

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180801808

基于碳纤维及其织物的柔性锂电池电极研究进展

陈悦, 赵永欢, 褚朱丹, 庄志山, 邱琳琳, 杜平凡

(浙江理工大学 材料与纺织学院、丝绸学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 随着可穿戴技术的快速发展,对柔性锂电池的需求日益增加,将电化学性能优异的活性电极材料与柔性纳米碳基材料进行复合,是目前制备高性能柔性锂电池电极的热门研究方向。本文主要对碳纤维及其织物在锂离子和锂硫电池柔性电极材料中的研究与应用情况进行综述,总结了制备柔性复合电极材料的不同方法及其进展,包括静电纺丝技术、水热法、热处理、涂覆、磁控溅射、原子层沉积和热刻蚀等,所获得的电极材料均在某方面表现出优异性能,例如可逆容量高、循环性能优异、力学强度增强等。最后对基于碳纤维及其织物的柔性锂电池电极的未来发展提出了展望。

关键词 柔性锂电池; 电极材料; 碳纤维; 碳纤维织物; 可穿戴技术

中图分类号: TS 176.5 文献标志码: A

Research progress of flexible lithium battery electrodes based on carbon fibers and their fabrics

CHEN Yue, ZHAO Yonghuan, CHU Zhudan, ZHUANG Zhishan, QIU Linlin, DU Pingfan

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract With the rapid development of wearable technology, the demand for flexible lithium batteries is increasing. The combination of active electrode materials with excellent electrochemical properties and flexible nano-carbon-based materials is a hot research direction for the preparation of high-performance flexible lithium battery electrodes. In this paper, the research and application of carbon fiber and fabric in flexible electrode materials of lithium ion and lithium sulfur battery were reviewed. The different methods and progress of preparing flexible composite electrode materials are summarized, including electrospinning technology, hydrothermal method, heat treatment, coating, magnetron sputtering, atomic layer deposition and thermal etching. All of the obtained electrode materials show excellent performance in some aspects, such as high reversible capacity, excellent cycle performance, and enhanced mechanical strength, etc. Finally, the prospect of the development of flexible lithium battery electrodes based on carbon fiber and fabric was put forward.

Keywords flexible lithium battery; electrode material; carbon fiber; carbon fiber fabric; wearable technology

随着科技的进步,对柔性电子设备的需求不断增加。锂电池由于能量密度高、安全性好、循环寿命长,是目前开发便携式柔性电子产品所广泛采用的供能器件。尤其是柔性锂电池的研究,对推动可穿戴电子设备的发展至关重要。当前,作为商用电极的石墨已接近其容量极限^[1],所以,除要解决锂电

池柔性化的技术难题外,还要进一步提升电极材料的容量^[2]。在这方面,各种纳米碳基材料包括碳纳米管、碳纤维和石墨烯,由于其柔性以及动力学上有利于离子/电子传输的结构而引起广泛关注。为提高电极效率和容量,改善循环效率,研究者采取将碳材料与金属氧化物、非金属氧化物、过渡金属及其氧

收稿日期: 2018-08-06 修回日期: 2018-12-18

第一作者: 陈悦(1995—),女,硕士生。主要研究方向为可穿戴纺织结构柔性锂电池。

通信作者: 杜平凡(1980—),男,副教授,博士。主要研究方向为可穿戴纺织结构柔性能源器件、智能纺织品、功能纺织品等。

E-mail: dupf@zstu.edu.cn.

化物等其他材料复合的方法。其中,碳纤维具有优良的导电性能且比表面积大,电化学性能稳定,机械柔韧性高,许多研究已将其作为电极材料或三维柔性基底^[3-5]。在电极材料中,碳基既作为结构中的缓冲区,同时又提供了良好的电子传输通道^[6]。本文主要对碳纤维及其织物在锂离子电池和锂硫电池柔性电极材料中的研究应用情况进行了综述。

1 锂离子电池的柔性化

锂离子(Li-ion)电池一般是使用锂合金金属氧化物为正极材料,石墨为负极材料,使用非水电解质的电池。制约锂离子电池柔性化的主要原因有^[7]:通常用金属材料作为集流体,遇弯折无法恢复,且弯折过程中电极材料易脱落;活性材料之间以及活性材料与集流体之间靠黏结剂黏合,相互之间也易脱落;电池组装过程中会堆叠或卷绕,形变会导致应力集中从而电池损坏。基于碳纤维及其织物制备电极材料是实现锂离子电池柔性化的一种重要途径,研究者们尝试了多种将活性材料与碳基结合的方法,例如静电纺丝技术、水热法、热处理、涂覆、喷涂、热刻蚀、磁控溅射和真空镀膜等。

1.1 静电纺丝技术

静电纺丝就是高分子流体静电雾化的特殊形式,此时雾化分裂出的物质不是微小液滴,而是聚合物微小射流,可运行相当长的距离,最终固化成纤维。通常是将静电纺丝与碳化,或其他处理方式相结合来制备锂离子电池柔性电极。

二氧化钛(TiO₂)电极具有较高的氧化还原电位,优异的容量保持率,低自放电特性以及在锂离子插入提取过程中小于4%的体积变化,赋予了其良好的结构稳定性和较长的循环寿命,但电子导电率低和锂离子的逸散性,尤其是理论容量低以及倍率性能差的缺点成为了其应用于锂电池的主要障碍。Li等^[8]将前驱体混合静电纺丝成膜,再结合控制热压烧结法,最终制备了非均相的钛酸亚铁(FeTiO₃)/TiO₂复合碳纤维膜,其作为独立电极时,能在300 mA/g的电流密度下100次循环后仍具有205.4 mA·h/g的可逆容量,可将其归结为基体体积变化小的TiO₂,容量高的FeTiO₃和具有良好导电性的三维网络这三者的协同作用。

TiO₂的单斜晶系具有开放通道,对锂存储表现出了赝电容性能,有利于电极的快充。Liu等先通过静电纺用聚丙烯腈(PAN)制备碳纤维前驱体,再高温活化,通过控制水解和冷凝过程,在纤维表面沉积薄层的TiO₂纳米片,然后在350℃空气中热退火

完全去除有机残留物,从而直接获得TiO₂/活性碳纤维(ACF)膜用作电极。TiO₂纳米片因其内部开放的通道结构,大的表面积,较短的扩散长度,确保了锂存储的快速进行。而碳纳米纤维(CNF)支架可轻松使离子进入,则赋予了电极良好的导电性和高机械灵活性^[9]。

锡(Sn)理论上作为电极其比容量为994 mA·h/g,是石墨烯的2倍。若SnO_x直接作为电极,因其在充放电的过程中体积会膨胀,所以循环性能较差。Zhang等^[10]先静电纺PAN成膜再经750℃碳化,制备出SnO_x-CNF独立电极,SnO_x以超细颗粒的形式均匀分布在CNF中,测试表明该电极在不同放电速率下的比容量远高于SnO_x电极。

碳化钨、碳化钒和碳化钼(MoC)等属于过渡金属碳化物(TMC),呈现出金属主晶格的金属结构,其中晶格空隙填充有碳原子,表现出优异的力学、化学和热性能。Lee等^[11]采用静电纺丝技术,先将无定形钼(Mo)前驱体和PAN共混纺丝,且分别作为钼和碳源,在N₂气氛下加热煅烧,最终制备出三维结构的MoC/CNF电极,嵌入了MoC的碳纳米纤维电极表现出良好的电化学性能,即高比容量以及高电流密度下的优异循环性能。

氧化锰(MnO)的理论比容量约756 mA·h/g,电压滞后小,成本低且环保,所以也被研究应用于锂离子电池电极,但MnO最大的问题在于,它可以与锂反应形成金属锰(Mn),在循环过程中会产生严重的团聚和反复的体积变化,可能导致整个电极的粉碎并使Mn脱落溶解到电解质中,从而造成容量的快速衰减。而Wang等^[12]通过主客体相互作用和高压静电纺丝技术,制备了具有核壳结构的MnO/CNF复合薄膜,流程如图1所示,膜中MnO的粒径较小,电子传递阻力较低,所以锂离子迁移速度较快,这主要归因于PAN、β-环糊精(β-CD)和Mn离子间的分子间非共价组装行为,双层碳结构提高了电极的稳定性,并能阻止Mn脱落溶解到电解质中。同时β-CD的弯曲环结构增强了外部碳层的柔性和比表面积。该种电极材料在电化学性能测试中展现了高可逆容量,优异的倍率性能和优良的可循环性。

Li等^[13]采用绿色合成的方法,将静电纺丝与溶胶-凝胶法相结合,制成了四氧化三锰(Mn₃O₄)/氮掺杂多孔碳纤维(NPCF)正极材料。该材料在50 mA/g时,可逆比容量高达1058 mA·h/g,是商用石墨烯的4倍,且500次循环后,容量没有明显下降。这些优异的性能归因于混合物中的开放孔隙、NPCF稳定的一维结构以及Mn₃O₄与NPCF之间较强的相互作用。充足的孔隙空间可以适应体积变化

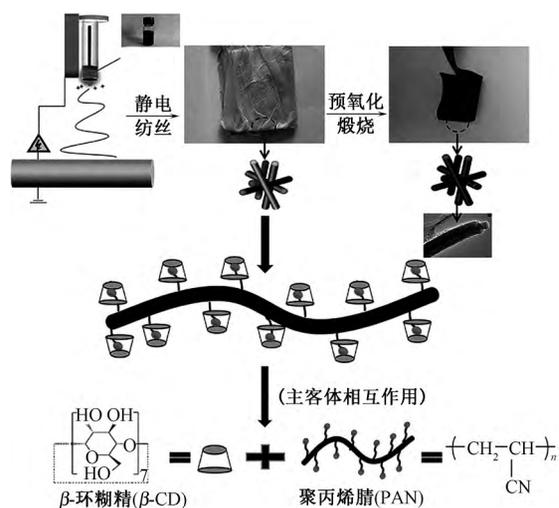


图 1 MnO / CNF 复合膜制备示意图

Fig.1 Schematic diagram the fabrication of MnO/CNFs composite film

并确保 Li^+ 嵌入/脱嵌过程中的高 Li^+ 通量。这种复合材料成本低,合成方法简易,且具有环境相容性和优异的电化学性能。

过渡金属氧化物二氧化钼 (MoO_2) 作为电极材料,也具有优异的电子运输能力。管纪鹏^[14]运用高压静电纺丝技术,制备了 MoO_2/C 复合纳米纤维负极。通过测试表明,纳米级 MoO_2 颗粒均匀的分散在碳基中,提升了电子和离子的传输效率,实现 MoO_2 的储锂机制向转换反应机制转变,有效提高了电池的比容量。同时,他还尝试了将多壁碳纳米管(MWCNTs)加入复合材料中,以MWCNTs为芯, MoO_2/C 为皮层,制成了“纳米电缆”结构。MWCNTs因其高导电性和柔韧性,不仅提升了复合材料的导电性能,也提高了离子的扩散速率和电极材料的利用效率。

1.2 水热法

水热法是指在密封的压力容器中,以水作为溶剂、粉体经溶解和再结晶的材料制备方法。

Shen等^[15]采用两步合成法,先在碳织物上生长超薄的 TiO_2 纳米片,然后通过化学锂化转化为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO),制作成的电极展现了优良的倍率性能和良好的循环稳定性(在 10C 速率下,200次循环后容量损失仅为 5.3%)。碳纤维织物不仅起到了柔性基底的作用,同时还充当了集流体,使电解质离子更容易通过,提高了 Li^+ 和电子转移速度,并且没有使用黏合剂和导电剂。Luo等^[16]则采用籽晶辅助水热法,先将 TiO_2 覆在碳纤维织物上,然后再形成 $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米阵列,它在电流密度为 120mA/g 时,第1次充放电比容量大约为 $422\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $497\text{mA}\cdot\text{h/g}$,150次循环后仍具有良

好的容量保持率,该结果表明复合结构组分对电化学性能有协同作用。

尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 是所谓的“零应变” Li^+ 插层材料, Jiang等^[17]在平纹编织的碳纤维织物上生长了LTO纳米片。首先将碳纤维织物浸渍煅烧形成 TiO_2 种子层,然后在温和的水热条件下,由液态钛源和锂源,通过 TiO_2 晶种辅助在碳纤维织物上生成分级的锂化钛酸盐纳米片阵列,最后再低温退火形成LTO纳米片。该电极发挥了层状LTO纳米片阵列与碳基的协同作用,使电化学性能得到了很好的改进。

由于二元金属氧化物比单金属氧化物具有更高的电化学活性和容量,因此 Shen等^[18]将简单的表面活性剂辅助水热法与后退火处理结合,在碳纤维织物上生长了具有牢固附着力的介孔钴酸镍(NiCo_2O_4) 纳米线,该种纳米线是由许多高度结晶的纳米颗粒组成。在这种电极的构架中,纳米线是直接生长在衬底上的,相邻纳米线之间有一定的空间,本身又具有大量的中孔结构,所以能缓解充放电过程中的体积变化,同时缩短了离子和电子扩散路径长度,加快了传输速度。

Wang等^[19]在不使用黏结剂的情况下,用水热法在碳纤维上生成了海胆状的钴酸锌(ZnCo_2O_4),在100次循环后,其存储比容量仍达到 $1180\text{mA}\cdot\text{h/g}$,即使在 20C 的较高充电速率下测试其快充性能,比容量也能达到 $750\text{mA}\cdot\text{h/g}$,将其组成完整电池后,在机械弯曲的情况下,也具有较好的稳定性。Li等^[20]在碳纤维上通过简易的水热法大规模生长了 $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ 纳米线,形成了分层的三维结构,测试证明其具有较高的可逆容量(电流密度为 300mA/g ,比容量为 $900\sim 1100\text{mA}\cdot\text{h/g}$),循环性能和倍率性能较好,具有高柔韧性和耐高温性,在 $4\sim 60\text{C}$ 温度变化中性能稳定,弯折600次后,电压仅略微变化,探究其主要原因是纳米线的紧密排列增强了其力学性能,导致接触电阻和转移电阻几乎不变。

王健波^[21]通过调整水热反应的温度和时间,在碳布上生成了不同形貌的四氧化三钴(Co_3O_4) 纳米线阵列,证明了不同形貌对柔性电极的电化学性能有较大的影响,继而他还采用了2种方法进行表面改性:一是采用原子层沉积法沉积 SnO_2 ,使电极材料的比容量提高到了 $1254.6\text{mA}\cdot\text{h/g}$,且循环性能优良;二是用浸渍法在电极表面包覆碳层,形成了多重包覆结构,显著提高了电极材料的导电性能和结构稳定性,使其在高倍率下也能保持较好的循环性能。

Balogun 等^[22]在碳纤维织物上制备了赤铁矿(α - Fe_2O_3) ,再于氨气中氮化提高赤铁矿的导电率,通过观察发现 氮化后的赤铁矿表面更粗糙。经过这种方法处理的电极,在 10 A/g 电流密度下,能量密度和功率密度分别达到 163 W·h/kg、24 328 W/kg。

1.3 热处理方法

热处理是指材料在固态下,通过加热、保温和冷却的手段使材料性能得到优化的过程。制备电极过程中通常通过炭化过程,使前驱体转化为理想的材料。

Gao 等^[23]对棉织物进行了两步热处理:第 1 次热处理 棉纤维在活化过程中自发变成了 ACF 且呈现多孔的管状结构,成功地嵌入镍(Ni)纳米颗粒,外层包裹了多层石墨烯片;第 2 次用硫磺对 ACF/Ni-石墨烯进行热处理后,ACF 中的 Ni 纳米粒子转变成具有超大表面积的 NiS_2 纳米球,而 ACF 纤维和石墨烯保持原样。最终制备了嵌入 NiS_2 纳米小球并且用石墨烯片包裹的多孔 ACF 管状纤维。这种纳米结构能在充放电过程中很好地保持结构稳定,组装成电池时,具有非常高的初始放电比容量(0.01 C, 1 710 mA·h/g),以及显著的倍率性能(1 C, 100 次循环后放电比容量约 645.3 mA·h/g)和优异的循环稳定性(0.1 C, 400 次循环后放电比容量回复至 1 016 mA·h/g)。

Deng 等^[24]将带负电荷的聚苯乙烯(PS)纳米球均匀地分散到硫代钼酸铵(ATM)和葡萄糖水溶液中,然后通过静电吸引力使 PS 纳米球在碳纤维织物表面自组装。之后,协调炭化过程中 ATM 的分解速率和葡萄糖炭化速率,最终获得这种三维纳米结构的碳纤维织物负载二硫化钼(MoS_2)/C,该电极具有较高的充放电容量和快速充放电能力,以及良好的循环稳定性(100 次循环后容量保持率为 93%)。 MoS_2 /C 用于提升锂电池性能的关键在于超小的 MoS_2 纳米片/碳杂化体形成了三维大孔结构,避免了 MoS_2 的堆叠和重叠,留下足够的空间解决充放电过程中体积膨胀的相关问题。

1.4 其他技术

1.4.1 涂覆和喷涂方法

Liu 等^[25]运用喷涂方法,将硅(Si)纳米线覆于碳纤维织物上再进行热处理,将其作为阳极组装成完整的锂电池,证明其具有较高的比容量(在 0.2 C 时为 2 950 mA·h/g),良好的重复性和倍率性能(在 5 C 高速率下,比容量大于 900 mA·h/g),循环寿命长,在曲率、温度和湿度等外部条件变化的情况下,仍具有优异的稳定性。主要是 Si 纳米线附着在碳纤维织物上,形成了非常好的附着力和电接触,且

一维纳米线有利于 Li^+ 的插入/提取,降低了活性功能材料和电解质之间的交换电阻。

1.4.2 磁控溅射方法

磁控溅射是物理气相沉积的一种。Cheng 等^[26]先利用常规磁控溅射技术制备铜膜涂布的碳纤维织物,随后用溶液浸泡法生长高度有序的氧化铜(CuO)纳米片。电极性能得到提高的原因可归结于:电子和离子的扩散长度缩短,转移速度加快,二维片状结构也能有效地容纳体积膨胀的变化;碳纤维织物基材本身就具有高柔韧性和导电性;铜中间层起到黏合的作用,同时增强了形态的稳定性;三维分层结构使活性物质和电解质之间较大的接触面积。

1.4.3 原子层沉积方法

原子层沉积(ALD)是一种将物质以单原子膜形式一层一层地镀在基底表面的方法,可在复杂构型表面形成无针孔且超薄的保形涂层。Joshi 等^[27]采用 ALD 技术在 SnZnO /碳纳米纤维复合材料表面沉积了 TiO_2 ,测试证明复合材料的核心区域几乎均匀地被 TiO_2 覆盖,通过该种涂覆钝化层的改性,能提高复合材料稳定性,并防止电解质和电极的分解。

1.4.4 热刻蚀方法

热刻蚀是采用酸在高温条件下,对材料进行处理。Balogun 等^[28]通过热刻蚀方法,先在碳纤维织物上生长出羟基氧化铁(FeOOH),然后在高温下进行酸处理,从而获得了 N 掺杂的多孔碳纤维织物 CC-FeD 。碳纤维织物表面经过掺杂 N 增加了其电化学活性和电导率,将其作为钴酸锂(LCO)涂层的基底组装电池,经过测试,在电流密度为 0.125 mA/cm² 和 5.0 mA/cm² 时,最大体积能量密度和功率密度分别为 43 W·h/cm³ 和 800 W/cm³,且在电流密度为 1.0 mA/cm² 下 200 次循环后,电池容量为初始容量的 87%,展现了较好的电化学稳定性和循环性能。

1.4.5 真空镀膜方法

真空镀膜是指在高真空条件下加热金属或非金属材料,使其蒸发并凝结于镀件表面而形成薄膜的方法。红磷(P)的理论比容量巨大,达到 2 596 mA·h/g, Du 等^[29]采用红磷以真空蒸发镀膜的方式,沉积在炭化后的空心织物上,红磷负载量为 73%,这种电极初始放电容量高于纯红磷电极,但循环性能较差,通过再负载氧化石墨烯(GO)可使性能显著提高。

目前对于柔性锂离子电池电极的制备,除了材料选择,还有电极材料结构的设计,制备的电极大都已经能做到不需要黏合剂,但很少能一步成型,同时柔性锂离子电池大多微型化,封装过程使非活性物

质占比增加,同时柔性化增大了对材料的要求,从而导致了其能量和功率密度较传统的块状电池有所下降,多数文献只报道其与面积相关的能量和功率密度,而避免提及与体积相关的参数^[30],这是目前研究中急需面对的难题。

2 锂硫电池的柔性化

锂硫(Li-S)电池是以硫元素作为电池正极,金属锂作为负极的一种锂电池,其硫储量丰富,价格低廉,尤其是理论容量达到 $1\ 675\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,Li与S之间的电化学反应为Li-S电池提供了高达 $2\ 600\ \text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的能量密度,比最先进的Li-ion电池高3~5倍,所以Li-S电池也具有较好的应用前景;但作为正极材料的S在锂化之后体积会增加,这种体积变化会造成活性材料和电极材料的结构破坏,且在充放电过程中,可溶性多硫化锂在浓度和电场梯度的共同作用下,会产生“穿梭效应”使容量迅速降低,这是目前锂硫电池应用的主要障碍^[31]。在过去一段时间的研究中,用碳材料承载硫受到了很多关注,该方法已经被证明可成功提高硫基电极的电化学性能,同时,碳材料包括碳纳米管、碳纤维薄膜等,可作为S的柔性基体制备柔性电极^[32]。

Zhao等^[33]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为碳源,将其与二氧化硅(SiO_2)前驱体混合静电纺丝成膜,然后炭化刻蚀掉 SiO_2 ,从而使碳纳米纤维展现了独特的孔隙结构:大孔居中,并被表面附近的中孔和微孔密集包围;最后通过溶液渗透将S包封在孔中,再通过熔体扩散的方法制备了柔性S/分级多孔碳纳米纤维(HPCNF)布作为独立电极,制备过程如图2所示。HPCNF中的多孔能适应电化学循环过程中的体积膨胀问题,此外,分层体系也显著改善了循环过程中多硫化物的逃逸问题。

Cao等^[32]将PAN与PS共混静电纺丝再炭化,通过热熔灌硫制备出具有介孔结构的复合电极;该电极具备的介孔结构减少了多硫化物的溶解,在循环过程中也能缓冲S的体积膨胀,所以显示了优异的循环性能。Kang等^[34]将该种共混溶液用电吹法纺丝,加上热处理,再通过升华的方式将S结合到纤维中。这样的纤维同时具备了微孔、中孔和大孔结构,微孔利于S的存储,中孔和大孔就阻碍了多硫化物的扩散。Caitlin等^[35]直接将PAN静电纺丝之后炭化,然后在其表面涂硫粉,用热压机热压5s,制备了S-CNF电极。由于PAN纤维没有完全炭化,使得表面残留了表面官能团,能用于锚定多硫化物,同时,纤维间的大孔促进了电解质扩散到S中发生氧

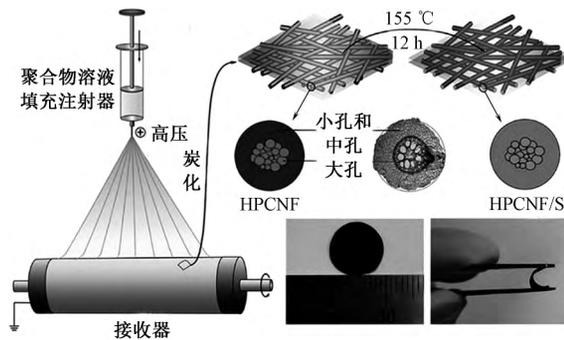


图2 PVP/P123/TEOS的热解电纺膜合成HPCNF布的示意图以及制备用于锂硫(Li-S)电池的无粘合剂阴极的柔性S/HPCNF复合材料

Fig.2 Schematic illustration of synthesis of HPCNF cloth from pyrolyzing electrospun membrane of PVP/P123/TEOS and preparation of flexible S/HPCNF composite as binder-free cathode for lithium sulfur (Li-S) batteries

化还原反应,因此,也获得了较好的循环特性。

Wang等^[36]首先制备 TiO_2/CNF 复合材料,然后负载硫化锂(Li_2S),使用 Li_2S 代替S是为了避免严重的体积变化。复合纤维作为 Li_2S 的基材,可以作为 Li_2S 和电解质的物理屏障,也能增强多硫化物的吸附防止其溶解,最重要的是还能原位催化吸附的多硫化物还原成 Li_2S ,使倍率性能大大提升。

Chung等^[37]直接将商业棉垫中的棉花作为原材料,简单炭化制成碳棉直接用作电极包容材料,采用六硫化二锂(Li_2S_6)阴极电解液($80\ \mu\text{L}$)浸渍碳棉,从而直接作为独立电极。测试证明,经过炭化后,棉花转化为轻质立体碳基质,很好地保留了棉花原有的蓬松和多孔形态,具有卓越的柔韧性和力学强度,同时碳棉的大量微孔载入并固定了大量的活性物质,促进Li-S体系的氧化还原反应,使电池保持良好的动态和静态稳定。

Ren等^[38]在棉布上涂覆硫化钴(CoS),然后在惰性气氛中退火处理,致使 CoO/Co 嵌入到纤维中,纤维多孔结构也是由于 Co^{2+} 在还原过程中消耗碳而形成的,最后将S通过气相沉积的方式负载上去。金属Co和极性CoO为可溶性多硫化物提供了吸附位点,该种设计也较好地起到了抑制多硫化物扩散的作用。Gao等^[39]将竹纤维织物炭化,采用简单的浸涂和干燥过程,在炭化织物上负载了CNT、S和 TiO_2 纳米颗粒,测试证明该电极获得了优异的循环稳定性,在 $200\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 的硫负载以及2C下400次充放电循环后,容量保持率为94%。这种硫含量为 $7.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 的复合电极电容量高达 $5.2\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,高于目前的商业水平($3.0\sim 4.0\ \text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$)。

Elazari等^[40]通过简单的浸渍在活性碳纤维织

物表面负载硫,不需要黏结剂和导电剂,可以直接作为独立电极,测试其电化学性能证明,ACF 的厚度和纤维直径对电池的比容量及循环性能有影响。而 Han 等^[41]在这个基础上,又在多孔碳纤维织物表面采用 ALD 技术,涂覆了 0.5 nm 厚的氧化铝(Al_2O_3)作为正负极间的活化物质。第 1 次循环时,放电比容量较未经 ALD 处理的提升了 25%,40 次循环后是其放电比容量的 114%,并且通过测试表明,经过处理的碳纤维织物能吸附更多溶解在电解质中的硫化物。

Zhong 等^[42]采用了商用碳纤维织物作为材料,先通过化学刻蚀处理成多孔碳纤维,再结合溶剂热-超临界流体法,在纤维上生长氮化钒(VN)纳米带阵列,最后负载 S 制成电极。具有高度多孔结构的碳纤维为容纳活性硫提供了大空间,交联的迷宫型通道能物理固定多硫化物,同时 VN 纳米带阵列显示出强烈的化学锚定多硫化物的能力,从而形成了物理阻挡和化学吸收的双层阻挡效果,延迟了穿梭效应,也明显地提高了电极容量,增强了循环性能。

阳极氧化铝材料(AAO)是一种多孔纳米材料,多孔氧化铝因为其孔分布均匀、孔径统一、孔型可控等特点,可以作为纳米材料生长的模板。Zheng 等^[43]采用 AAO 模板热炭化 PS,制备了中空碳纳米纤维,并使硫涂覆在纤维内壁上。中空碳纳米纤维的高纵横比减少了多硫化物在有机电解质中的随机扩散,而薄碳壁也允许锂离子的快速传输,在 0.2 C 下,充放电循环 150 次后可逆比容量为 730 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

目前碳纤维在柔性锂硫电池中的研究还相对较少,硫基材料多是物理负载在碳纤维上,并没有形成化学结合,同时,对多硫化物扩散的抑制也大多通过孔隙的调控进行,效果也不是特别理想,所以,还需要进一步的探索。

3 总结与展望

碳纤维及其织物制备过程简易,价格低廉,用于柔性锂电池,包括柔性锂离子电池、锂硫电池、锂氧电池等,都有着较大的应用前景。

目前,实验室大都采用活性材料与碳基结合的方式制备柔性锂电池电极材料。水热法是最常用的方法,通过水热在碳纤维织物表面生成活性材料。也可采用静电纺丝技术将活性材料和碳基材料的前驱体纺丝成膜,再经炭化制备成复合材料,后续再经表面改性来提升电极材料的电化学性能,表面改性方法包括原子层沉积、磁控溅射和热刻蚀等。制备

的电极通常具有较好的拉伸性能和力学强度,也减少了黏合剂的使用。

然而,该领域的研究还面临着以下 3 个方面的问题等待攻克:1) 如何确保柔性电极的拉伸强度和抗弯折性能,同时还要兼顾电池本身的循环性能和电化学性能;2) 如何解决为满足柔性锂电池微型化和柔性化的要求,而导致的其能量和功率密度较传统的块状电池有所下降的问题;3) 如何使用更为简易和经济的方式进行大规模生产。这些问题需要研究人员进一步探索 and 解决。

FZXB

参考文献:

- [1] LI D, WANG D, RUI K, et al. Flexible phosphorus doped carbon nanosheets/nanofibers: electrospun preparation and enhanced Li-storage properties as free-standing anodes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 27-33.
- [2] DUSASTRE V, TARASCON J M, MICHAEL Grätzel, et al. *Materials for Sustainable Energy: a Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* [M]. UK: Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, 2010: 171-179.
- [3] ZHU J, SAKAUSHI K, CLACEL G, et al. A general salt-templating method to fabricate vertically aligned graphitic carbon nanosheets and their metal carbide hybrids for superior lithium ion batteries and water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5480-5485.
- [4] LIU T, FINN L, YU M, et al. Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(5): 2522-2527.
- [5] WANG G, WANG H, LU X, et al. Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2676-2682.
- [6] HE Y H, MATTHEWS B, WANG J Y, et al. Innovation and challenges in materials design for flexible rechargeable batteries: from 1D to 3D [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 735-753.
- [7] 闻雷,陈静,罗洪泽,等. 石墨烯在柔性锂离子电池中的应用及前景 [J]. *科学通报*, 2015, 60(7): 630-644.
WEN Lei, CHEN Jing, LUO Hongze, et al. Graphene for flexible lithium-ion batteries: applications and prospects [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(7): 630-644.
- [8] LI J Q, JING M X, HAN C, et al. A 3D heterogeneous $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2 @ \text{C}$ fiber membrane as a self-standing anode for power Li-ion battery [J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(4): 332-339.

- [9] LIU S, WANG Z, YU C, et al. A flexible $\text{TiO}_2(\beta)$ -based battery electrode with superior power rate and ultralong cycle life [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(25): 3462-3467.
- [10] ZHANG B, YU Y, HUANG Z, et al. Exceptional electrochemical performance of freestanding electrospun carbon nanofiber anodes containing ultrafine SnO_x particles [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(12): 9895-9902.
- [11] LEE G H, MOON S H, KIM M C, et al. Molybdenum carbide embedded in carbon nanofiber as a 3D flexible anode with superior stability and high-rate performance for Li-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 7972-7977.
- [12] WANG F, LI C, ZHONG J, et al. A flexible core-shell carbon layer MnO nanofiber thin film via host-guest interaction: construction, characterization, and electrochemical performances [J]. *Carbon*, 2017, 128: 277-286.
- [13] LI Z, TANG B H. Mn_3O_4 /nitrogen-doped porous carbon fiber hybrids involving multiple covalent interactions and open voids as flexible anodes for lithium-ion batteries [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(24): 5862-5873.
- [14] 管纪鹏. 静电纺丝法制备柔性锂离子电池负极材料及其性能研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2015: 71-72.
GUAN Jipeng. Fabrication of flexible anode materials for flexible lithium-ion battery via electrospinning [D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2015: 71-72.
- [15] SHEN L, DING B, NIE P, et al. Advanced energy-storage architectures composed of spinel lithium metal oxide nanocrystal on carbon textiles [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11): 1484-1489.
- [16] LUO Y, LUO J, JIANG J, et al. Seed-assisted synthesis of highly ordered $\text{TiO}_2 @ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell arrays on carbon textiles for lithium-ion battery applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6559-6566.
- [17] JIANG C, DING W, WU H, et al. Hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheet arrays anchoring on carbon fiber cloth as ultra-stable free-standing anode of Li-ion battery [J]. *Ceramics International*, 2017, 44(3): 3040-3047.
- [18] SHEN L, CHE Q, LI H, et al. Metal oxides: mesoporous NiCo_2O_4 nanowire arrays grown on carbon textiles as binder free flexible electrodes for energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2736-2736.
- [19] LIU B, WANG X F, LIU B Y, et al. Advanced rechargeable lithium-ion batteries based on bendable ZnCo_2O_4 -urchins-on-carbon-fibers electrodes [J]. *Nano Research*, 2013, 6(7): 525-534.
- [20] LI W, WANG X, LIU B, et al. Highly reversible lithium storage in hierarchical $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ nanowire arrays/carbon textile anodes. [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2013, 19(26): 8650-8656.
- [21] 王健波. CO_3O_4 纳米线/碳布柔性电池负极的制备及其电化学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 3-4.
WANG Jianbo. Preparation and electrochemical performance of CO_3O_4 nanowire/carbon fabric flexible battery anode [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 3-4.
- [22] BALOGUN M S, WU Z, LUO Y, et al. High power density nitrated hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods as anode for high-performance flexible lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 308: 7-17.
- [23] GAO Z, SONG N N, ZHANG Y Y, et al. Cotton-textile-enabled, flexible lithium-ion batteries with enhanced capacity and extended lifespan [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(12): 8194-8203.
- [24] DENG Z, JIANG H, HU Y, et al. 3D ordered macroporous $\text{MoS}_2 @ \text{C}$ nanostructure for flexible Li-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(10): 20-26.
- [25] LIU B, WANG X, CHEN H, et al. Hierarchical silicon nanowires-carbon textiles matrix as a binder-free anode for high-performance advanced lithium-ion batteries. [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(15): 1622-1628.
- [26] CHENG S, SHI T, TAO X, et al. In-situ oxidized copper-based hybrid film on carbon cloth as flexible anode for high performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 492-499.
- [27] JOSHI B, SAMUEL E, KIM M W, et al. Atomic-layer-deposited $\text{TiO}_2\text{-SnZnO}$ /carbon nanofiber composite as highly stable, flexible and freestanding anode material for lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018(338): 72-81.
- [28] BALOGUN M S, QIU W, LYU F, et al. All-flexible lithium ion battery based on thermally-etched porous carbon cloth anode and cathode [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 446-455.
- [29] Du Y, Tang Y, Chang C. Hollow carbon cloth enhances the performance of red phosphorus for flexible lithium ion battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14): 2938-2942.
- [30] 刘冠伟, 张亦弛, 慈松, 等. 柔性电化学储能器件研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(1): 52-68.
LIU Guanwei, ZHANG Yichi, CI Song, et al. Research progress on flexible electrochemical energy storage devices [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(1): 52-68.
- [31] 闻雷, 梁骥, 石颖, 等. 柔性锂硫电池的材料设计与实现 [J]. *储能科学与技术*, 2018, 3(7): 465-470.
WEN Lei, LIANG Ji, SHI Ying, et al. Materials design and its implementation for flexible Li-S batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 3(7):

- 465-470.
- [32] CAO Z , WANG C , CHEN J. Novel mesoporous carbon nanofibers prepared via electrospinning method as host materials for Li-S battery [J]. *Materials Letters* , 2018 , 225: 157-160.
- [33] ZHAO X , KIM M , LIU Y , et al. Root-like porous carbon nanofibers with high sulfur loading enabling superior areal capacity of lithium sulfur batteries [J]. *Carbon* , 2018 , 128: 138-146.
- [34] KANG W , FAN L , DENG N , et al. Sulfur-embedded porous carbon nanofiber composites for high stability lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal* , 2018 , 333: 185-190.
- [35] CAITLIN D , SHENG-HENG C , ARVINDER S , et al. Binder-free , freestanding cathodes fabricated with an ultra-rapid diffusion of sulfur into carbon nanofiber mat for lithium , sulfur batteries [J]. *Materials Today Energy* , 2018 , 9: 336-344.
- [36] WANG X , BI X , WANG S , et al. High-rate and long-term cycle stability of Li-S batteries enabled by $\text{Li}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ -impregnated hollow carbon nanofiber cathodes [J]. *ACS applied materials & interfaces* , 2018 , 10(19) : 16552-16560..
- [37] CHUNG S H , CHANG C H , MANTHIARM A. A carbon-cotton cathode with ultrahigh-loading capability for statically and dynamically stable lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Nano* , 2016 , 10(11) : 10462 - 10470.
- [38] REN W , MA W , UMAIR M M , et al. CoO/Co-activated porous carbon cloth cathode for high performance Li-S batteries [J]. *Chem Sus Chem* , 2018 , 11(16) : 2695-2702.
- [39] GAO P , XU S , CHEN Z , et al. Flexible and hierarchically structured sulfur composite cathode based on the carbonized textile for high-performance Li-S batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* , 2018 , 10(4) : 3938-3947.
- [40] ELAZARI R , SALITRA G , GARSUCH A , et al. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries [J]. *Advanced Materials* , 2011 , 23(47) : 5641-5644.
- [41] HAN X , XU Y , CHEN X , et al. Reactivation of dissolved polysulfides in Li-S batteries based on atomic layer deposition of Al_2O_3 , in nanoporous carbon cloth [J]. *Nano Energy* , 2013 , 2(6) : 1197-1206.
- [42] ZHONG Y , CHAO D , DENG S , et al. Confining sulfur in integrated composite scaffold with highly porous carbon fibers/vanadium nitride arrays for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials* , 2018 , 28(38) : 1706391.
- [43] ZHEANG G , YANG Y , CHA J J , et al. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries [J]. *Nano Letters* , 2011 , 11(10) : 4462-4467.