺的方法则能兼具各组分的优点,表现出更优异的电化学性能。刘天西课题组^[22]将 PAN 与聚丙烯酸

(PAA)混纺制得 PAN/PAA 纳米纤维薄膜,再利用酒精蒸浴的方法控制 PAA 的含量,得到应用于锂硫电池的可精确控制孔隙率的 E-PAN/PAA 纳米纤维隔膜,如图 4a 所示。其中, PAN 作为一种理想的基底,具有良好的化学稳定性。呈电负性的 PAA 不仅是孔隙调节剂,而且含有大量的乙酸基团。因此,该隔膜能够有效吸附多硫化锂以及作为静电阻挡层阻止多硫化锂的逸出溶解(图 4b)。所制备的锂硫电池在 0.1C 倍率下拥有高达 1232 mAh·g⁻¹ 的初始容量,在 3C 倍率下仍然具有 487 mAh·g⁻¹ 的比容量。在 1C 倍率下循环 500 圈,实测的容量损失平均每圈仅为 0.03%。熊杰课题组^[65]采用 PAN 和聚磷酸铵(APP)共纺的方法制备了应用于锂硫电池系统的 PAN@APP 纳米多功能电池隔膜材料,其中聚磷酸铵含有丰富的氨基和磷酸基团,能够与多硫化锂进行高效的交互作用,对其产生强烈的电荷排斥效应,从而抑制多硫化锂负离子和自由基的传输。其次,APP 的耐高温与阻燃性保证了锂硫电池在高温下的稳定性(图 4c~4e)。循环 800 圈后,所组装的锂硫电池仍有高达 83% 的容量保持率。Aswathy 等^[66]首次将 PAN 和聚苯醚砜(PES)共纺,制备了 PAN/PES 纳米

纤维电池隔膜, 并与商用的 Celgard 2320 电池隔膜作了比较, 发现 PAN/PES 纳米纤维隔膜表现出优异的锂离子扩散性能和对多硫化锂的吸附性。采用 PAN/PES 纳米纤维电池隔膜组装的锂硫电池实测出了 $1175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

的初始容量, 高于商用 Celgard 2320 隔膜组装的锂硫电池的初始容量 ($1070 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 该电池循环 100 圈后仍然具有 93% 的库伦效率和 72% 的容量保持率。

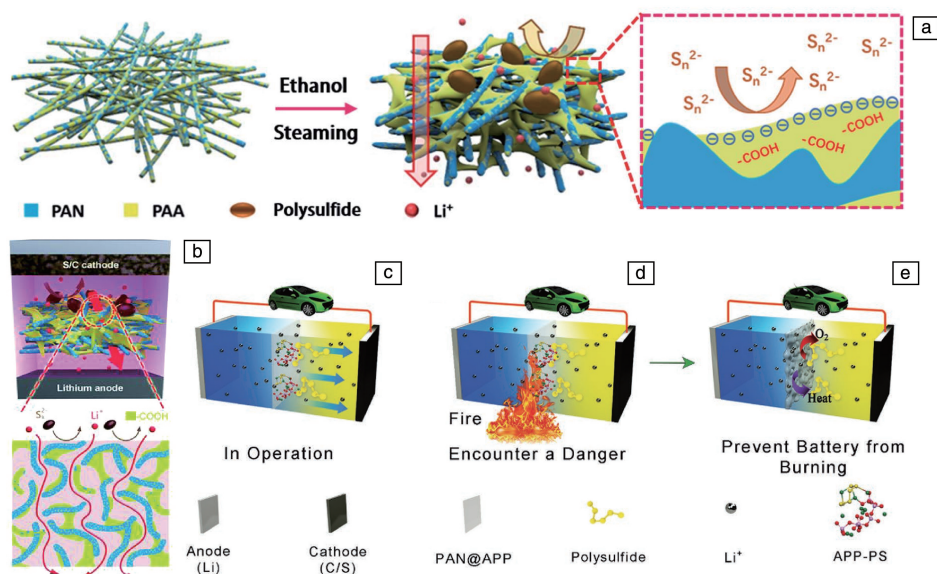


图 4 E-PAN/PAA 纳米纤维隔膜设计和抑制多硫化物穿梭的示意图 (a)^[22], E-PAN/PAA 隔膜在锂硫电池放电过程中阻隔多硫化物示意图 (b)^[22]。具有热致阻燃性能的多功能电纺隔膜工作图解^[65]: 在正常工作环境中, PAN@APP 隔膜能够有效地阻挡多硫化物 (c); 热致燃条件下, APP 会融化并覆盖在锂硫电池表面, 隔绝空气和热量 (d, e)

Fig. 4 Schematic diagram of the design flow for E-PAN/PAA nanofiber separator and the blocking mechanism against polysulfide (a)^[22], schematic representation of the blocking of LiPS during the discharge mechanism of a Li-S cell incorporating the E-PAN/PAA separator (b)^[22]. Schematics of the multifunctional electrospun separator with thermal-triggered flame-retardant properties for Li-S batteries^[65]: in working conditions, PAN@APP acts as an effective polysulfide restrictor (c); upon thermal triggering, the APP would melt and cover the surface of the battery to insulate air and heat (d, e)

除此之外, 电纺纳米纤维与其它功能材料复合制备优异的锂硫电池隔膜也是一种有效的策略。赵玉峰课题组^[67]将电纺聚酰亚胺 (PI) 薄膜、铜纳米线-石墨烯纳米片和锂镧锆氧 (LLZO)-聚氧乙烯 (PEO) 膜层 3 种功能材料整合为一体, 构筑了多功能锂硫电池隔膜。电纺 PI 薄膜具有良好的结构稳定性、阻燃性以及优异的电解液浸润性; 铜纳米线-石墨烯纳米片中石墨烯纳米片的高导电性、铜纳米线与多硫化物的化学反应以及反应产物对多硫化锂的化学吸附和电催化转化特性起到了对多硫化锂的高效吸附以及催化转化作用 (图 5); 固态 LLZO-PEO 膜层则可以有效地抑制锂枝晶的形成。将这 3 种功能膜组合成“三明治”状的双面锂硫电池隔膜, 其中固态 LLZO-PEO 膜层面向锂负极, 电纺 PI 薄膜位于中间, 铜纳米线-石墨烯纳米片面向硫正极, 由此实现了锂硫电池性能的极大提升。以硫作为正极组装的锂硫电池在 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下拥有高达 $1402.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量。在 80°C 、电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下, 实现了超

高的循环稳定性: 循环 300 圈, 平均每圈的容量衰减仅为 0.24%, 超过了目前文献所报道的高温锂硫电池最高循环纪录。该电池在 1.5 与 $2.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 大电流密度下仍有 512.1 和 $488.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电容量。程博闻课题组^[68]基于电纺技术设计了一种含有氟化乳液和八 (氨基苯基) 倍半硅氧烷 (OAPs) 的聚间苯二甲酰胺 (PMIA) 基凝胶聚合物电解质 (GPE) 作为多功能隔膜, 由于具有超强的离子选择性, 该隔膜不仅可以抑制“穿梭”效应而且能调控 Li^+ 迁移, 抑制锂枝晶的生长。得益于此, 用该隔膜组装成的电池首次放电容量为 $851.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.5C 倍率下循环 800 次, 单次循环的容量衰减率为 0.057%。此外, 麦立强研究团队^[69]通过电纺乙酸钴 ($\text{Co}(\text{acac})_2$)-PAN 和氧化石墨烯 (GO)-PAN 双层前驱体的新型设计, 成功制备了一种双层 MOF-PAN/rGO-PAN 纳米纤维膜。电纺的 PAN 基体具有良好的力学性能、热稳定性和较高的电解质吸收率, 表面原位生长的 MOF 颗粒能够化学吸附多硫化物。采用这种功能化双层隔膜的锂硫电池展现出

1302 mAh·g⁻¹的高初始容量, 以及 5C 倍率下 600 次循环后仅为 0.03% 的单周容量衰减率。更重要的是, 即使在

7.7 mg·cm⁻² 的高硫负载下, 电池经 50 次循环后仍能提供 7.8 mAh·cm⁻² 的高面比容量。

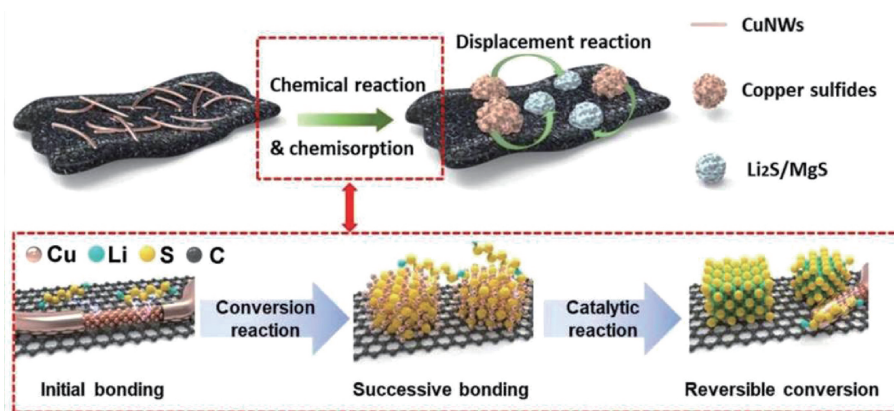


图 5 铜纳米线-石墨涂层对多硫化物的化学锚定以及催化功能示意图(顶部图片: 电极层面的宏观变化, 底部图片: 分子层面微观改变)^[67]

Fig. 5 Schematic illustration of the chemical anchoring and catalytic functionality of the copper nanowires-graphene coating layers toward soluble polysulfide species (top picture: macroscale changes at the electrode level and down: microscale change at the molecular level)^[67]

4 夹层设计

除了对硫正极和隔膜进行修饰之外, 胡良兵和张升水等^[70, 71]在正极与隔膜之间引入一种高导电的电纺纳米纤维夹层来有效提升锂硫电池的性能。电纺纳米纤维夹层不仅可以提升集成电极的导电性, 还可以阻隔正极溶出的多硫化锂, 抑制“穿梭”效应。被阻隔在正极区域的多硫化锂在接下来的循环过程中可以得到再利用, 进而改善了锂硫电池的容量保持率和循环稳定性。李宝华课题组^[24]将静电纺丝与浸渍法相结合, 制备了还原氧化石墨烯包覆的 rGO/BaTiO₃@CNF 复合纳米纤维薄膜夹层。电纺碳纳米纤维良好的导电性能够保证离子和电子的输运; 同时强化钛酸钡纳米粒子与多硫化锂的接触, 促进钛酸钡与多硫化锂之间的交互作用, 抑制多硫化锂的“穿梭”效应; 最后还原氧化石墨烯的引入在不牺牲导电性的前提下对多硫化物起进一步的阻隔作用, 保证多硫化物的再利用, 使锂硫电池表现出优异的电化学性能。在 0.3C 倍率下循环 200 圈后, 锂硫电池仍有 865 mAh·g⁻¹ 的放电容量; 在 0.5C 倍率下, 仍有 753 mAh·g⁻¹ 的放电容量; 在 3C 高倍率下, 电池还拥有 672 mAh·g⁻¹ 的放电容量。Zhang 等^[72]采用静电纺丝的方法原位合成 MnS, 制备了 MnS/CNFs 电纺纤维夹层。利用 MnS 对多硫化物的强化学吸附和催化转化能力, 抑制“穿梭”效应, 使得电池展现出优异的电化学性能。在 1C 倍率、2 mg·cm⁻² 的硫负载量下循环 400 圈后, 电池仍有 519 mAh·g⁻¹ 的放电容量; 在 0.5C 倍率、5 mg·cm⁻² 的高硫负载量下

循环 200 圈后, 电池还有 714 mAh·g⁻¹ 的放电容量。更重要的是, 采用 MnS/CNFs 电纺纤维夹层制备的锂硫电池拥有更宽的工作温度范围。在 55 和 0 °C 时, 电池在 0.5C 倍率下循环 100 圈后分别有 894 与 853 mAh·g⁻¹ 的放电容量。以往研究者们都是单独地对正极、夹层、隔膜进行优化, 丁书江课题组^[73]创新性地开发了集正极、夹层和隔膜 3 个单元于一身的高通量柔性电纺纤维电极 S-CNTs/CoNCNFs/PVDF(图 6b)。其制备流程如图 6c 所示, 正极(最底层, 距离锂负极最远)是高硫负载量的硫/碳纳米管复合物(S-CNTs), 其中碳纳米管电导率高且能够降低极化效应; 夹层(中间层)采用 Co、N 共掺杂的电纺碳纳米纤维(CoNCNFs), CoNCNFs 的大比表面积和丰富的化学吸附位点(Co)能够对多硫化物产生强吸附作用; 上层(距离锂负极最近)是电纺 PVDF 纳米纤维隔膜, PVDF 电纺纳米纤维中的 F 与多硫化锂之间具有强键合作用, 能够有效地捕获多硫化锂。这种独特的结构设计有助于消除界面效应, 有效地吸附、禁锢多硫化锂, 促进电子传输和锂离子的扩散(图 6d)。所制备的锂硫电池初始容量高达 1501 mAh·g⁻¹, 循环 400 圈后容量仍有 933 mAh·g⁻¹, 平均每圈的容量衰减仅为 0.069%。即便是在高硫负载量(13.2 mg·cm⁻²)、贫电解液用量(电解液与硫的含量比为 6 μL·mg⁻¹)以及弯折状态下, 这种三位一体薄膜仍然展现出 11.4 mAh·cm⁻² 的高面比容量, 并且可以同时为 30 余个发光二极管供电(图 6e), 在高能量密度柔性电池方面展现出了巨大的应用潜力。

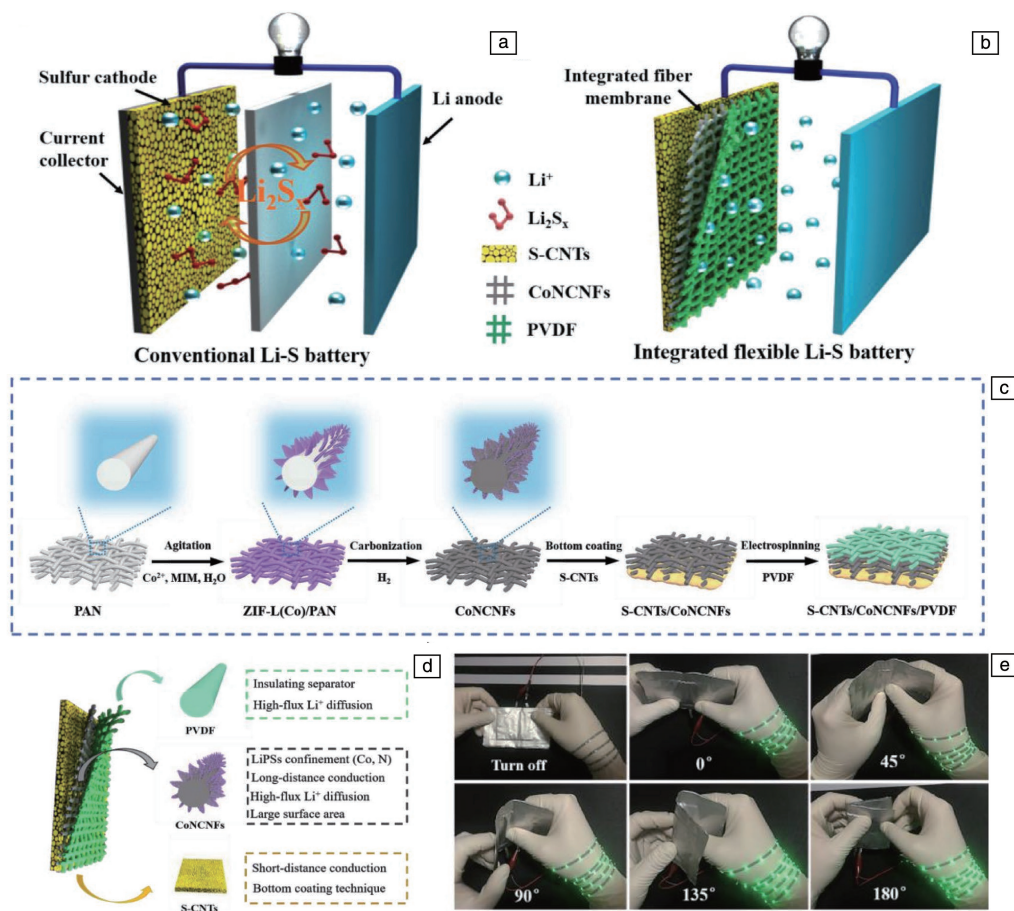


图6 传统锂硫电池(a)与一体化柔性锂硫电池(b)的工作原理示意图;三位一体纤维隔膜制备流程图(c);锂硫电池三位一体隔膜各层功能的描述(d);一体化柔性锂硫电池在各种折叠状态下的LED照明测试(e)^[73]

Fig. 6 Schematic illustrations of the working principle of the conventional Li-S battery system (a) and integrated flexible Li-S battery system (b); Schematic illustration of the fabrication of the integrated three-in-one fibrous membrane (c); Functional descriptions of each layer of the integrated three-in-one fibrous membranes in Li-S batteries (d); LED illuminating test by a practical Li-S pouch cell using the integrated three-in-one fibrous membrane, in various folded states (e)^[73]

5 结 语

为了推动清洁能源的高效利用, 锂硫二次电池这一具有高能量密度的新型储能设备受到了广泛的关注。电纺纳米纤维材料因具有大比表面积、结构设计性、丰富的缺陷(活性位点)、良好的导电性和柔韧性等优点, 被视为一种很有前景的能够应用于高性能锂硫电池系统的纳米材料。利用静电纺丝技术制备安全、环保、有效、低成本的锂硫电池的正极、隔膜以及夹层材料具有重要意义。本文系统介绍了近年来电纺纳米纤维用于锂硫电池正极、隔膜和夹层材料的研究进展。可以看出, 先进正极、隔膜和夹层材料的构筑与设计是制备拥有优异电化学性能锂硫电池的关键。目前, 锂硫电池中纳米纤维材料的开发主要集中于设计合适的多孔材料来封装活性物质、构筑三维网络为可溶性多硫化锂提供反应位点以

及整合电催化剂或者极性化合物等多硫化锂进行强吸附, 进而促进锂硫电池性能的提升。

对于硫正极来说, 以下几方面仍需更深入研究: ① 发展多层次的大孔、介孔、微孔梯度结构, 来提高活性物质含量、加速锂离子运输、抑制多硫化锂的溶解扩散; ② 在锂离子扩散性能与电解液使用量之间要有一个很好的平衡; ③ 在循环过程中保持正极的导电性与结构完整性。相比于传统的商业隔膜材料, 电纺纳米纤维薄膜具有质量小的优点, 能够有效提升锂硫电池的比容量。但是电纺纳米纤维薄膜厚度偏大, 机械强度偏低。电纺纳米纤维薄膜能够很好地抑制正极多硫化锂的溶解扩散, 提高活性含硫物种的利用率, 提升电池的循环性能。我们应该从原料层面出发, 发展高性能电纺纳米纤维, 使其拥有高强度、耐高温并且对于电解液具有优异的浸润性。从结构设计方面来说, 设计合适的纳米纤维结构,

提升隔膜的机械强度, 增强其抑制多硫化锂穿梭的能力是很有必要的。作为锂硫电池夹层, 电纺纳米纤维不仅能促进锂离子和电荷的传输, 而且能够将多硫化锂限制在自身独特的结构中, 同时被限制在夹层中的多硫化锂还能够得到重新利用。但是, 在满足夹层功能最大化的同时应该减少夹层的质量和体积, 避免对锂硫电池的能量密度产生不利的影响。发展出高孔隙率的柔性低密度纳米纤维来满足锂离子的输运, 设计合适的纳米纤维结构, 提升机械强度, 增强对多硫化锂穿梭的抑制作用显得尤为重要。

虽然面临着诸多挑战, 电纺纳米纤维已经被证明能够有效应用于锂硫电池系统的正极、隔膜和夹层。随着新领域新技术的发展, 采用静电纺丝技术将会制备出满足锂硫电池要求的高性能纳米纤维材料, 其兼具着独特的多孔结构、大比表面积、良好的结构可设计性以及高导电率等优点, 将不断提高锂硫电池的电化学性能和安全性能, 推动锂硫电池的商业化应用。

参考文献 References

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* Nature Materials[J], 2012, 11(2): 19-29.
- [2] SERVICE R F. Science[J], 2018, 359(6380): 1080-1081.
- [3] ZHANG P, LI Z, ZHANG S J, *et al.* Energy & Environmental Materials[J], 2018, 1(1): 5-12.
- [4] MIAO F J, LU N, ZHANG P, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2019, 29(29): 1808991-1808994.
- [5] MANTHIRAM A, CHUNG S H, ZU C. Advanced Materials [J], 2015, 27(12): 1980-2006.
- [6] LIU B, XIA Y, TU J P, *et al.* Energy & Environmental Materials [J], 2018, 1(4): 196-208.
- [7] ZHU J X, YANG D, YIN Z Y, *et al.* Small [J], 2014, 10(17): 3480-3498.
- [8] GUO W, FU Y Z. Energy & Environmental Materials [J], 2018, 1(1): 20-27.
- [9] LI S Y, WANG W P, DUAN H, *et al.* Journal of Energy Chemistry [J], 2018, 27(6): 1555-1565.
- [10] ZHANG X L, ZHANG P, SHAO G S, *et al.* Journal of Energy Chemistry [J], 2020, 51: 378-387.
- [11] PEI F, LIN L L, OU D H, *et al.* Nature Communications [J], 2017, 8(1): 482.
- [12] ZHANG S J, XIAO W D, ZHANG P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(45): 22555-22565.
- [13] ZHANG S G, UENO K, DOKKO K, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2015, 5(16): 1-28.
- [14] CONDER J, BOUCHET R, TRABESINGER S, *et al.* Nature Energy [J], 2017, 69(2): 17069.
- [15] CHAO S, XIE J, MEI Z, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2017, 248(10): 90-97.
- [16] ZHONG Y, CHAO D L, TU J P, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2018, 28(38): 1706391.
- [17] LIU K L, ZHANG P, SHAO G S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 821(8): 153207.
- [18] PENG H J, HUANG J Q, CHENG X B, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2017, 7(24): 1770141.
- [19] ZHANG Y Y, GAO Z, LI X D. Small [J], 2017, 13(42): 1701927.
- [20] ZHUANG R Y, YAO S S, SHEN X Q, *et al.* Journal of Materials Science; Materials in Electronics [J], 2019, 30(5): 4626-4633.
- [21] ARIEL R, ELENA M, GREGORY S, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2015, 5(16): 1500212.
- [22] ZHU X, OUYANG Y, LIU T X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(7): 3253-3263.
- [23] YU X W, WU H, KOO J H, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2019, 10(1): 1902872.
- [24] ZHANG S Q, QIN X Y, LIU Y M, *et al.* Advanced Materials Interfaces [J], 2019, 6(22): 1900984.
- [25] XUE J, WU T, DAI Y, *et al.* Chemical Reviews [J], 2019, 119(8): 5298-5415.
- [26] SINGH A, KALRA V. Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(18): 11613-11650.
- [27] TONG Z M, HUANG L, LEI W, *et al.* Journal of Energy Chemistry [J], 2020, 54: 254-273.
- [28] LIU M, DENG N, JU J, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2019, 29(49): 1905467.
- [29] LIU Q, ZHU J, QIU Y Q, *et al.* Renewable Sustainable Energy Reviews [J], 2018, 81: 1825-1858.
- [30] LIU M, JIANG H R, ZHAO T S, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2016, 213: 871-878.
- [31] ZHOU C, HE Q, LI Z, *et al.* Journal of Energy Chemistry [J], 2019, 39: 88-100.
- [32] MIAO L X, WANG W K, YUAN K G, *et al.* Chemical Communications [J], 2014, 50(87): 13231-13234.
- [33] MORENO N, CABALLERO A, HERNÁN L, *et al.* Carbon [J], 2014, 70: 241-248.
- [34] LONG Q, MANTHIRAM A. Advanced Materials [J], 2015, 27(10): 1694-1700.
- [35] SCHNEIDER A, SUCHOMSKI C, SOMMER H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2015, 3(41): 20482-20486.
- [36] SEH Z W, WANG H T, CUI Y, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2014, 7(2): 672-676.
- [37] STRUBEL P, THIEME S, BIEMELT T, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2015, 25(2): 287-297.
- [38] SU Y S, MANTHIRAM A. Chemical Communications [J], 2012, 48(70): 8817-8819.
- [39] SU Y S, MANTHIRAM A. Nature Communications [J], 2012, 3: 1166.

- [40] SUN F G, WANG J T, CAI R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(42): 13283–13289.
- [41] TANG C, ZHANG Q, WEI F, *et al.* Advanced Materials[J], 2014, 26(35): 6100–6105.
- [42] HE Y B, CHANG Z, WU S C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(34): 1802130.
- [43] WANG X F, WANG Z X, CHEN L Q, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2013, 242: 65–69.
- [44] WENG W, POL V G, AMINE K. Advanced Materials[J], 2013, 25(11): 1608–1615.
- [45] WU Y Z, ZHU P N, ZHAO X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(3): 852–859.
- [46] YANG J, XIE J, ZHOU X Y, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(4): 1800–1807.
- [47] TANG H, YAO S S, SHEN X Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 650: 351–356.
- [48] SONG X, GAO T, WANG H H, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 356: 172–180.
- [49] HE Y S, LI M J, LI Q, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(19): 2000613.
- [50] WU Y H, GAO M X, LI X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 608: 220–228.
- [51] ZHANG X L, ZHANG P, SHAO G S, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 51: 378–387.
- [52] ZHANG S J, ZHANG P, SHAO G S, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 47: 281–290.
- [53] ZHANG Y S, ZHANG P, SHAO G S, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2020, 27: 159–168.
- [54] SINGH A, KALRA V. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(44): 37937–37947.
- [55] LEE J S, KIM W, JANG J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(5): 1601943.
- [56] BIAN Z H, XU Y, ZHENG S Y, *et al.* Batteries & Supercaps[J], 2019, 2(6): 560–567.
- [57] MANTHIRAM A, FU Y Z, CHUNG S H, *et al.* Chemical Reviews[J], 2014, 114(23): 11751–11787.
- [58] ZHAO H J, DENG N P, CHENG B W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 356: 11–21.
- [59] HENDRICKSON K E, MA L, COHN G, *et al.* Advanced Science[J], 2015, 2(5): 1500068.
- [60] ZHU P, ZHU J D, ZHANG X H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(29): 15096–15104.
- [61] DENG N P, WANG Y, CHENG B W, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 362: 243–249.
- [62] WANG L, DENG N P, CHENG B W, *et al.* Materials Letters[J], 2018, 233: 224–227.
- [63] LIU Y L, AI K L, LU L H. Chemical Reviews[J], 2014, 114(9): 5057–5115.
- [64] HSU C Y, LIU R J, HSU C H, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(22): 18082–18088.
- [65] LEI T Y, LI Q, XIONG J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(32): 1802441.
- [66] ASWATHY R, SURESH S, ULAGANATHAN M, *et al.* Materials Today Energy[J], 2019, 12: 37–45.
- [67] ZHOU Z F, CHEN B B, ZHAO Y F, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(5): 1902023.
- [68] ZHAO H J, DENG N P, KANG W M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 381(1): 122715.
- [69] ZHOU C, HE Q, MAI L Q, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 395: 124979.
- [70] KIM J H, SEO J, CHOI J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(31): 20092–20099.
- [71] ZHANG S S, TRAN D T, ZHANG Z C. Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(43): 18288–18292.
- [72] WANG X, ZHANG D, SUN Z H, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(3): 1212–1220.
- [73] WANG J N, YANG G R, DING S J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(38): 1902001.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人张 鹏

张 鹏:男,1987年生,郑州大学材料科学与工程学院教授、博士生导师,郑州新世纪材料基因组工程研究院副院长,河南省高校青年骨干教师,郑州大学首批青年拔尖人才。

2014年获东北师范大学材料物理与化学专业博士学位,2014年~2016年,赴德国亥姆霍兹柏林能源环境研究所开展博士后研究。长期从事功能纳米纤维材料智能设计的研究,主持国家

自然科学基金(面上项目和青年项目)、中国博士后基金特别资助和一等资助项目等多项国家级课题。在该领域国际知名期刊 *Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Energy*

Storage Materials 等发表SCI论文60余篇,H-index为33,12篇论文入选ESI高被引论文,13篇论文引用超过100次;申请或授权发明专利10余项;主编英文专著一部。