

DOI:10.13475/j.fzxb.20191106709

# 基于 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ 的多孔碳纳米纤维制备及其储能性能

王子希<sup>1,2</sup>, 胡毅<sup>1,2</sup>

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;  
2. 浙江理工大学 生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 针对锂硫电池循环过程中容量衰减快的问题, 采用水热法制备  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 然后与聚丙烯腈 (PAN) 混合, 通过静电纺丝法制备复合纳米纤维并进行炭化处理得到复合多孔碳纳米纤维。借助扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、拉曼光谱仪、比表面积测试仪表征复合多孔碳纳米纤维的微观结构和物化性能, 优化得到最佳制备工艺; 并将其作为正极硫载体测试电化学性能。结果表明: 基于  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  制备的复合多孔碳纳米纤维存在大量孔孔相连的通道, 比表面积高达  $210.85 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 组装成的锂硫电池具有典型的充放电平台以及明显的氧化还原峰, 其初始放电比容量为  $759.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 50 圈充放电循环后, 仍具有 74.0% 的可逆比容量, 相比于不掺杂  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  的静电纺丝碳纳米纤维具有更高的比容量, 更好的倍率性能。

**关键词** 碳纳米纤维; 静电纺丝; 锂硫电池; 储能性能

中图分类号: TS 102 文献标志码: A

## Preparation and energy storage of porous carbon nanofibers based on $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

WANG Zixi<sup>1,2</sup>, HU Yi<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** Aiming at the problem of rapid capacity decay during the cycling of lithium-sulfur batteries,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanoparticles were prepared by a hydrothermal method, and the nanoparticles were mixed with polyacrylonitrile to prepare composite nanofibers by electrostatic spinning followed by carbonization. Scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, raman spectroscopy, and specific surface area measurements were used to characterize the microstructure and physical and chemical properties of the composite porous carbon nanofibers. The optimal preparation process was identified, and the porous carbon nanofibers were used as the positive sulfur carrier to test its electrochemical performance. The results show that the composite porous carbon nanofibers prepared based on  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  has a large number of channels connected by pores, and the specific surface area is as high as  $210.85 \text{ m}^2/\text{g}$ . The assembled lithium-sulfur battery has a typical charge-discharge platform and a significant oxygen reduction peak. An initial discharge specific capacity of  $759.2 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$  is achieved, and it still has a reversible specific capacity of 74.0% after 50 charge-discharge cycles. Compared with electrospinning carbon nanofibers without  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  doping, the porous carbon nanofibers has better specific capacity and higher rate performance.

**Keywords** carbon nanofiber; electrospinning; lithium-sulfur battery; energy storage

收稿日期: 2019-11-28 修回日期: 2020-07-11

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY17E030008, LY12E03005); 浙江理工大学基本科研业务费专项资金资助项目 (2020Y001)

第一作者: 王子希 (1997—), 男。主要研究方向为碳纳米纤维的储能研究。

通信作者: 胡毅 (1974—), 男, 副教授, 博士。研究方向为复合碳纳米纤维膜电极材料设计及研制。E-mail: huyi-v@zstu.edu.cn。

随着社会的进步与发展,全球石油能源减少,环境污染问题日益严峻,开发新型可再生的清洁能源成为大家重点关注的问题<sup>[1]</sup>。锂离子二次电池作为安全、低成本的电化学储能装置,在电动汽车、便携式储能设备等方面得到了广泛的应用。锂离子电池的正极材料一般为三元金属氧化物(磷酸铁锂、锂镍钴锰氧化物等),其理论比容量低,一般不超过  $300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,难以满足目前对于高性能储能设备的需求。而单质硫作为锂硫电池的正极材料,理论比容量高达  $1\,675 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,且硫单质成本低廉,地球丰度高,环境友好,因此锂硫电池是最有潜力的下一代高性能储能装置之一<sup>[2-3]</sup>。

目前,限制锂硫电池进一步发展的主要问题在于以下几点:1) 硫的导电性差,室温下电导率仅为  $5\times 10^{-30} \text{ S/cm}$ ,导致电池器件内阻大;2) 电池循环过程中会形成中间产物多硫化锂  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $3 < x \leq 8$ ),易溶解流失于电解质中,称为穿梭效应,导致活性物质利用率低,电池容量衰减快;3) 硫在电化学反应过程中会有接近 80% 的体积膨胀,易引起电极结构破坏<sup>[4-6]</sup>。迄今为止,科技工作者为解决以上问题进行了大量研究,其中主要方法是将碳基材料(石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维等)与硫单质复合,利用碳基材料良好的导电性及自身大比表面积的多孔结构,改善硫的导电性并利用物理吸附,缓解多硫化锂的溶失<sup>[7-9]</sup>。然而仅仅靠物理吸附作用对多硫化物的限制是有限的,需要加强对多硫化物的锚固。

碳纳米纤维具有高比表面积、高孔隙率等特点,引起人们的重点关注<sup>[10-12]</sup>。为提高对多硫化物的限制作用,一些能够吸附多硫化锂的杂原子或官能团被设计在碳纳米纤维上。例如:刘北元等<sup>[13]</sup>制备了氮掺杂静电纺碳纳米纤维复合硫正极,提高了对多硫化锂的吸附能力,有效改善了锂硫电池的循环性能。Tu 等<sup>[14]</sup>将环氧官能团的聚合物沉积在碳纳米纤维上,使得锂硫电池在高硫负载下表现出好的稳定性。Wu 等<sup>[15]</sup>通过准分子紫外灯辐照,在碳纳米纤维表面形成多种含氧官能团,得到了高性能的锂硫电池。然而以上方法在掺杂杂原子或官能团后仅提高了对多硫化物的化学吸附,而同时提高对多硫化物的物理和化学吸附的碳纳米纤维的制备鲜有报道。本文在静电纺丝过程中掺杂了  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  (ZCO) 纳米颗粒,结合炭化方法制备了高度疏松多孔且 Co 掺杂的 ZCO/聚丙烯腈(PAN)碳纳米纤维,观察其孔道结构,分析其成孔机制,然后将其与硫粉混合制备成 ZCO/PAN/S 复合正极,探究其电化学储能性能,为功能性碳纳米纤维在能量储存上的应

用作初步探索。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

六水硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯), 麦克林化学试剂有限公司; 聚丙烯腈 (PAN, 平均相对分子质量为 14 万), 北京百灵威科技有限公司; 六水硝酸锌 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯), 麦克林化学试剂有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯), 天津市永大化学试剂有限公司; 尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 硫 (S, 99.95%), N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 纯度大于 99.5%), 阿拉丁化学试剂有限公司; 导电炭黑 Super P, 山东 Gelon 有限公司; 电解液 (1 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂, 质量比为 1:1 的 1,3-二氧戊环/乙二醇二甲醚, 2% 硝酸锂)、锂片, 南京莫杰斯能源科技有限公司; 2300 型聚丙烯膜, 美国 Celgard 公司。

### 1.2 $\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备

采用水热法制备  $\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{O}_4$  纳米颗粒。取质量比为 1:2:2 的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  共 1.5 g, 溶解在 50 mL 去离子水中, 超声波处理 15 min, 然后倒入聚四氟乙烯内胆, 用不锈钢水热釜密封, 在 180 °C 温度下保温 10 h, 获得 ZCO 前驱体。冷却至室温后, 真空过滤、洗涤、烘干, 再将前驱体在空气中 400 °C、2 h 退火得到 ZCO 粉末。最后, 使用行星式球磨机 (转速为 400 r/min) 研磨 3 h, 得到 ZCO 纳米颗粒样品。

### 1.3 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的制备

将不同质量比的 ZCO 纳米颗粒与 PAN 粉末混合, 溶解在 DMF 溶液中, 于 60 °C 搅拌 48 h, 得到质量分数为 8% 且均匀分散有 ZCO 纳米颗粒的纺丝液。然后将纺丝液与磁力搅拌转子共同置于针筒中, 设置针头与铝箔接收器之间的距离为 15 cm, 电压为 16 kV。纺丝过程中, 持续搅拌纺丝液, 防止 ZCO 颗粒团聚。然后将前驱体取下置于管式炉内, 首先于 280 °C 预氧化 2 h, 然后升温至不同温度保温 6 h, 气体氛围为氩气, 最终得到 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维。

### 1.4 ZCO/PAN/S 复合正极的制备

通过熔融扩散法, 将制得的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维与 S 混合, 研磨 10 min, 将所得混合物在氩气氛围下转移到聚四氟乙烯内胆中, 然后在 155 °C 温度下保温 2 h, 得到 ZCO/PAN/S 复合正极。

## 1.5 测试与表征

### 1.5.1 形貌观察

采用 Ultra 55 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM, 德国蔡司公司) 观察 ZCO 纳米颗粒样品的形貌, 测试前对样品喷金处理, 测试电压为 3 kV。

采用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社) 观察 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的形貌。

### 1.5.2 结晶结构表征

采用 XTRA 型 X 射线衍射仪 (XRD, 瑞士 Thermo ARL 公司) 对 ZCO 纳米颗粒样品、硫粉、ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维、ZCO/PAN/S 复合正极的晶型结构进行表征, 扫描范围为  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ , 扫描速率为  $5 (^{\circ})/\text{min}$ 。

### 1.5.3 缺陷结构测试

采用 Invia 型激光拉曼仪 (Raman, 英国雷尼绍公司) 测试 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的缺陷结构。

### 1.5.4 表面元素分布测试

采用 Ultra 55 型热场发射扫描电子显微镜的能量谱仪及表面扫描功能测试不同炭化温度的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的元素含量及分布。

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测试 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的表面元素分布。

### 1.5.5 比表面积测试

采用 ASAP 2020 型研究级超高性能全自动气体吸附系统 (美国麦克公司), 对 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维 (测试前对样品剪碎处理) 采用比表面积法测试其比表面积及孔径分布。

### 1.5.6 热稳定性测试

采用 PYRIS 1 型热重分析仪 (TG, 美国珀金-埃尔默公司) 对 ZCO/PAN/S 复合正极中 S 的含量进行测试, 测试范围为室温至  $800^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.5.7 电化学性能测试

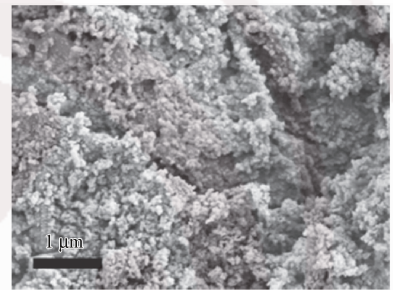
以涂覆法制备 ZCO/PAN/S 电极片, 其中 ZCO/PAN/S、导电炭黑 Super P、聚偏氟乙烯三者质量比为 8:1:1, 混合在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。以纯锂片为对电极, 采用 1 mol/L 的双三氟甲烷磺酰亚胺锂和质量比为 1:1 的 1,3-二氧戊环与乙二醇二甲醚以及 2% 硝酸锂为电解液, 聚丙烯膜为隔膜材料, 在充满氩气的手套箱中进行 2032 型扣式电池组装。使用 LAND-CT2001A 型电池测试系统测试电池的电化学性能, 测试电压范围为 1.7~2.8 V, 循环电流密度为 0.2 C; 硫锂电池放电倍率测试的电流密度分别为 0.1、0.2、0.5、1、2 C, 当电流密度达到 2 C

时, 再依次返回至 0.1 C 进行测试。在锂硫电池体系中  $1\text{C} = 1675\text{ mA/g}$ 。

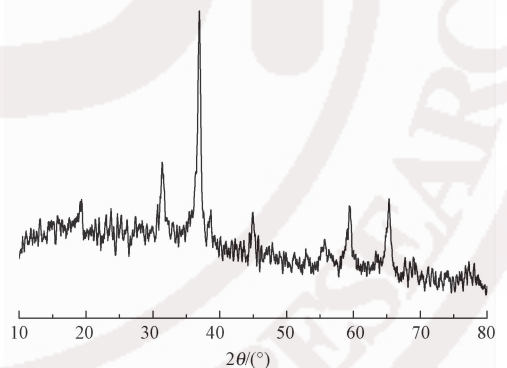
## 2 结果与讨论

### 2.1 ZCO 纳米颗粒结构分析

ZCO 纳米颗粒的扫描电镜照片及 XRD 曲线如图 1 所示。可以看出: 制备的 ZCO 样品呈现颗粒状, 颗粒尺寸约为几十纳米; 制备的 ZCO 纳米颗粒样品在  $2\theta$  为  $31.2^{\circ}$ 、 $36.8^{\circ}$ 、 $59.3^{\circ}$  及  $65.1^{\circ}$  处出现强衍射峰, 参照 No. 23-1390 ZCO 标准卡片, 衍射峰分别对应 ZCO 的 (220)、(311)、(511)、(440) 晶面。此外, XRD 曲线中无  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  的衍射峰。综合以上分析可见, 采用水热法制备得到了纯 ZCO 纳米颗粒粉末。



(a) 扫描电镜照片



(b) XRD 曲线

图 1 ZCO 纳米颗粒样品的扫描电镜照片和 XRD 曲线

Fig. 1 SEM image (a) and XRD curve (b) of ZCO nanoparticle samples

### 2.2 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维形貌分析

控制炭化温度为  $700^{\circ}\text{C}$ , 探究纺丝液中 ZCO 和 PAN 质量比对 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维形貌结构的影响。不同 ZCO 和 PAN 质量比多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片如图 2 所示。总体来说, 碳纳米纤维在颗粒周围出现孔洞, 且随着纺丝液中 ZCO 占比增加, 孔隙结构增多, 孔结构较多处的碳纳米纤维出现断裂。由图 2(c)、(d) 可以看出, 当纺丝液中 ZCO 与 PAN 质量比为 1:3、1:2 时, 碳纳米纤维中存

在均匀分散的颗粒,且在颗粒周围有丰富的孔隙结构,碳纳米纤维显得薄透、疏松。但若继续增加 ZCO 在纺丝液中的比例,当 ZCO 与 PAN 质量比超过 1:2 时,碳纳米纤维未产生多孔结构。推断这是因为纺丝液中过多的 ZCO 纳米颗粒会团聚,难以均匀分散在纺丝液中,不会随静电纺丝过程进入 PAN 纳米纤维内。

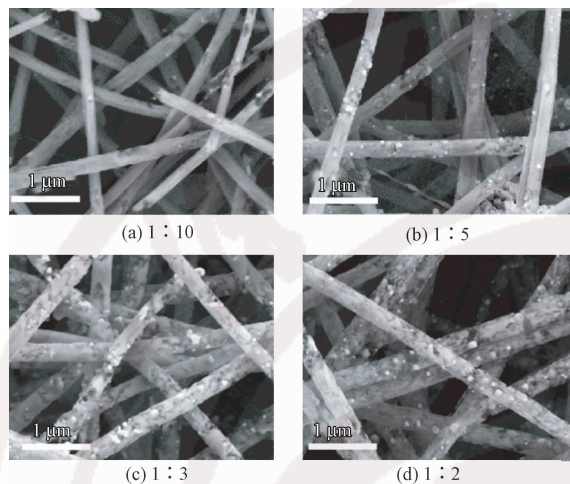


图 2 不同 ZCO 和 PAN 质量比多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of porous carbon nanofiber with different mass ratios of ZCO and PAN

采用质量比为 1:2 的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维,探究炭化温度的影响。热处理过程中,保持  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h 的预氧化条件以及 6 h 保温时间,设置炭化温度分别为  $400$ 、 $500$ 、 $600$ 、 $700$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。不同炭化温度下 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片如图 3 所示。当炭化温度为  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时,碳纳米纤维由于炭化程度不够,导电性差,扫描电镜图像发白且模糊。当炭化温度为  $500$  和  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,碳纳米纤维表面形貌类似,开始出现少量孔隙。当炭化温度达到  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,碳纳米纤维出现多孔结构,暴露出固体颗粒,纤维变得薄透、疏松。但当炭化温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,碳纳米纤维收缩严重,微观结构坍塌。这可能是由于高温使得碳纳米纤维中孔隙过多,破坏了碳纳米纤维整体结构。因此,选择  $700\text{ }^\circ\text{C}$  的炭化温度。

对优化工艺制备的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维进行表面形貌观察,其透射电镜照片如图 4 所示。可以看出,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中存在大量孔孔相连的通道,通道平均尺寸约为  $30\text{ nm}$ 。观察 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中颗粒的形貌,颗粒呈核壳结构,颗粒尺寸约为  $30\text{ nm}$ (见图 4(b))。颗粒的高倍 TEM 照片显示核芯晶格间距为  $0.21\text{ nm}$ ,对应金属钴的(111)晶面,且核芯周围的

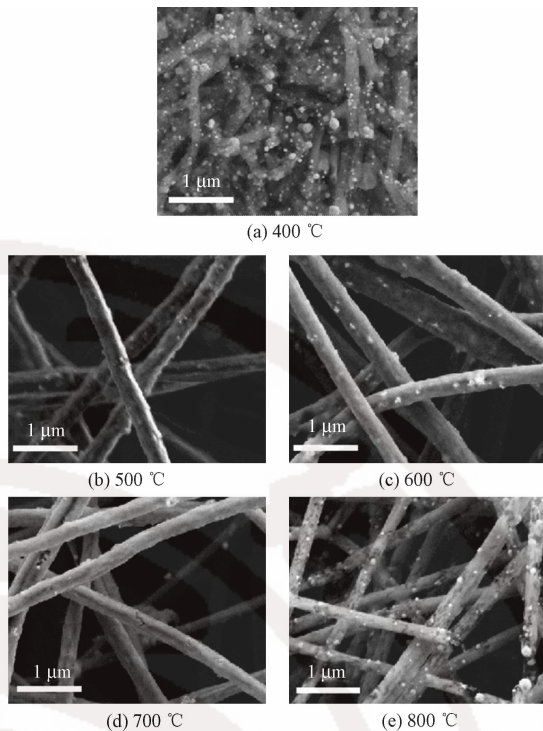


图 3 不同炭化温度下 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of ZCO/PAN porous carbon nanofibers at different carbonization temperatures

核层中存在晶格间距为  $0.22\text{ nm}$  的晶格条纹,对应  $\text{Co}_3\text{C}$  的(220)晶面,表明  $\text{Co}_3\text{C}$  层包裹在内部 Co 颗粒的外侧。随着温度升高,ZCO 纳米颗粒逐渐分解为 Co 颗粒,然后由于纳米效应,Co 颗粒高温下部分液化,在多孔碳纳米纤维内部流动,形成了大量孔孔相连的通道,随后液化的 Co 颗粒与相接触的碳纳米纤维发生石墨化反应生成了  $\text{Co}_3\text{C}$  以及石墨化碳层<sup>[16]</sup>。

### 2.3 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维元素分析

为进一步探究纺丝液中 ZCO 占比对碳纳米纤维组成的影响,不同 ZCO 与 PAN 质量比制备的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的拉曼光谱图如图 5 所示。可知,拉曼光谱中  $1360$  和  $1590\text{ cm}^{-1}$  处的 2 个峰分别对应碳基材料的 D 峰和 G 峰,通过计算 D 峰和 G 峰的强度比得到  $I_D/I_G$  值,可反映碳基材料的缺陷程度。 $I_D/I_G$  值越大,表明碳基材料的缺陷程度越高<sup>[17]</sup>。经计算,当 ZCO 与 PAN 质量比为 1:3、1:5 时,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的  $I_D/I_G$  值分别为 1.014 和 1.000;当纺丝液中 ZCO 与 PAN 质量比为 1:2 时,样品具有最高的  $I_D/I_G$  值,为 1.070 51。这表明 ZCO 与 PAN 质量比为 1:2 的样品具有最高的缺陷程度。在锂硫电池体系中,具有更高的缺陷结构的碳基材料具有更加丰富的孔隙结构,可提供更大的储硫空间。

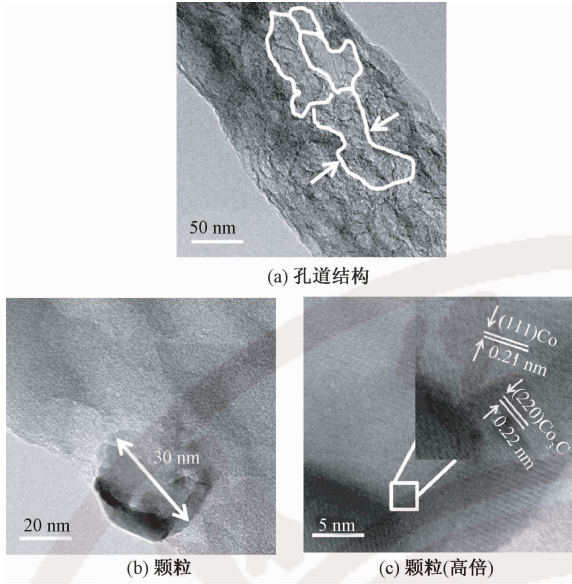


图 4 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的透射电镜照片  
Fig. 4 TEM images of ZCO/PAN porous carbon nanofibers.

(a) Channels structure; (b) Particle;  
(c) Particle (high magnification)

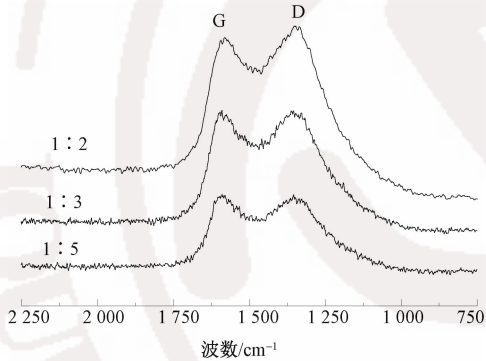


图 5 不同 ZCO 与 PAN 质量比多孔碳纳米纤维的拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectra of porous carbon nanofibers with different ratios of ZCO and PAN

进一步分析不同炭化温度下,多孔碳纳米纤维中的元素组成变化。不同炭化温度下 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的元素谱图以及其中锌、钴元素的含量如图 6、表 1 所示。可以看出:当温度为 400、500、600 °C 时,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中存在 Co 与 Zn 元素;但当温度达到 700 °C 时,EDS 检测出样品中 Zn 元素含量降低为 0。推断这是因为 ZnO 在高温下形成了低沸点的 Zn 单质,进而由于纳米效应在 700 °C 下 Zn 单质气化逸出,有助于形成多孔结构<sup>[18]</sup>,因此,可确定掺杂在碳纳米纤维中的固体颗粒是含有 Co,不含 Zn 元素的颗粒。综合以上分析探究,纺丝液中 ZCO 与 PAN 质量比为 1:2,炭化温度为 700 °C 时,制备的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维具有丰富的孔隙结构,不含 Zn 元素。

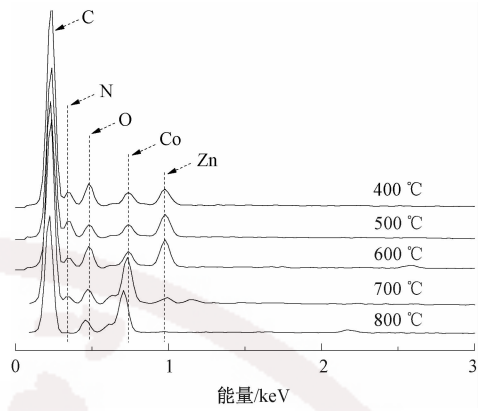


图 6 不同炭化温度下 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的 EDS 元素谱图

Fig. 6 EDS elemental spectrum of ZCO/PAN porous carbon nanofibers at different carbonization temperatures

表 1 不同炭化温度下 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中 Zn、Co 元素的含量

Tab. 1 Content of zinc and cobalt in ZCO/PAN porous carbon nanofiber samples at different temperatures

炭化温度/°C	Co 含量/%	Zn 含量/%
400	2.70	1.30
500	2.83	1.93
600	3.74	2.58
700	8.69	0
800	11.82	0

ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片及表面元素分布照片如图 7 所示。可知,C、O、Co 元素在整个图像中分布均匀,表明 Co 元素在 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中均匀存在,同时验证了 EDS 测试的结果,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中不再含有 Zn 元素。

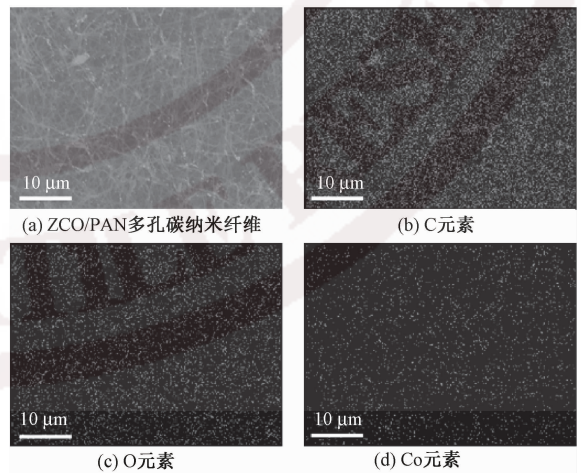


图 7 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的扫描电镜照片及表面元素分布照片

Fig. 7 SEM and surface element distribution images of ZCO/PAN porous carbon nanofibers. (a) SEM image of ZCO/PAN porous carbon nanofibers; (b) C element; (c) O element; (d) Co element

ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的 XPS 谱图如图 8 所示。图 8(a) 总谱图佐证了之前 EDS 测试的结果,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维是由 C、N、O、Co 元素组成,无 Zn 元素信号。从图 8(b) 高分辨的 O1s 图谱可以看出,在 533.5、532.2、531.2 和 529.8 eV 处有 4 个峰,对应—C—、O=C—O、C=O 和 M—O,由此推断碳纳米纤维中存在—COOH、—OH 和—NO<sub>3</sub> 等多种极性含氧官能团。此外,由图 8(c) 的 N1s 分谱图可以看出,在 398.6、400.1 和 401.3 eV 处有 3 个明显峰,分别对应着吡啶氮、吡咯氮和石墨化氮,且总体 N 元素含量达 2.86%。

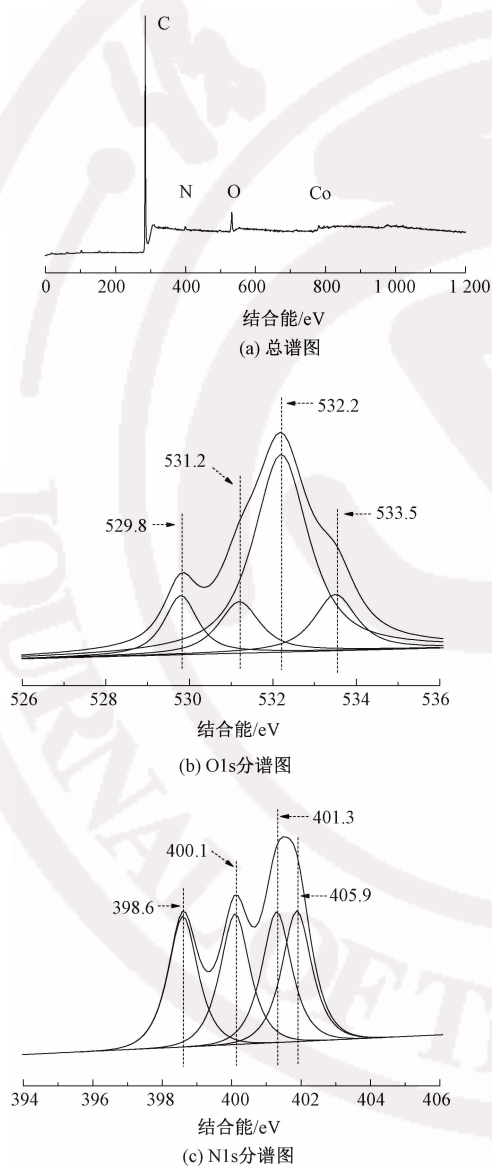


图 8 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of ZCO/PAN porous carbon nanofibers.

(a) Total spectra; (b) O1s spectra; (c) N1s spectra

ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的氮气吸附/脱附曲线和孔径分布图如图 9 所示。可知,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的氮气吸脱附曲线属于 IV 等温线,表明含有大量介孔,根据 Brunauer-Emmett-Teller 模型计

算出比表面积高达  $210.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由孔径分布图可以看出,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中的孔结构尺寸集中在  $20 \sim 50 \text{ nm}$  之间。在锂硫电池体系中,碳基载体表面富含氮元素和极性含氧基团有助于对多硫化锂的化学吸附,且高比表面积能够增强对多硫化锂的物理吸附作用,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维兼有这 2 个特点,可以共同缓解穿梭效应,提高锂硫电池的电化学性能<sup>[19]</sup>。

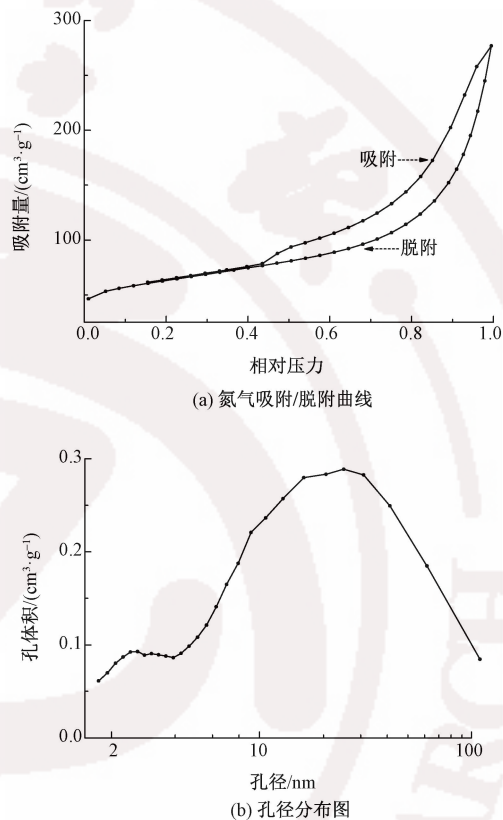


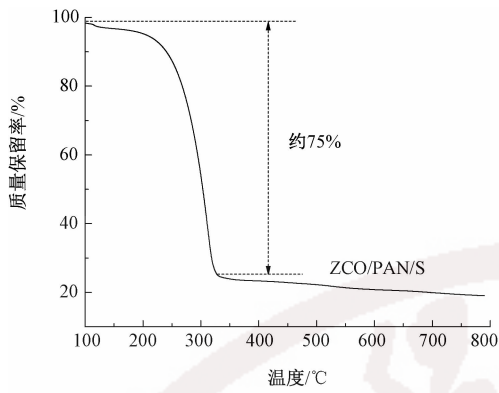
图 9 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的氮气吸附/脱附曲线和孔径分布图

Fig. 9 Nitrogen desorption/adsorption isotherm curve (a) and pore size distribution (b) of ZCO/PAN porous carbon nanofibers

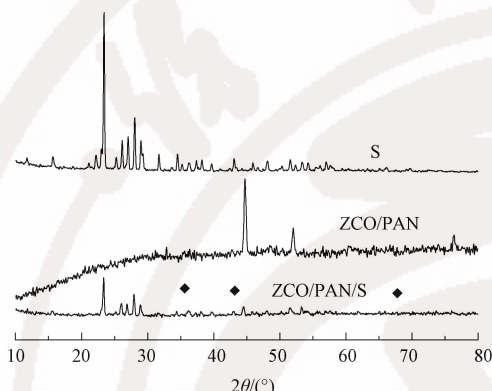
## 2.4 复合正极电化学性能分析

ZCO/PAN/S 复合正极的热重曲线和 X 射线衍射曲线如图 10 所示。由氮气氛围下的 TG 曲线可以看出,ZCO/PAN/S 复合正极中硫含量约为 75%。由 S、ZCO/PAN、ZCO/PAN/S 的 XRD 曲线可以看出,ZCO/PAN/S 复合正极中存在硫元素。与原始硫的谱图相比,其衍射峰强度减弱,表明硫均匀分散在碳基载体 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中。综上所述,通过熔融扩散法灌硫,成功将 S 元素与 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维复合制备出 ZCO/PAN/S 复合正极,且没有改变 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维的基本结构。

将 ZCO/PAN/S 复合正极组装成扣式锂硫电池,其电化学性能如图 11 所示。由图 11(a) 可以



(a) 热重曲线



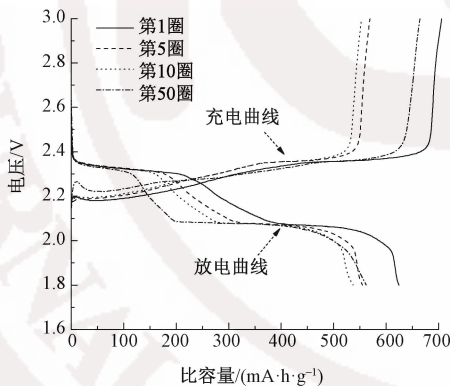
(b) XRD曲线

图 10 ZCO/PAN/S 的热重曲线和 XRD 曲线

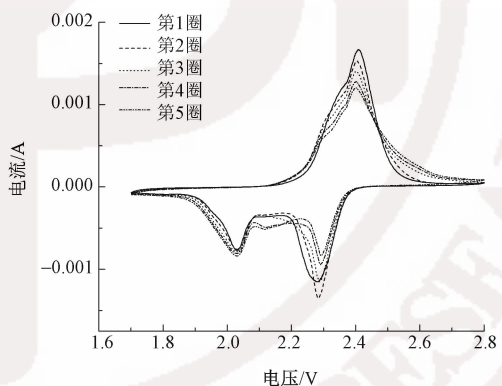
Fig. 10 TG curve (a) and XRD pattern (b) of ZCO/PAN/S

看出:在 0.2 C 的电流密度下,ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池的第 1、5、10、50 圈的放电/充电电压平台曲线在 2.33 和 2.04 V 处具有 2 个放电平台,分别对应  $S_8$  还原为  $Li_2S_x$  ( $3 < x \leq 8$ ) 和  $Li_2S_4$  还原为  $Li_2S_2/Li_2S$ ;充电过程中,在 2.34 和 2.40 V 附近有 2 个连续的充电平台,这对应  $Li_2S_2/Li_2S$  氧化为  $Li_2S_8/S_8$  [20]。获得的结果与循环伏安法(CV)的测试结果一致。由图 11(b)可以看出:ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池在 0.1 mV/s 的扫描速率下,电池前 5 圈的 CV 曲线中具有尖锐的峰,表明电池在充放电过程中氧化还原反应速率很快;且前 5 圈的曲线具有好的重合性,没有出现严重的电势偏移,表明电池具有好的可逆性和稳定性 [15]。

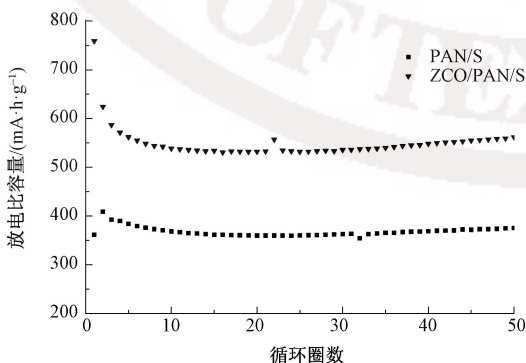
由图 11(c)可以看出,电流密度为 0.2 C 下,ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池具有 759.2 mA·h/g 的初始放电比容量,经过 50 次循环后,仍能提供 561.9 mA·h/g 的可逆比容量,容量保持率为 74.0%。相比于不掺杂 ZCO 的静电纺丝得到的 PAN/S 正极锂硫电池(初始放电比容量为 408.8 mA·h/g,50 圈后的可逆比容量为 375.1 mA·h/g)电化学性能大幅提高。由图 11(d)倍率性能曲线可以看出,ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池在 0.1 C 下具有



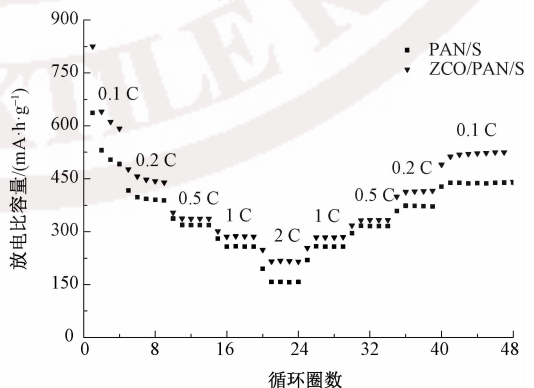
(a) 充放电曲线



(b) CV曲线



(c) 放电比容量曲线



(d) 放电倍率曲线

图 11 ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池的电化学性能

Fig. 11 Electrochemical performance of ZCO/PAN/S composite cathode lithium-sulfur battery. (a) Charge-discharge curve; (b) CV curve; (c) Discharge capacity curve; (d) Discharge rate curve

825.2 mA·h/g 的初始放电比容量,远远超过以 PAN/S 为正极的锂硫电池 (636.6 mA·h/g)。当电流密度增加到 0.2、0.5、1、2 C 时,ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池的可逆比容量分别降低到 476.8、354.1、301.2、248.4 mA·h/g;当电流密度重新回到 0.1 C 时,仍具有 490 mA·h/g 的高可逆比容量,性能都高于 PAN/S 正极锂硫电池。

ZCO/PAN/S 复合正极锂硫电池具有高充放电比容量以及好的倍率性能,归因于碳基材料的高导电性以及相互连接的碳纳米纤维之间的快速离子传输。高稳定性可归因于在富含氮的 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中引入的 Co 颗粒可与 N 元素形成协同效应,调节碳基材料表面的电子密度,进一步增强循环过程中产生的多硫化锂在多孔碳纳米纤维表面上的化学吸附,从而保证了此复合材料在循环期间较高的可逆比容量及较好的电化学稳定性。

### 3 结 论

1) 在 ZCO 和 PAN 质量比为 1:2,炭化温度为 700 °C 的条件下成功制备了 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维,其具有丰富的孔道结构,比表面积高达 210.85  $\text{m}^2/\text{g}$ 。ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维综合了碳基材料的高导电性,多孔结构对多硫化锂的高物理吸附作用,以及过渡金属对多硫化锂的化学吸附作用 3 方面的优势,是一种理想的载硫主体。

2) 用熔融扩散法灌硫后,ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维中硫元素含量可达到 75%。将此复合材料作为锂硫电池正极时,具有 759.2 mA·h/g 的初始放电比容量,循环 50 圈后,仍有 74.0% 的容量保持率。与不掺杂 Co 的 PAN/S 正极锂硫电池相比,循环性能以及倍率性能大大提高,表明 ZCO/PAN 多孔碳纳米纤维在储能领域具有巨大的应用潜力。

FZXB

#### 参考文献:

- [1] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 7(1):19-29.
- [2] LI G, WANG S, ZHANG Y, et al. Revisiting the role of polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(22): 1705590.
- [3] ZHAO T, YE Y, PENG X, et al. Advanced lithium-sulfur batteries enabled by a bio-inspired polysulfide adsorptive brush[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(46): 8418-8426.
- [4] CHIOCHAN Poramane, KOSASANG Soracha, MA Nattapol, et al. Confining  $\text{Li}_2\text{S}_6$  catholyte in 3D graphene sponge with ultrahigh total pore volume and oxygen-containing groups for lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2020, 158(C): 244-255.
- [5] DONG Y, LU P, SHI H, et al. 2D hierarchical yolk-shell heterostructures as advanced host-interlayer integrated electrode for enhanced Li-S batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 36: 64-73.
- [6] 陈悦, 赵永欢, 褚朱丹, 等. 基于碳纤维及织物的柔性锂电池电极研究进展 [J]. *纺织学报*, 2019, 40(2): 173-180.
- CHEN Yue, ZHAO Yonghuan, CHU Zhudan, et al. Research progress of flexible lithium battery electrodes based on carbon fibers and their fabrics. [J]. *Journal of Textile Research*, 2019, 40(2): 173-180.
- [7] ZHANG J, HUANG M, XI B, et al. Systematic study of effect on enhancing specific capacity and electrochemical behaviors of lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018(2):1701330.
- [8] ZHONG Y, XIA X, DENG S, et al. Popcorn inspired porous macrocellular carbon: rapid puffing fabrication from rice and its applications in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(1):1701110.
- [9] 张强, 程新兵, 黄佳琦, 等. 碳质材料在锂硫电池中的应用研究进展 [J]. *新型炭材料*, 2014, 29(4): 241-264.
- ZHANG Qiang, CHENG Xinbing, HUANG Jiaqi, et al. Review of carbon materials for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(4): 241-264.
- [10] AHMAD Amiri, BRYAN Conlee, IAN Tallerine, et al. A novel path towards synthesis of nitrogen-rich porous carbon nanofibers for high performance supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125778.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 刘北元, 谢朝香, 崔志兴, 等. 氮掺杂多孔碳纤维改性锂硫电池正极材料 [J]. *上海航天*, 2020, 37(2): 69-74.
- LIU Beiyuan, XIE Chaoliang, CUI Zhixing, et al. Nitrogen-doped porous carbon fiber modified lithium-sulfur battery cathode material. [J]. *Aerospace Shanghai*, 2020, 37(2): 69-74.
- [14] TU S, CHEN X, ZHAO X, et al. A polysulfide-immobilizing polymer retards the shuttling of polysulfide intermediates in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced*



- Materials, 2018, 30(45): 1804581.
- [15] WU K, HU Y, SHEN Z, et al. Highly efficient and green fabrication of a modified C nanofiber interlayer for high-performance Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018. DOI:10.1039.C7TA09641K.
- [16] 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.
- [17] PARVES K, WU Z S, LI R, et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(16): 6083-6091.
- [18] CHEN R, HU Y, SHEN Z, et al. Highly mesoporous C nanofibers with graphitized pore walls fabricated via ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-induced activating-catalyzed-graphitization for long-lifespan lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 21679-21687.
- [19] ZHANG M, YU C, ZHAO C, et al. Cobalt-embedded nitrogen-doped hollow carbon nanorods for synergistically immobilizing the discharge products in lithium-sulfur battery[J]. Energy Storage Materials, 2016, 5: 223-229.
- [20] BAI S, LIU X, ZHU K, et al. Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries [J]. Nature Energy, 2016, 1(7):16094.

## 2021 年《纺织导报》征订启事

《纺织导报》杂志(月刊)是由中国纺织工业联合会主管、中国纺织信息中心主办的导向性科技期刊,旨在对纺织技术发展动态进行深度的报道和分析,对科技政策和产业规则进行权威的解读,是政府机构、行业组织科技政策与发展思路趋向的风向标,是帮助行业与企业决策者把握纺织技术现状以及技术市场脉络的重要窗口。

《纺织导报》杂志一直是传递世界纺织发展趋势的主流媒体,也是纺织业界不同观点交锋的平台,是反映纺织技术与设备市场各类参与者重要动向的观察者,是纺织企业管理者与技术人员的必读刊物。

本刊已开通在线投稿系统,请登录《纺织导报》官方网站 [www.texleader.com.cn](http://www.texleader.com.cn) 注册投稿。

订阅须知 邮发代号:82-908

每月 8 日出版,大 16 开,全铜版纸彩色精美印刷

全年 12 期,每期 25 元,全年定价 300 元

联系方式 地 址:北京市朝阳区霞光里 15 号霄云中心 210 室(100026)

电 话:010-84463638-8850

E-mail:service@texleader.com.cn

网 址:www.texleader.com.cn

官方微信号:texleader