

青年园地

电纺纤维在锌-空气电池中的应用研究进展

郝亚楠, 谢登裕, 韩四林, 李林林, 薛建军, 彭生杰

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 江苏省高效电化学储能技术重点实验室, 江苏 南京 211106)

摘 要: 日益严重的环境污染与能源危机成为人类社会可持续发展进程中的最大阻碍。锌-空气电池作为一类很有发展潜力的电化学储能装置, 因其高能量密度和环境友好等特点在能源领域引发了广泛关注, 然而空气电极中的氧还原反应和析氧反应动力学缓慢, 严重限制了它的商业化应用, 因此当前迫切需要开发高效廉价的非贵金属双功能催化剂。静电纺丝制备的一维纳米纤维具有高孔隙率和大比表面积等优点, 缩短了离子扩散距离并提供了更多的反应活性位点, 有效改善了活性物质的嵌入/脱出反应动力学, 在储能器件领域尤其是锌-空气电池中有广阔的应用前景。首先简要介绍了静电纺丝技术, 然后探讨了电纺纤维及其自支撑结构的氧还原/析氧反应的催化反应活性, 并通过经典的文献案例讨论了电纺纤维在液态和柔性固态锌-空气电池中的应用研究最新进展, 最后, 对基于电纺纤维催化剂的锌-空气电池应用面临的挑战和未来的发展方向进行了展望。

关键词: 静电纺丝; 纳米纤维; 自支撑结构; 双功能电催化剂; 锌-空气电池

中图分类号: TM911.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0618-09

Recent Progress on Electrospun Nanofibers for Zinc-Air Batteries

HAO Yanan, XIE Dengyu, HAN Silin, LI Linlin, XUE Jianjun, PENG Shengjie

(Jiangsu Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage Technologies, College of Materials Science
and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Increasingly serious environmental pollution and exhausting energy crisis become the biggest obstacle in the process of sustainable development of human society. As a potential electrochemical energy storage device, zinc-air batteries (ZABs) received considerable interest in the field of energy storage because of their high energy density and environmental friendliness. However, the sluggish kinetics of the oxygen reduction and oxygen evolution reactions limit the commercial development of ZABs, so there is an urgent need to develop efficient and low-cost non-noble metal bifunctional catalysts. Electrospun one-dimensional (1D) nanofibers with unique properties such as high porosity and large specific surface area have a profound impact on providing more active sites, shortening the diffusion pathways for ions/electrons, and improving the kinetics vis-à-vis intercalation/de-intercalation of the active substrate, which endow them with promising application in the field of energy storage devices, especially ZABs. This review first introduces the electrospinning technique and the oxygen reduction/evolution reaction activity of electrospun nanofibers with a self-supported structure, as well as the application of electrospun nanofibers in the liquid and flexible solid-state ZABs, which would demonstrate the superiority of electrospinning technique towards ZABs. Finally, the remaining challenges and research directions of ZABs based on electrospun nanofibers electrocatalysts are shortly discussed.

Key words: electrospinning; nanofibers; self-supported structure; bifunctional electrocatalysts; zinc-air batteries

1 前 言

当今社会, 环境污染越发严重, 传统化石能源日渐枯竭, 研究开发清洁、高容量和可再生的能源存储设备成为人类社会可持续发展的关键突破口^[1-3]。自 19 世纪以来, 科学家开发了一系列电化学储能设备, 包括具有高能量密度的燃料电池 (fuel cells) 和金属-空气电池

收稿日期: 2020-05-20 修回日期: 2020-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51871119)

第一作者: 郝亚楠, 男, 1994 年生, 博士研究生

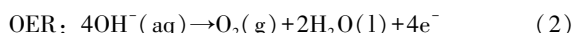
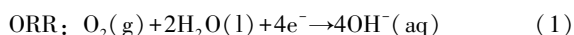
通讯作者: 彭生杰, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: pengshengjie@nuaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005030

(metal-air batteries), 它们是降低不可再生能源消耗速率的关键器件, 受到了高度重视^[4]。

锌-空气电池(zinc-air batteries, ZABs)具有超高的理论能量密度($1350 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为锂离子电池的 5 倍)^[5], 锌电极作为阳极时更适用于含水电解质, 不易发生氧化反应^[6]。ZABs 由于具有安全可靠、高理论能量密度和耐腐蚀性等优点引起了广泛关注^[7]。然而, 要实现 ZABs 的大规模商业化应用还有很多科学技术难关亟待解决。其中, ZABs 装置的高成本和较短的使用寿命是实现其大规模商业化应用的最大障碍, 这两大问题都和空气电极中的催化剂密切相关^[8]。ZABs 放电时其空气电极发生氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR), 充电时空气电极发生析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)^[9, 10], 在碱性溶液中这两个反应分别如式(1)和(2)所示:



空气电极发生 ORR 和 OER 反应的效率在很大程度上受到其缓慢的反应动力学的限制, 这涉及了 4 个连续的质子耦合电子转移步骤^[11]。通常, 价格昂贵的含贵金属 Pt 或 Ru 的催化剂显示出极好的 ORR 和 OER 性能, 但是它们在实际应用中不能同时驱动 ORR 和 OER 这两个半反应以达到较低的反应势垒^[12, 13]。此外, 柔性电极的发展可以缩短 ZABs 的装配时间并满足可穿戴电子器件的需求^[14]。因此, 探索低成本、高阴极催化活性以及满足柔性电极需求的非贵金属催化剂就显得尤为迫切, 这也是突破 ZABs 性能瓶颈的关键技术之一^[15]。

静电纺丝是一种简单地利用聚合物前驱体制备形貌可控的一维纳米纤维结构的技术^[16, 17]。采用静电纺丝技术制备的一维纳米纤维具有大比表面积和高长径比等优点, 尤其是该工艺可以制备中空结构纳米纤维。与实心结构相比, 中空结构突出展现了其交联多孔和更大的比表面积等特点, 这不仅进一步缩短了离子扩散距离, 还提供了更多的反应活性位点和能量存储位点, 其丰富的多孔结构更是可以加速表面氧分子的吸脱附过程并扩大电解质与催化剂的接触面积, 有效改善活性物质的嵌入/脱出反应动力学, 因此电纺纤维催化剂已被证实能够改善能量存储器件的电化学性能^[18]。

当前, 电纺纤维催化剂的研究热点集中于通过改善聚合物前驱体的种类和优化工艺参数来制备形貌更加复杂的纤维结构(包括空心、实心以及核/壳结构等), 独特的结构将带来大的比表面积和高的孔隙率, 使催化剂表面暴露出更多反应活性位点的同时还伴随有独特电子结构的产生, 这将有效提高催化剂界面/表面的电子转移

速率^[19]。值得一提的是, 电纺纤维自支撑催化剂的开发突破了传统粉末催化剂需要添加粘结剂的瓶颈。众所周知, 添加粘结剂将会覆盖催化剂表面的反应活性位点, 抑制离子/电子扩散并增加电阻, 摆脱粘结剂的干扰将在一定程度上优化储能器件的性能。文献中已有许多关于电纺纤维催化剂改善 ZABs 性能的报道, 电纺纤维已被证实该领域前景广阔, 发展喜人^[20]。

本文着重介绍了近年来电纺一维纳米纤维在 ZABs 中作为阴极电催化剂的研究进展。内容涵盖了静电纺丝技术的简要介绍、电纺纤维的可控制备、电纺纤维自支撑催化剂和传统粉末催化剂的比较, 以及电纺纤维在液态和柔性固态 ZABs 中作为阴极电催化剂的应用研究进展。最后针对电纺纤维面临的挑战和不足之处, 对这一新兴能源领域未来的发展方向进行了展望。

2 静电纺丝技术

100 多年前, Zeleny 首次公开了静电纺丝技术, 多年来, 该技术以简单、高效、廉价和高度可重复性的优点被证明是一项出色的纤维制备技术^[21]。静电纺丝以一系列不同的聚合物为前驱体溶液, 可制备出直径从毫米级别到纳米级别的超细纤维, 这些聚合物不仅包括聚丙烯腈(PAN)和聚苯乙烯(PS)等非水溶性聚合物, 也包括聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)等水溶性聚合物^[22]。静电纺丝制备纳米纤维的基本装置如图 1a 所示, 它主要由 3 个部分构成, 包括带有金属针的喷丝头、接地的平面或鼓形收集器以及高达 $3000 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ 的高压电源^[23]。静电纺丝制备纤维的第一步, 是在喷丝头和收集器之间施加一个强大的电场, 按照设定的推进速率将提前制备好的聚合物前驱体溶液从喷丝头顶端滴入电场中, 高压使得液滴带电, 电荷被均匀地分布在液滴表面, 此时液滴同时受到方向相反的表面张力和静电力的作用, 随着电场强度的增加, 两者相互作用促使液滴由球状被逐渐拉长为丝状形成圆锥形的泰勒锥; 当外加电压超过临界电压时, 静电力克服表面张力, 然后在这种不稳定的高速振荡状态下从泰勒锥中喷射出一条拉长的细丝状流, 同时伴随有溶剂的蒸发; 最后, 直径可控的超细纤维凝固在接地的收集器上。最近几十年来, 由于通过静电纺丝制得的电纺纤维具有优异的机械性能(包括韧性和强度)、高孔隙率、大比表面积和形貌可控等优点, 静电纺丝已经发展成为一种简便适用的制备工艺, 引起了人们的关注并且广泛应用到了一些新兴领域, 其中包括 ZABs, 例如基于电纺纤维催化剂的柔性固态 ZABs(图 1b^[24])和液态 ZABs(图 1c^[25]和 1d^[26])。

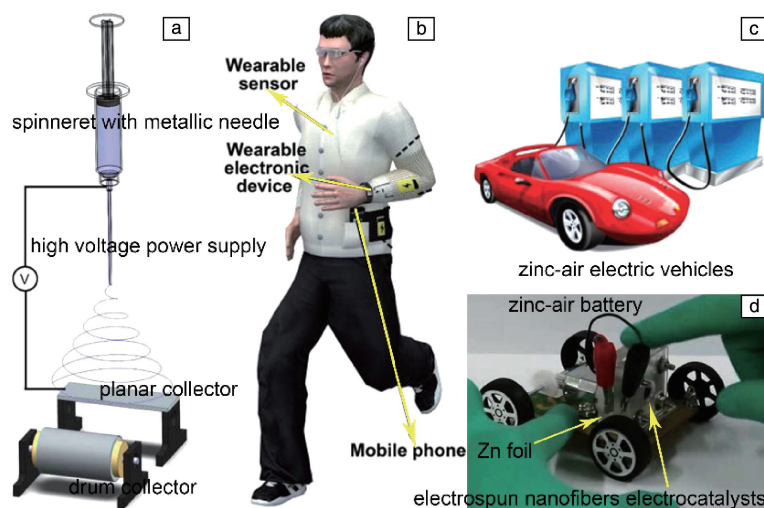


图 1 静电纺丝制备纳米纤维的基本装置示意图 (a) [23], 基于电纺纤维催化剂的柔性固态 ZABs 应用 (如可穿戴电子设备) (b) [24], 基于电纺纤维催化剂的液态 ZABs 应用 (如锌-空气电池电动汽车) (c, d) [25, 26]

Fig. 1 Schematic diagram of the fundamental setup for preparing ultra-fine fibers by electrospinning (a) [23], application of flexible solid-state ZABs based on electrospun nanofibers electrocatalysts like wearable electronic devices (b) [24] and liquid ZABs based on electrospun nanofibers electrocatalysts like zinc-air electric vehicles (c, d) [25, 26]

纳米纤维形貌的可控制备是静电纺丝技术的一大亮点, 可以通过改变工艺参数 (聚合物和添加剂的类型、粘度、施加电压的强度和液体流速) 和调节后续处理参数 (煅烧次数、温度和时间) 来相对容易地调节和控制尺寸 (长度和直径)、形态 (球体或纤维) 和结构 (实心、空心、核/壳、管中管或大孔洞)。不同的电纺纤维形貌会改变其催化活性, 本文总结了科研人员研究较多的电纺纤维形貌, 如 Ji 等将金属 Ni 和 Mn 锚定在羧基改性的多孔电纺纤维载体中得到实心结构的纳米纤维, 其显示出

超低的 ORR/OER 过电位, 应用于 ZABs 中显示出高功率密度和较长的循环寿命, 其优异的电化学性能可归因于不同金属 Ni、Mn 之间的异质界面和一维多孔纳米纤维 (图 2a) 的协同作用 [27]。Pan 等、Peng 等和 Wu 等则通过精准调控, 分别报道了核/壳结构 (图 2b) [28]、中空结构 (图 2c) [29] 和表面有大量不规则大孔洞 (图 2d) [30] 的电纺纤维。此外, Chen 等报道了一种管中管结构的电纺纤维 (图 2e) [31], 而 Zhang 等更是在管中管结构内部制造出空心管, 得到一种更为复杂的结构 (图 2f) [32]。为制备

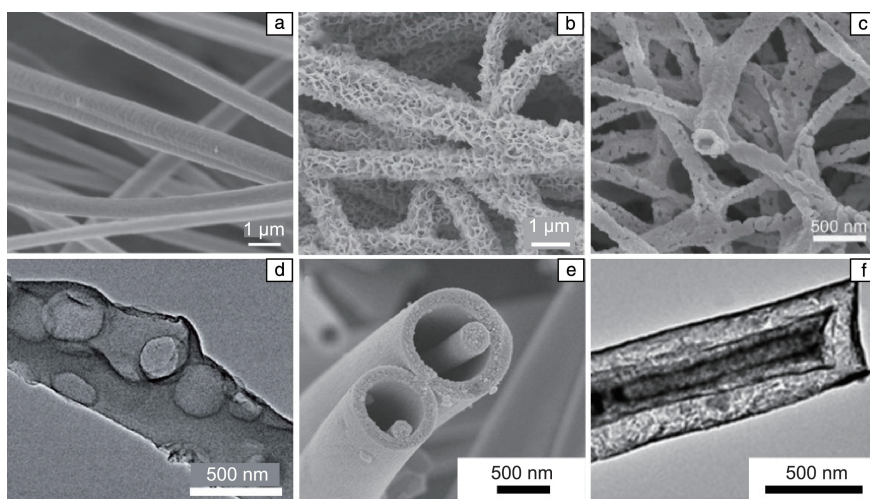


图 2 不同操作参数下实心结构 (a) [27]、核/壳结构 (b) [28]、空心结构 (c) [29]、大孔洞结构 (d) [30]、管中管结构 (e) [31] 和复杂管中管结构 (f) [32] 电纺纤维的显微照片

Fig. 2 Micrographs of solid structure (a) [27], core/shell structure (b) [28], hollow structure (c) [29], macroporous structure (d) [30], tube-in-tube structure (e) [31] and complex tube-in-tube structure (f) [32] of electrospun nanofibers under different operational parameters

多层管状这类巧妙的结构, 需要通过一个包含多个同轴注射器的喷头头先行制备纳米纤维, 外部的注射器装载的是聚合物前驱体溶液, 而对应空心部分的注射器则装载可被特定溶液溶解的液体, 从而可选择性地去除中间不要的部分, 同时保留内部和外部聚合物部分, 最终得到管中管结构。多层管状结构极大地增加了电纺纤维的比表面积, 同时暴露出更多的活性位点, 从而使得电解质更易与同催化剂表面接触, 阴极活性物质氧气更易被吸附, 研究表明管状结构的电纺纤维作为催化剂将同时降低 ORR 和 OER 的反应势垒, 在 ZABs 测试中展现出优异的电池性能。

3 电纺纤维用作双功能电催化剂

3.1 电纺纤维粉末催化剂

迄今为止, 对电纺纤维作为催化剂的研究已有很多。一般来讲, 催化剂的电化学测试采用三电极体系, 其中工作电极一般采用传统工艺制备, 按照一定比例混合催

化剂粉末、导电剂(如炭黑)和粘结剂(如 Nafion), 将其在乙醇和水溶液中超声为墨汁状液体, 均匀滴在玻碳电极上, 然后进行电化学测试。表 1 列出了近期报道的采用传统工艺制备的电纺纤维粉末催化剂的 ORR 和 OER 性能。研究表明, 电纺纤维催化剂具有活性位点多、导电性好、缺陷制备可控等特点, 其电催化性能直接受交联孔、长径比以及空心结构等因素影响。Wang 等报道了一种通过静电纺丝制得的氮掺杂分层多孔碳纳米纤维结构 FeNi/N-CPCF-950, 该电纺纤维粉末催化剂表现出优异的 ORR 和 OER 性能($E_{1/2}=0.864$ V, $E_{j=10}=1.585$ V), 如表 1 所示^[40]。该材料优异的电催化性能得益于其较大的长径比和良好的导电性, FeNi 合金颗粒的锚定和多孔结构产生的协同效应有利于氧分子的快速吸脱附, 同时疏松多孔的结构暴露出大量的活性位点, 缩短了离子传输距离, 改善了 ORR/OER 反应缓慢的动力学, 因此 FeNi/N-CPCF-950 可作为一种优良的双功能电催化剂。

表 1 近期报道的电纺纤维粉末催化剂的 ORR 和 OER 性能

Table 1 ORR and OER performances of recently reported electrospun nanofibers for powder electrocatalysts

Catalyst	$E_{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$E_{j=10}/\text{V}$	$\Delta E/\text{V}$	n	References
CMO/S-300	0.92	0.76	1.70	0.94	3.91	[29]
N, F, P tri-doped carbon nanofibers	—	0.80	1.67	0.87	2.46	[32]
FeCo@MNC	—	0.86	1.47	0.61	3.87	[33]
NCO-A ₁	0.93	0.78	1.62	0.84	4.00	[34]
CMS/NCNF	0.97	0.86	1.73	0.87	4.00	[35]
FeCo-NCNFs-800	0.91	0.82	1.69	0.87	3.91	[36]
PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{2-x} Fe _x O _{5+δ} -NF	—	0.69	1.53	0.84	3.80	[37]
LaNi _{0.85} Mg _{0.15} O ₃	0.82	0.69	1.68	0.99	3.40	[38]
NCNF-1000	0.97	0.82	1.84	1.02	4.00	[39]
FeNi/N-CPCF-950	—	0.86	1.59	0.73	3.98	[40]

E_{onset} , $E_{1/2}$, and n denote ORR onset, half-wave potential and electron transfer number. $E_{j=10}$ is the required potential to reach an OER current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. $\Delta E = E_{j=10} - E_{1/2}$

3.2 电纺纤维自支撑催化剂

电纺纤维自支撑催化剂具有柔韧性良好、可折叠和易弯曲等突出的力学性能, 比起传统工艺制备的催化剂在工艺上更加简便, 从根本上突破了粉末催化剂需要添加聚合物粘结剂的瓶颈, 在一定程度上减少了催化剂的团聚和结块, 使得电纺纤维交联多孔的优势尽显, 多孔结构提供更多的吸附位点会适当缓冲氧的吸脱附过程, 同时也避免了由于粘结剂的添加而对离子扩散的抑制。电纺纤维自支撑催化剂用作空气电极, 使得储能器件特

别是柔性固态 ZABs 的装配时间大幅缩减, 同时柔韧性大大提升, 近年来在可穿戴电子器件中得到了广泛研究。当前的研究热点在于, 如何调整静电纺丝工艺使制备的电纺纤维在经过后续处理(如碳化)之后不仅能保持机械强度和韧性不变, 而且能同时高效驱动 ORR/OER 两个半反应。表 2 列出了近期报道的几种电纺纤维自支撑催化剂的 ORR 和 OER 性能, 可以看出它们都能满足高效的双功能催化剂的催化活性。Ji 等^[42]通过静电纺丝技术在纳米纤维的氮掺杂碳纳米片上锚定 Co 单原子制备得到

Co SA@NCF/CNF, 该催化剂显示出较低的可逆过电位 ($\Delta E=0.75$ V) (图 3a~3d)。其优秀的催化性能得益于在柔性自支撑结构上锚定金属单原子位点, 增强了原子利

用效率, 增加了活性位点以降低 ORR/OER 反应势垒, 同时自支撑催化剂相比于粉末催化剂改善了电子扩散速率和导电性, 表现出优异的双功能电催化性能。

表 2 近期报道的电纺纤维自支撑催化剂的 ORR 和 OER 性能

Table 2 ORR and OER performances of recently reported electrospun nanofibers for self-supported electrocatalysts

Catalyst	$E_{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$E_{j=10}/\text{V}$	$\Delta E/\text{V}$	n	References
Ni/MnO/CNF	—	0.83	1.58	0.75	4.00	[27]
CuCo ₂ S ₄ NSs@N-CNFs	0.96	0.82	1.55	0.73	3.99	[28]
Co ₃ O _{4-x} HoNPs@HPNCS-60	—	0.83	1.57	0.74	4.00	[41]
Co SA@NCF/CNF	—	0.88	1.63	0.75	4.00	[42]
CoNCNTF/CNF	0.97	0.86	1.61	0.75	3.90	[43]

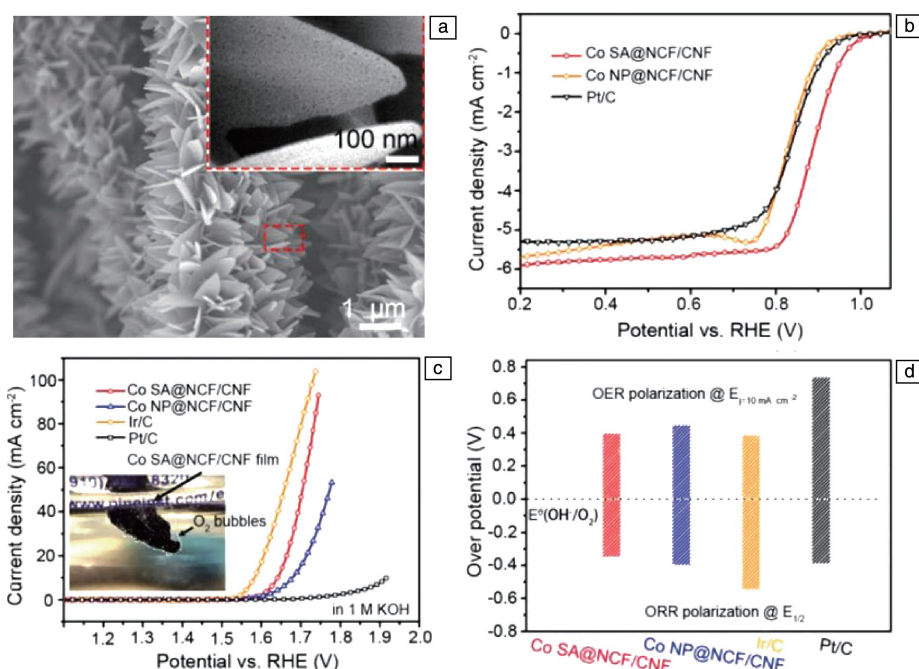


图 3 Co SA@NCF/CNF 的 SEM 照片(a), 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同催化剂的 ORR 极化曲线 (转速为 1600 r/min) (b), 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同催化剂的 OER 极化曲线(c), 不同催化剂 ORR 的 $E_{1/2}$ 与 OER 的 $E_{j=10}$ 之间的电位差 (ΔE) (d) [42]

Fig. 3 SEM image of Co SA@NCF/CNF (a), ORR polarization curves of different catalysts recorded at 1600 r/min with $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b), OER polarization curves of different catalysts recorded at $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (c), the potential gap (ΔE) between the $E_{1/2}$ of ORR and $E_{j=10}$ of OER for different catalysts (d) [42]

4 电纺纤维的锌-空气电池应用

4.1 基于电纺纤维催化剂的液态锌-空气电池

可循环充放电的液态 ZABs 的装置如图 4a 所示, 液态 ZABs 由锌片 (阳极)、气体扩散电极 (阴极) 和电解液 (如 6.0 mol/L KOH 或 0.2 mol/L ZnCl_2) 组成, 气体扩散电极包括气体扩散层 (GDL, 作为氧气输送通道可以加速 ORR/OER 过程中氧气的吸附/脱附速率, 确保电子高速传输, 且具有疏水性可以防止电解液流失)、集流体层

(作用是汇集和传导电子, 如碳布) 和催化层 (ORR 和 OER 发生反应的场所)。电纺纤维具有交联多孔和大比表面积等优点, 有利于不同金属锚定在其表面形成异质结构产生协同效应, 从而降低 ORR/OER 过电位, 同时改善 ZABs 的性能, 已被多次报道可以作为一种性能优良的双功能电催化剂应用于液态 ZABs 中, 表 3 列出并比较了近期报道的基于电纺纤维催化剂的液态 ZABs 的电池性能。如图 4b~4d 所示, Bian 等 [38] 通过将 Mg 掺杂到钙钛矿型 LaNiO_3 的电纺纤维中制备得到 $\text{LaNi}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$,

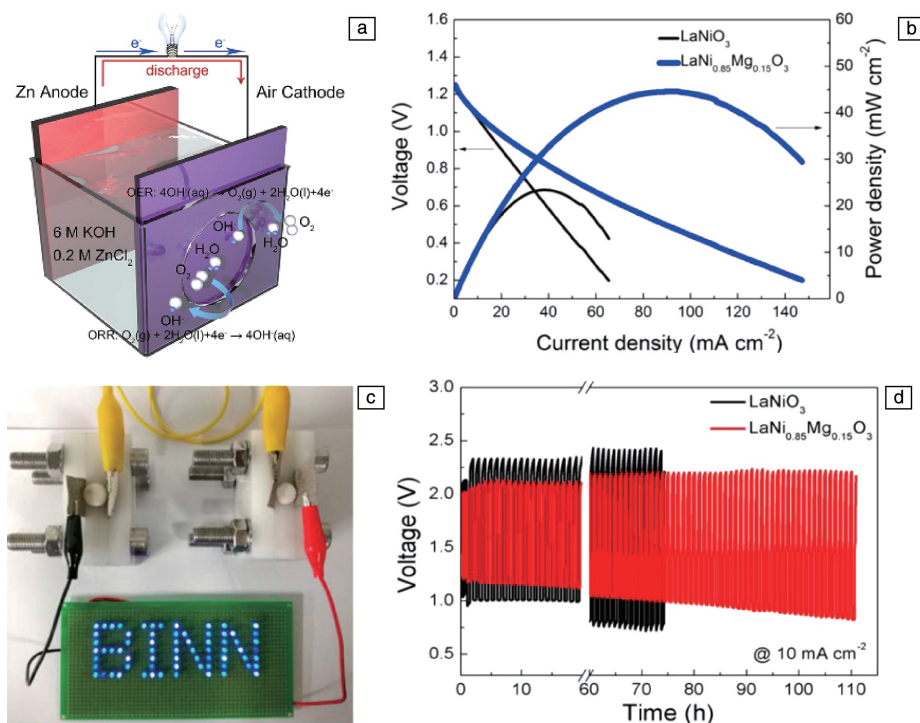


图 4 可循环充放电的液态 ZABs 的装置示意图(a); 基于 LaNi_{0.85}Mg_{0.15}O₃ 和 LaNiO₃ 催化剂的液态 ZABs 的极化曲线和功率密度曲线(b), 由两个液态 ZABs 串联供电的 LED 显示屏显示“BINN”字样(c), 基于不同催化剂的液态 ZABs 在恒定电流密度 10 mA · cm⁻²时的充放电循环测试, 每圈持续时间为 30 min(d) [38]

Fig. 4 Schematic configuration of rechargeable liquid ZABs (a); Polarization curves and power density curves of liquid ZABs based on LaNi_{0.85}Mg_{0.15}O₃ and LaNiO₃ air electrode catalysts (b), photograph of an indicator light LED screen showing the “BINN” powered by two liquid ZABs with the LaNi_{0.85}Mg_{0.15}O₃ air-cathode connected in series (c), galvanostatic pulse cycling at 10 mA · cm⁻² with a duration of 30 min per cycle of different cathodes (d) [38]

表 3 近期报道的基于电纺纤维催化剂的液态锌-空气电池的性能

Table 3 Performances of recently reported liquid ZABs based on electrospun nanofibers electrocatalysts

Catalyst	Cycling current density / (mA · cm ⁻²)	Discharge voltage/V	Charge voltage/V	Voltage gap/V	Cycling stability	References
Ni/MnO/CNF	10	1.20	2.13	0.93	350 cycles	[27]
CMO/S-300	5	1.25	1.93	0.67	120 cycles	[29]
N, F, P tri-doped carbon nanofibers	10	1.25	2.00	0.75	200 cycles	[32]
FeCo@MNC	20	1.00	1.90	0.90	24 h	[33]
NCO-A ₁	20	1.84	1.00	0.84	50 cycles	[34]
CMS/NCNF	10	1.14	2.13	0.98	100 h	[35]
FeCo-NCNFs-800	10	1.16	2.03	0.87	41.7 h	[36]
PrBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{2-x} Fe _x O _{5+δ} -NF	10	1.10	2.10	1.00	150 cycles	[37]
LaNi _{0.85} Mg _{0.15} O ₃	10	1.18	2.10	0.92	110 h	[38]
NCNF-1000	10	1.20	1.93	0.73	500 cycles	[39]
FeNi/N-CPCF-950	10	1.22	1.99	0.76	960 cycles	[40]
N-Co/CNF-300-10	10	1.25	2.00	0.74	100 cycles	[44]
Zn/Co-N@PCNFs-800	10	1.10	2.10	1.00	18 h	[45]

基于该催化剂的液态 ZABs 的极化曲线和功率密度曲线展现出较高的电流密度 (150 mA · cm⁻²) 和较大的峰值功

率密度 (45 mW · cm⁻²), 在充放电循环测试中展示出较小的可逆过电位 (0.92 V), 并且在经历 110 h 的稳定性测

试后,只出现了微弱的衰减,两个串联液态 ZABs 供电的 LED 屏幕显示出“BINN”字样,展示了基于该催化剂的 ZABs 的实用性。该催化剂优异的电化学性能得益于 Mg 的掺杂使得该钙钛矿型电纺纤维表面更便于与氧气结合发生反应,从而增强了其 OER 反应活性。因此,电纺纤维催化剂应用于液态 ZABs 空气电极具有重要的研究价值。

4.2 基于电纺纤维催化剂的柔性固态锌-空气电池

液态 ZABs 易受体积过大以及不易储存和运输等因素的影响。近年来,电子手表、可折叠曲面电子屏幕等可穿戴电子设备迅速进入公众视野,基于电纺纤维催化剂的柔性可穿戴储能器件,特别是具有较好力学性能的柔性固态 ZABs (图 5a) 是目前的研究热点,例如用被编织在衣服中的固态 ZABs 为手机(图 5b)和手表(图 5c)供电^[24]。柔性固态 ZABs 由凝胶电解质、阴极(与液态 ZABs 的气体扩散电极相同)和阳极(锌箔)组成(图 5a)。电纺纤维催化剂,尤其是电纺纤维自支撑催化剂具有优异的机械韧性和强度,以及大长径比和高孔隙率等特点,

使其在作为 ZABs 的空气电极时表现出令人满意的长循环寿命和高比容量,在此,表 4 列出并比较了近期报道的基于电纺纤维催化剂的柔性固态 ZABs 的电池性能,可以看到这些电池均表现出良好的充放电稳定性和较低的可逆过电位。其中, Ji 等在电纺纤维上均匀分布含 Co 的碳纳米管/碳纳米片,再经过氮掺杂得到 CoNCNTF/CNF 电纺纤维自支撑催化剂,如图 5d 和 5i 所示^[43],基于该催化剂的柔性固态 ZABs 展现出 $63 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的较大峰值功率密度,在充放电循环测试 68 个周期后仍可以保持 0.29 V 的可逆过电位。此外,它在不同折叠角度下显示出良好的电池稳定性(图 5e~5h)^[43]。该电池优异的电池性能得益于 Co 锚定的纳米片均匀分布在纳米纤维表面使得催化剂表面化学成分得到优化,展现出优异的 ORR/OER 催化活性以及低过电位,同时明显改善 ZABs 的电池性能。以上介绍的具有良好电池性能的示例表明了基于电纺纤维催化剂的柔性固态 ZABs 改善储能器件性能的可行性,未来有望研发出更加实用的储能器件。

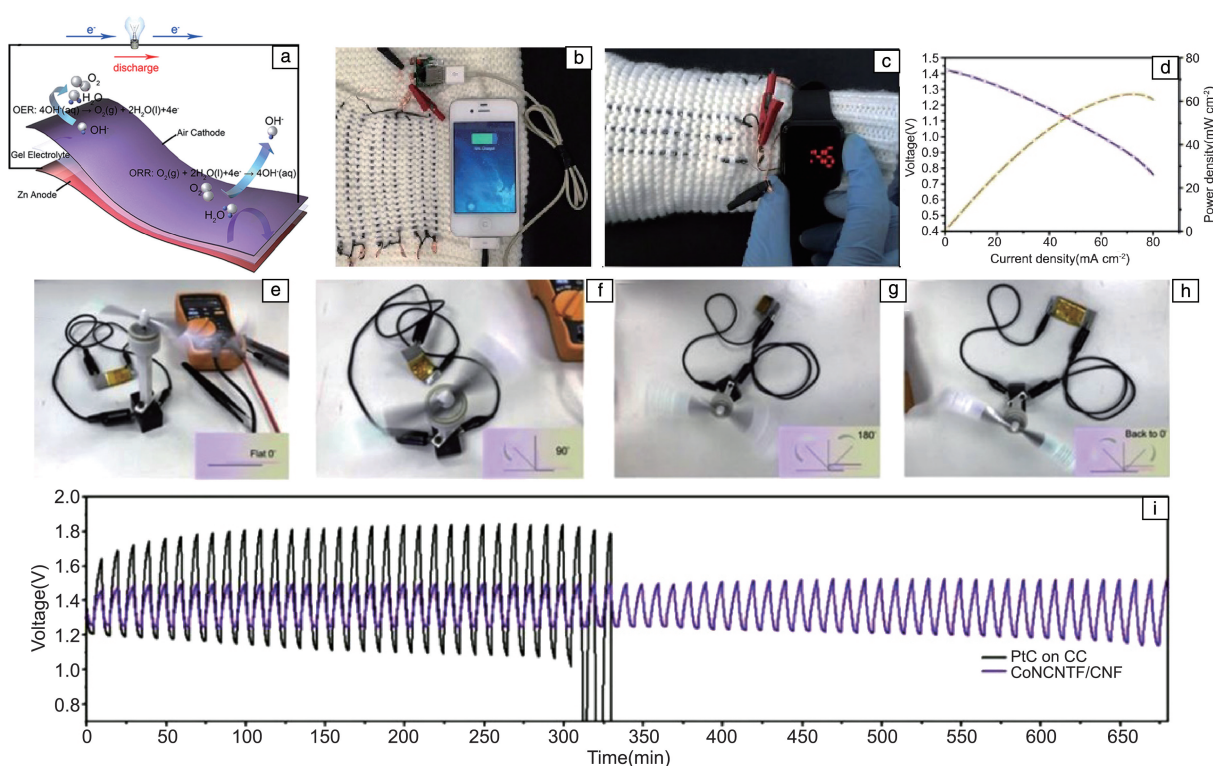


图 5 可循环充放电的柔性固态 ZABs 的装置示意图(a); 柔性固态 ZABs 被编织在衣服中给手机充电(b)和使 LED 手表正常工作(c)^[24]。基于 CoNCNTF/CNF 催化剂的固态 ZABs 的极化曲线和功率密度曲线(d), 不同弯曲条件下的固态 ZABs 给风扇正常供电(e~h), 基于不同催化剂的固态 ZABs 在恒定电流密度 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的充放电循环曲线(i)^[43]

Fig. 5 Schematic configuration of rechargeable flexible solid-state ZABs(a); a phone charged by a cloth (b) and an LED watch powered by the cloth (c) knitted with flexible solid-state ZABs^[24]. The discharge polarization curve and the power-current density curve of CoNCNTF/CNF-based solid-state ZABs(d), homemade all-solid-state flexible ZABs working under different bending conditions(e~h), galvanostatic discharge-charge cycling curves at $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ of the flexible all-solid-state ZABs with different air electrodes, respectively(i)^[43]

表 4 近期报道的基于电纺纤维催化剂的柔性固态锌-空气电池性能

Table 4 Performances of recently reported flexible solid-state ZABs based on electrospun nanofibers electrocatalysts

Catalyst	Cycling current density /(mA·cm ⁻²)	Discharge voltage/V	Charge voltage/V	Voltage gap/V	Cycling stability	References
CuCo ₂ S ₄ NSs@ N-CNFs	5	1.30	2.10	0.80	300 cycles	[28]
CMO/S-300	1	1.20	1.70	0.50	10 h	[29]
CMS/NCNF	5	1.20	1.93	0.73	7 h	[35]
NCNF-1000	2	1.00	1.78	0.78	48 cycles	[39]
Co ₃ O _{4-x} HoNPs@ HPNCS-60	3	1.20	1.73	0.53	50 cycles	[41]
Co SA@ NCF/CNF	6.25	1.25	1.85	0.60	90 cycles	[42]
CoNCNTF/CNF	0.5	1.21	1.50	0.29	68 cycles	[43]
Co ₃ O ₄ /MWCNT	0.5	1.20	2.08	0.88	130 cycles	[46]

5 结 语

虽然高性能储能器件已经开始在电动汽车和便携式可穿戴电子设备中开展应用，但是研发通用廉价的高效催化剂材料以实现储能器件尤其是 ZABs 的商业化生产仍有重要意义。拥有大比表面积、良好机械性能和交联多孔等优点的电纺纤维迅速成为先进储能器件 ZABs 中适用的双功能催化剂。当前研究的热点之一是开发空心结构的电纺纤维，空心结构的电纺纤维展现出更大的比表面积和孔隙率，这在暴露活性位点以及改善氧气的吸附附上发挥着关键作用，有效改善了 ORR/OER 反应动力学；第二个研究热点是通过静电纺丝将金属混入电纺纤维，已被证实不同金属间产生的异质界面与交联多孔的电纺纤维会发生协同效应，从而优化催化剂表面化学成分，有利于降低 ORR/OER 反应势垒，基于此类催化剂的 ZABs 展现出较为稳定的充放电循环性能以及较高的比容量；第三是开发自支撑结构电纺纤维，电纺纤维自支撑催化剂的发展消除了粉末催化剂添加粘结剂带来的弊端，同时使得电纺纤维交联多孔的优势尽显，从而提供更多活性物质的吸附位点，已被证实更适用于作为双功能催化剂以提升 ZABs 的电池性能。

但是对电纺纤维的研究仍处于起步阶段，当前还有许多技术性的难题亟待解决。首先，管中管结构的电纺纤维需要包含多个同轴注射器的喷丝头，不同注射器需对应不同聚合物前驱体，其复杂程度使得这项能极大提升电纺纤维催化剂活性的工艺难以实现商业化应用；其次，通过静电纺丝工艺可以制备得到直径从纳米到微米级别的纤维，但是很难在纳米尺度上始终如一地对微孔等形貌保持精准调控，这给产品的批量化生产带来了不确定性；另外，电纺纤维在实际生产过程中在很大程度上受到所需高压环境的影响，很难像纺织业一样实现大规模、大批量的生产，并且如何在后续碳化过程中保持

纤维布良好的机械柔韧性和强度也是一项难题；最后，电纺纤维在 ZABs 的应用中仍然存在很大的改进空间，比如电池循环稳定性不佳以及容量随时间延长而衰减等。因此，利用静电纺丝技术合理设计富含活性位点和交联多孔的纳米纤维，仍然是现阶段应该关注的热点问题，这将为金属-空气电池中空气电极电催化剂的研究提供新的思路，未来很有可能替代贵金属催化剂，走向产业化应用。

参考文献 References

- [1] LI B Q, ZHAO C X, CHEN S, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(19): 1900592.
- [2] PAN Y, LIU S, SUN K, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(28): 8614-8618.
- [3] QIAO Y, YUAN P, HU Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(46): 1804504.
- [4] LI B Q, ZHANG S Y, WANG B, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2018, 11(7): 1723-1729.
- [5] GUAN C, SUMBOJA A, WU H, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(44): 1704117.
- [6] JIANG H, GU J, ZHENG X, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2019, 12(1): 322-333.
- [7] LI Z, LV L, AO X, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 262: 118291.
- [8] FENG Q, ZHAO Z, YUAN X Z, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 260: 118176.
- [9] GUAN C, SUMBOJA A, ZANG W, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2019, 16: 243-250.
- [10] MA L, CHEN S, PEI Z, *et al.* ACS Nano[J], 2018, 12(2): 1949-1958.
- [11] ZOU H, LI G, DUAN L, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 259: 118100.
- [12] WU M, ZHANG G, QIAO J, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 61: 86-95.

- [13] JIN Q, REN B, CHEN J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 259: 117887.
- [14] ZHONG X, YI W, QU Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 260: 118188.
- [15] SUN H, LI Q, LIAN Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 263: 118139.
- [16] WANG H, YUAN S, MA D, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2015, 8(6): 1660–1681.
- [17] WANG M, YE C, LIU H, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2018, 57(7): 1963–1967.
- [18] CAVALIERE S, SUBIANTO S, SAVYCH I, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2011, 4(12): 4761–4785.
- [19] BÔAS N V, JUNIOR J B S, VARANDA L C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 258: 118014.
- [20] ZENG S, CHEN H, WANG H, *et al.* Small [J], 2017, 13(29): 1700518.
- [21] THAVASI V, SINGH G, RAMAKRISHNA S. Energy & Environmental Science [J], 2008, 1(2): 205–221.
- [22] INAGAKI M, YANG Y, KANG F. Advanced Materials [J], 2012, 24(19): 2547–2566.
- [23] LI L, PENG S, LEE J K Y, *et al.* Nano Energy [J], 2017, 39: 111–139.
- [24] LI Y, ZHONG C, LIU J, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 30(4): 1703657.
- [25] LI Y, DAI H. Chemical Society Reviews [J], 2014, 43(15): 5257–5275.
- [26] TANG C, WANG B, WANG H F, *et al.* Advanced Materials [J], 2017, 29(37): 1703185.
- [27] JI D, SUN J, TIAN L, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(13): 1910568.
- [28] PAN Z, CHEN H, JIE YANG Y M, *et al.* Advanced Science [J], 2019, 6: 1900628.
- [29] PENG S, HAN X, LI L, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2018, 8: 1800612.
- [30] WU M, WANG Y, WEI Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2018, 6(23): 10918–10925.
- [31] CHEN H, WANG N, DI J, *et al.* Langmuir [J], 2010, 26(13): 11291–11296.
- [32] ZHANG G, XIA B Y, XIAO C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2013, 52(33): 8643–8650.
- [33] LI C, WU M, LIU R. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2019, 244: 150–158.
- [34] PRABU M, KETPANG K, SHANMUGAM S. Nanoscale [J], 2014, 6(6): 3173–3181.
- [35] WANG Y, FU J, ZHANG Y, *et al.* Nanoscale [J], 2017, 9(41): 15865–15872.
- [36] YANG L, FENG S, XU G, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2019, 7(5): 5462–5475.
- [37] BU Y, GWON O, NAM G, *et al.* ACS Nano [J], 2017, 11(11): 11594–11601.
- [38] BIAN J, SU R, YAO Y, *et al.* ACS Applied Energy Materials [J], 2019, 2(1): 923–931.
- [39] LIU Q, WANG Y, DAI L, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(15): 3000–3006.
- [40] WANG Z, ANG J, LIU J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2020, 263: 118344.
- [41] JI D, FAN L, TAO L, *et al.* Angewandte Chemie International Edition [J], 2019, 58(39): 13840–13844.
- [42] JI D, FAN L, LI L, *et al.* Advanced Materials [J], 2019, 31(16): 1808267.
- [43] JI D, FAN L, LI L, *et al.* Carbon [J], 2019, 142: 379–387.
- [44] RAO P, CUI P, WEI Z, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(33): 29708–29717.
- [45] NIU Q, CHEN B, GUO J, *et al.* Nano-Micro Letters [J], 2019, 11(1): 147–163.
- [46] LEE D, KIM H W, KIM J M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2018, 10(26): 22210–22217.

(编辑 吴 锐)



特约撰稿人彭生杰

彭生杰:男,1981年生,南京航空航天大学材料科学与技术学院教授、博士生导师,江苏省特聘教授。2010年于南开大学获得博士学位(师从陈军院士),随后分别加入南洋理工大

学 Prof. Yan Qingyu 和新加坡国立大学 Prof. Seeram Ramakrishna (英国工程院院士)课题组进行博士后研究。一直从事微纳米结构及新型功能材料的设计、合成及其电化学储能与催化

性能研究。目前主持江苏省杰出青年科学基金项目、国家自然科学基金面上项目等10余项项目。发表论文125篇,其中以第一/通讯作者在 *Journal of the American Chemical Society*, *Ange-*

wandte Chemie International Edition 等知名期刊发表SCI论文60余篇, H-index 46。撰写英文专著一章,出版学术专著一部。申请中国发明专利15项,获授权2项。