静电纺丝技术在二次电池和电催化领域的应用进展

金婷[†], 王晓君[†], 焦丽芳^{*}

南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: jiaolf@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-10-26; 接受日期: 2018-12-24; 网络版发表日期: 2019-02-27

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0206702, 2016YFB0901502)和国家自然科学基金(编号: 51622102, 21421001)资助项目

摘要 静电纺丝技术是一种简单、高效制备一维纳米纤维的方法, 其制备的纳米纤维一般经过后期热处理得到含碳复合物, 具有操作简单、方法可控、产量可观等优点, 得到的材料具有良好的导电性和快速的电子、离子传输路径, 因此可用来广泛制备电极及催化材料。基于此, 静电纺丝技术在二次电池(如锂/钠离子电池)和电催化领域有着广泛的应用。本综述不仅介绍了静电纺丝技术的原理, 并且总结了其在纳米电极材料及催化领域的优势和标志性成果, 并针对相关领域的问题进行了合理的探讨。此外, 本文简要总结了现有的发展进程并指出了未来的发展方向, 可对静电纺丝技术在先进能源材料的设计与制备上提供指导。

关键词 静电纺丝, 纳米纤维, 锂离子电池, 钠离子电池, 电催化

1 引言

全球能源危机和环境污染是人类目前面临的两个严峻问题。为了解决这些问题, 在过去的几十年间, 科学家们努力研究开发风能、太阳能、潮汐能等清洁能源, 而能源转化和储存是实现可再生能源高效、环保利用的关键因素^[1,2]。在能源储存与转化装置中, 二次电池可以可逆地储存化学能, 并通过电化学过程释放电能, 因此备受关注^[3]。除此之外, 包括电催化析氢(HER)、析氧(OER)、氧还原(ORR)在内的电催化反应作为多种能量转换器件的核心而成为研究热点。在二次电池和电催化反应中, 高效的电极材料和电催化

剂至关重要。纳米结构电极材料中较小的粒子可以缩短离子迁移路径, 较大的比表面积可以提高材料的电化学反应活性^[4,5]。一维纳米材料由于其具有定向的电子、离子传导方向, 短的径向离子传输路径, 强的应力承受能力, 大的电催化活性表面积等优势而成为十分有前景的电极材料, 其合成方法主要包括水热法、静电纺丝法、化学气相沉积法等。其中, 静电纺丝法由于操作简单、方法可控、可批量生产的优点而被认为是制备一维纳米材料的有效方法。本文结合本课题组的研究方向并兼顾该领域国内外近期的研究进展, 对静电纺丝技术制备一维纳米电极材料进行了总结归纳, 并对各种一维纳米材料在二次电池和电催化领域

引用格式: Jin T, Wang X, Jiao L. Recent progress in electrospinning method for secondary ion batteries and electrocatalysis. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 692–703, doi: 10.1360/N032018-00230

的优势和标志性成果展开了讨论.

2 静电纺丝技术的原理

静电纺丝法是一种利用静电场力制备一维纳米纤维的方法. 静电纺丝装置主要包括三个部分: (1) 喷丝头; (2) 高压电源; (3) 收集装置(图1)^[6]. 目前, 前驱体溶液通常是含有高分子聚合物的溶液, 主要分为两种, 第一种聚合物水溶液主要使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)等聚合物, 第二种聚合物非水溶液主要使用聚丙烯腈(PAN)、聚苯乙烯(PS)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基丙烯酸酯(PMMA)等聚合物, 而溶剂通常为乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等, 在静电纺丝过程中, 当一个高压(通常为kV级)施加在喷丝头与接收板之间时, 从针头出来的溶液同时受到静电场力和表面张力, 当二者平衡时, 液滴在针头处形成泰勒锥^[7]. 当电压继续增大, 静电场力大于液滴表面张力时, 液滴会被拉伸成纤维并在电场力作用下落在接收板上. 纳米纤维的形貌主要受以下因素影响: (1) 系统参数, 如聚合物的分子量、前驱体溶液的电导率、黏度、介电常数等; (2) 操作参数(如针头的规格、电压、流速、喷丝头与收集板之间的距离); (3) 环境参数, 如湿度、温度等. 此外, 之后煅烧过程中的参数(如煅烧温度、升温速率和时间)对于复合碳纳米纤维材料的结构和形貌都有很大的影响.

3 静电纺丝技术的应用

3.1 静电纺丝技术在二次电池领域的应用

静电纺丝技术由于操作简单、方法可控而被用于制备各种无机含碳纳米材料, 如碳材料、金属氧化物、磷化物、硫化物等, 得到的复合材料具有良好的导电性和快速的电子离子传输路径. 因此被广泛用于二次电池电极材料.

3.1.1 碳材料

碳材料由于其质地较轻、导电性优异而被广泛应用于二次电池中, 目前, 硬碳作为钠离子电池中较为成熟的负极材料而备受关注, 为进一步提高碳材料的储钠性能, 近年来通过静电纺丝法制备的碳纳米纤维表

图1 静电纺丝法原理图^[6] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of the general laboratory setup for electrospinning and three typical nozzles [6] (color online).

现优异, 余彦课题组^[8]通过静电纺丝法制备了PAN-F127/DMF的纳米纤维, 经过热解后得到多孔碳纳米纤维, 在此过程中, 三段共聚物F127作为软模板在后期碳化过程中产生孔, 孔结构可以促进电子离子的传导并有助于电解液的浸润. 因此, 该多孔碳纳米纤维在钠离子电池中表现了优异的性能: 0.2 C电流密度下循环100圈后容量仍有266 mA h g⁻¹, 500 mA g⁻¹电流密度下循环1000圈后容量仍有140 mA h g⁻¹. 为进一步提高碳纳米纤维的导电性和电化学活性, 研究人员通常向碳纳米纤维中掺入杂原子, 如氮原子、硫原子等^[9,10]. 氮元素的掺入一方面可以为碳的 π 共轭体系贡献更多电子、增加电导率, 另一方面可以在碳纤维中制造一些缺陷, 为钠离子提供更多迁移路径和嵌入位点. Lou课题组^[9]采用聚酰胺酸(PAA)作为前驱体静电纺丝后得到纳米纤维, 经酰胺化和碳化后得到氮掺杂碳纳米纤维(N-CNF), 图2(a)为制备流程图. N-CNF具有均匀光滑的纳米线结构(图2(b)). 从元素分布图谱(图2(c))中可以看到碳和氮元素均匀地分布在纳米纤维上, 元素分析表明氮元素的含量约为7.15 wt%. X射线光电子能谱(XPS)分析结果显示氮元素的存在形式有三种: 吡啶氮、吡咯氮和石墨氮(图2(d)). 该材料展现出优异的倍率性能和循环性能: 15 A g⁻¹电流密度下容量为154 mA h g⁻¹ (图2(e))^[9], 在5 A g⁻¹电流密度下长循环7000圈后容量仍有212 mA h g⁻¹.

3.1.2 金属及其合金

金属及其合金由于其高的理论容量、低的工作电压以及良好的导电性而被广泛用于电极材料, 主要包

图2 N-CNF的制备示意图(a), 扫描电子显微镜图(b), 元素分布图(c), X射线光电子能谱(d)和倍率性能图(e)^[9] (网络版彩图)
Figure 2 (a) Schematic illustration of the fabrication of N-CNF. (b) Scanning electron microscopy (SEM) image and (c) energy dispersive spectrometer EDS mapping images of N-CNF. (d) High-resolution XPS N 1s spectrum of N-CNF. (e) Rate performance of N-CNF ^[9] (color online).

括Sn^[11]、Bi^[12]、Ge^[13]和Sb^[14,15], 但是其在充放电过程中会发生巨大的体积膨胀, 使得活性材料粉化和聚集, 影响电池电化学性能. 针对这一问题, 陈军院士团队焦丽芳课题组^[11]通过静电纺丝法制备了超小的金属Sn纳米颗粒镶嵌于多孔碳纳米纤维的结构(Sn NDs@PNC). 如图3(a)所示, 纳米纤维表面光滑均匀, 直径约为120 nm, 均匀的纳米纤维交织形成三维导电网络, 提高了材料导电性. 图3(b)表明约1~2 nm的Sn纳米颗粒均匀地分布在碳纳米纤维中, 这很大程度上增加了活性物质的比表面积, 而碳基质缓解了Sn的体积膨胀. 优化Sn含量后的Sn NDs@PNC具有最优的电化学性能, 且在倍率和循环测试后结构保持良好(图3(c)). 相比于金属单质Sn和Sb, SnSb^[16,17]合金具有更高的容量、更稳定的性能以及自身的修复网络, 因此也被广泛研究. 另外, 通过向单质金属中加入非活性的金属形成合金可有效缓解体积膨胀. Kim课题组^[18]通过改变前驱体中聚合物的种类, 得到了不同颗粒大小的SnCo颗粒嵌于碳纤维中的材料. 研究发现, PAN相比于PVP可得到更小的SnCo颗粒(图3(d, e)). 另外, 较大的SnCo颗粒会有部分暴露在碳纤维表面, 形成的SEI膜厚度不均匀且对于体积膨胀的缓解作用较小. 相比之下, 颗粒较小的SnCo颗粒完全包覆在碳纳米纤维中, 更易在表面形成光滑均一的SEI膜, 且能够更好地抑制活性物质的体积膨胀, 因此获得了更为优异的电

化学性能(图3(f)).

3.1.3 金属氧化物

过渡金属氧化物由于其高的比容量、低廉的成本和合适的电压窗口而被广泛用于二次电池中, 但是其导电性较差, 且在循环中易发生粉化. 对此, 研究人员也通过静电纺丝法制备了金属氧化物复合碳纳米纤维的材料. 通常, 前驱体纳米纤维要经过碳化和氧化两步处理得到最终产物. 通过单轴静电纺丝法, 各类单金属氧化物, 如CuO^[19]、Co₃O₄^[20]、Fe₃O₄^[21]等均被成功合成并表现出优异的性能. 另外, 为了进一步缓解氧化物在充放电过程中的结构变化, 研究人员通过同轴静电纺丝法制备了中空纳米纤维. Han等^[22]合成了TiO₂@C中空纳米纤维, 制备流程图如图4(a)所示, 前驱体溶液中核为矿物油, 壳为PVP和钛酸四异丙酯溶于乙醇的溶液. 矿物油可以通过将纳米纤维浸泡在辛烷中排出. 后经过在氩气中煅烧得到TiO₂@C中空纳米纤维(图4(b)), 进一步在NH₃气氛下处理得到氮化的TiO₂@C纳米纤维(图4(c)). 该结构减小了锂离子的扩散长度并提高了导电性, 另外, 由于氮化壳层阻止了在TiO₂表面形成固体电解质界面, 因此提高了首周循环的库仑效率(TiO₂@C中空纳米纤维: 77.1%, 氮化后的TiO₂@C纳米纤维: 86.8%), 从而获得了优异的电化学性能(图4(d)). 除此之外, 基于之前的锂电研究中得

图 3 Sn纳米点复合碳纳米纤维的扫描电子显微镜图(a), 高倍透射电子显微镜(HRTEM)图(b), 倍率性能图和循环300圈后的扫描电子显微镜和透射电子显微镜图(c)^[11]; 使用PVP作为聚合剂得到的SnCo/CNFs (d), 使用PAN作为聚合剂得到的SnCo/CNFs (e)的透射电子显微镜图. (f) SnCo/PVP-CNFs和SnCo/PAN-CNFs的循环曲线和SEI的形成示意图^[18] (网络版彩图)

Figure 3 (a) SEM and (b) HRTEM images of Sn NDs@PNC nanofibers. (c) Rate capability and cycling performance of Sn NDs@PNC with different carbon contents, inset: SEM, TEM, and HRTEM images of Sn NDs@PNC after 300 cycles^[11]. TEM images of (d) SnCo/PVP-CNFs and (e) SnCo/PAN-CNFs. (f) Charge/discharge cycle performance of the SnCo/PVP-CNFs and the SnCo/PAN-CNFs, insets are morphological evolutions of the SnCo/PVP-CNFs and SnCo/PAN-CNFs in terms of the SEI layer growth and the structure changes^[18] (color online).

图 4 (a) 三种不同类型TiO₂@C纳米纤维的制备图. TiO₂@C中空纳米纤维(b)和氮化的TiO₂@C中空纳米纤维(c)的TEM图. (d) 三种不同TiO₂@C纳米纤维的倍率性能^[22]. CuCo₂O₄直径分别为3 nm (e)和10 nm (f) CuCo₂O₄@C的TEM图. (g) CuCo₂O₄@C的电化学反应机理示意图^[25] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic illustrations of the preparation processes of the TiO₂ nanofibers, TiO₂ hollow nanofibers, and nitridated TiO₂ hollow nanofibers. TEM images of (b) TiO₂ hollow nanofibers and (c) nitridated TiO₂ hollow nanofibers. (d) Specific capacity of TiO₂ nanofibers, TiO₂ hollow nanofibers, and nitridated TiO₂ hollow nanofibers at different current densities^[22]. TEM images of (e) 3-CCO@C and (f) 10-CCO@C. (g) Schematic illustration for reaction mechanism of 3-CCO@C composite^[25] (color online).

到的启示, 双金属氧化物在放电过程中存在自缓冲机制, 可以避免单一纳米颗粒形成时发生聚集。另外形成的导电网络可以进一步提高其导电性^[23]。以尖晶石结构的双金属氧化物为代表, 焦丽芳课题组分别合成了 MnFe_2O_4 ^[24]和 CuCo_2O_4 ^[25]嵌入碳纳米纤维的复合材料。通过调节前驱体的浓度, 合成了粒径为3 nm (图4(e))和10 nm (图4(f))的 CuCo_2O_4 均匀地分散在纳米纤维中的结构。图4(g)展示了 CuCo_2O_4 的反应机理。性能测试结果表明, 3 nm的 CuCo_2O_4 复合碳纳米纤维表现出比10 nm的 CuCo_2O_4 复合碳纳米纤维更为优异的循环和倍率性能, 这归因于更小的纳米颗粒可以更充分地发生电化学反应并维持稳定的结构。

3.1.4 金属硫化物

金属硫化物由于高的理论容量而被用于电极材料。金属硫化物纳米纤维(如 MoS_2 ^[26]、 FeS ^[27]、 FeS_2 ^[28])可以通过静电纺丝法获得。为得到硫化物纳米纤维, 一种方法是前驱体中含有硫源, 另一种是在之后的煅烧过程中进行硫化。Kang课题组^[27]通过静电纺丝法和之后的硫化过程制备了多孔 FeS 纳米纤维, 采用硫脲为硫源将 Fe_2O_3 中空纳米纤维转化为多孔 FeS 纳米纤维, 利用Kirkendall效应纳米扩散驱动 FeS 纳米纤维中孔隙的形成(图5(a))。图5(b)展示了多孔 FeS 纳米纤维的形成机理。余彦课题组^[26]将 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 和PVP作为前驱体通过静电纺丝法和后期热处理合成了单层超小 MoS_2

图5 (a) 多孔 FeS 纳米纤维的制备示意图; (b) FeS 纳米纤维中孔的形成机制^[27]; (c) 单层超小 MoS_2 纳米片复合碳纳米纤维的TEM图^[26]; (d) $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 纳米纤维的制备流程图; (e) $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 纳米纤维的TEM图; (f) 不同碳含量的 $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ 纳米纤维的电化学性能以及循环180圈后形貌的变化^[30] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The formation process of the porous FeS nanofibers. (b) Detailed mechanism for the formation of porous FeS nanofibers ^[27]. (c) TEM images of single-layered ultrasmall nanosheets of MoS_2 embedded in carbon nanofibers ^[26]. (d) Schematic illustration of the formation process for $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers. (e) TEM image of $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers. (f) Rate capability of $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ with different carbon contents ^[30] (color online).

纳米片嵌于碳纳米纤维中的结构(图5(c)).

3.1.5 聚阴离子型化合物(磷酸盐和硫酸盐)

聚阴离子型的磷酸盐和硫酸盐由于具有稳定的结构和可观的容量而被广泛应用于二次电池中^[29]. 焦丽芳课题组^[30]通过静电纺丝法得到了NaVPO₄F/C纳米纤维(图5(d)), 通过考察前驱体含碳量、煅烧温度和时间, 得到了直径约为6 nm的NaVPO₄F纳米颗粒均匀分散在碳纳米纤维中的材料(图5(e)). 通过进一步研究碳含量对复合材料性能的影响, 发现较低的碳含量导致材料导电率低, 而较高的碳含量则限制了材料的比容量. 结果表明, 碳含量为4.93 wt%的NaVPO₄F/C纳米纤维具有最高的比容量、最佳的循环性能和最优的倍率性能(图5(f)). 除此之外, Na_{2+2x}Fe_{2-x}(SO₄)₃^[31]和Na₃V₂(PO₄)₃^[32]纳米纤维也通过静电纺丝法得到.

3.2 静电纺丝技术在电催化领域的应用

电催化反应主要包括电催化析氧反应(OER)、电催化析氢反应(HER)及电催化氧还原反应(ORR). 电催化反应过程是多种能量存储与转换器件的核心, 如金属-空气电池、电解水以及燃料电池等^[33]. 寻找、设计及可控制备廉价、高效、稳定和绿色环保的电催化剂是推动能源存储与转换技术快速发展的重要途径. 增加活性材料的电催化活性比表面积、构建通畅的离子传输及气体扩散通道是提高电催化剂催化活性的有效手段^[34]. 静电纺丝技术是一种简单可控制备纳米粒子复合多孔纳米纤维的方法^[35]. 在这种纳米颗粒复合多孔碳纤维的结构中, 活性材料纳米化可以显著提高其电催化活性比表面积; 多孔结构有利于离子传输和气体的扩散; 碳纳米纤维骨架可以提高导电性. 因此, 静电纺丝技术在电催化领域有着极大的应用前景.

3.2.1 碳材料

碳材料由于成本低廉、导电性优异, 在电催化反应中应用非常广泛. 受限于活性位点暴露的局限, 单纯碳纳米纤维在实际催化应用中表现平平. 有效提高碳材料催化活性的方法主要有杂原子掺杂和缺陷的引入^[36-38]. 常见的杂原子主要包括B、N、P、S、F. 除此之外, 金属原子掺杂也是提高碳材料电催化活性的手段之一, 其中Co、Fe、Ni掺杂较为常见. 一般来讲, 杂原子的电负性和原子半径都与碳原子有一定差异, 当

其掺杂到碳材料中, 能够有效改变碳基底的电荷分布, 从而改变碳材料的电子结构和振动模式来提高碳材料的电催化活性和机械性能^[39].

梁彦瑜课题组^[40]通过静电纺丝法构建了Fe、N共掺杂的一维碳纳米纤维(HP-Fe-N/CNFs). 如图6(a)所示, 得到的纳米纤维不仅具有较大的比表面积(569.6 m² g⁻¹), 而且还具有多级孔结构(1.00 cm³ g⁻¹), 这为活性位点的暴露和气体的快速扩散提供了条件. 基于此(图6(b, c)), HP-Fe-N/CNFs展现了优异的ORR性能, 将其应用于Zn-air电池中, 在电流密度为5 mA cm⁻²时, 能量密度高达867 W h kg⁻¹. 另外, 马建民课题组^[41]通过静电纺丝法合成了N、F、P三元共掺杂多孔碳纳米纤维(图6(d)). 测试结果表明, 杂原子N、F、P均匀地掺杂在碳纳米纤维中可有效提高碳材料的ORR和OER性能. 如图6(e, f)所示, 在Zn-air电池的测试中, 展现了较高的开路电压(1.60 V)和较长的循环稳定性(200圈, 每圈400 s, 电流密度为10 mA cm⁻²).

3.2.2 金属及合金

金属单质及合金由于具有较高的催化活性和优异的导电性, 而成为电催化材料中的明星材料. 其中Pt、Ir、Ru和Pd依然是迄今为止催化活性最好的电催化剂, 然而这些贵金属催化剂昂贵的价格使得研究者们望而却步. 相对廉价的Fe、Co、Ni金属及其合金成为贵金属的最好替代^[42-44].

梁彦瑜课题组^[45]通过静电纺丝和原位生长相结合的策略, 得到了Zn/Co合金复合碳纳米纤维(CNF@Zn/CoNC) (图7(a)). 这种核壳结构的CNF@Zn/CoNC不仅构建了三维导电网络, 有效提高了催化剂的导电性, 还为ORR和OER提供了更多的催化活性位点. 如图7(b)所示, 在Zn-air电池中, 展现了140.1 mW cm⁻²的超高功率密度和878.9 W h kg⁻¹的超高能量密度. 并在循环150 h后, 依然保持稳定. Ni元素由于其优异的电催化活性和低廉的价格而被引入到金属材料中. 杨瑞枝课题组^[46]通过静电纺丝技术合成了NiCo合金均匀镶嵌的氮掺杂碳纳米纤维(NiCo@N-C) (图7(c)). 由于合金纳米颗粒和一维氮掺杂碳纳米纤维的协同作用, NiCo@N-C表现出较高的ORR和OER催化活性. 为了进一步提高合金材料的导电性, 马贵平课题组^[47]则通过静电纺丝碳化及化学还原相结合的方式合成Ni/Pt碳纳米纤维(Ni/Pt/CNFs). 其中, 超小的Pt (3.8 nm)和

图 6 (a) HP-Fe-N/CNFs的SEM图; (b) 相互交联的多级孔结构可提高ORR性能的示意图; (c) HP-Fe-N/CNFs及对对比样品在Zn-air中的极化-功率密度曲线^[40]; (d) NFPC的TEM及元素分布图; (e) NFPC作为催化剂的Zn-air组装示意图; (f) NFPC及对对比样品的循环曲线^[41] (网络版彩图)

Figure 6 (a) SEM image of HP-Fe-N/CNFs. (b) Schematic illustration of interconnected hierarchical porous fibers with enhanced ORR catalytic activity. (c) Polarization and power-density curves of the Zn-air batteries using Fe-N/CNFs, HP-Fe-N/CNFs, and 30 wt% Pt/C as ORR catalysts ^[40]. (d) TEM and EDS mapping images of the as-synthesized NFPC. (e) Schematic illustration of the assembled Zn-air battery using NFPC as the air catalyst. (f) Cycling curves of the batteries based on NFPC, Vulcan XC-72 and Pt/C+RuO₂ as air cathodes at a current density of 10 mA cm⁻², respectively ^[41] (color online).

Ni (17.8 nm)纳米颗粒均匀地负载在纳米纤维中(图7(d)), 这种结构有利于催化活性位点的暴露. 基于这种先进的结构和高催化活性贵金属的引入, Ni₅₀/Pt/CNFs不仅表现出优异的ORR催化性能, 还表现出较强的甲醇氧化性能(最大电流密度可达10.9 mA cm⁻²). 鉴于生产成本的考虑, 彭生杰课题组^[48]设计合成了三维多级结构的N、O共掺杂碳纳米管, 并分别将Fe、Co、Ni均匀负载(MNO-CNT-CNFFs, M=Fe, Co, Ni). 测试结果显示, 负载金属Fe的N、O共掺杂碳纳米管表现出优异的ORR (半波电位为0.87 V)和OER (较低过电位430 mV@10 mA cm⁻²)催化活性. 作为概念性应用, FeNO-CNT-CNFFs作为Li-air电池的空气电极展现出超高电压(~3.4 V)、低过电位(0.15 V)和超长循环稳定性(超过120小时)的优异性能(图7(f, g)). 值得一提的是, 如图7(e)所示, 通过静电纺丝技术合成的基于金属单质的N、O共掺杂碳纳米管, 可以实现大规模制备, 这为催化材料的实际应用打下了坚实基础. 基于金属Fe优异的电催化性能, 熊宇杰课题组^[49]在静电纺丝生成的碳

纳米纤维薄膜上, 通过原位生长构建了Fe/Ni合金催化剂(ESC@FNPO) (图7(h)). 利用静电纺丝技术得到的碳纳米纤维薄膜具有较大的比表面积和优异的表面性质, 可以为Fe/Ni合金提供丰富的负载位点. 因为碳纳米纤维薄膜具有出色的机械性能, ESC@FNPO可以直接作为自支撑电极. 基于以上优势, 在OER的催化中, ESC@FNPO在10 mA cm⁻²的电流密度下, 表现出215 mV的超低过电位.

3.2.3 金属氧化物

近年来, 金属氧化物被广泛应用于电催化研究中, 但是金属氧化物较差的导电性和容易聚集的纳米颗粒限制了其催化活性的充分利用. 因此, 研究人员提出了一系列优化金属氧化物的方案, 主要集中在提高导电性和增加催化活性两个方面^[50]. 静电纺丝技术不仅可以实现金属氧化物与碳材料的复合以提高其导电性, 而且还可以通过控制煅烧条件及程序, 实现氧缺陷的构建来增加其暴露的催化活性位点.

图 7 (a) PAN@ZIF-67纤维形成机理的示意图; (b) CNF@Zn/CoNC及对比样品的极化-功率密度示意图^[45]; (c) NiCo@N-C的TEM图^[46]; (d) Pt/Ni/CNFs的甲醇氧化示意图^[47]; (e) 大规模制备MNO-CNT-CNFFs的光学照片; (f) FeNO-CNT-CNFF及对比催化剂在Li-air电池中充放电电压差对比曲线; (g) FeNO-CNT-CNFF作为Li-air电池空气正极的循环示意图^[48]; (h) ESC@FNPO的合成示意图^[49] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic illustration of morphology evolution in PAN@ZIF-67 fiber. (b) Discharge polarization and power density curves of the Zn-air batteries using CNF@ZnNC, CNF@Zn/CoNC, CNF@CoNC, and 30 wt.% Pt/C as ORR catalyst [45]. (c) TEM image of NiCo@N-C [46]. (d) Simplified reaction pathway for complete oxidation of CH_3OH over Pt/Ni/CNFs [47]. (e) The photo of MNO-CNT-CNFFs [48]. (f) Comparison of voltage gap between charge-discharge voltage plateaus of hybrid Li-air batteries with different catalysts. (g) The cycling performance of hybrid Li-air battery using FeNO-CNT-CNFF as the air electrode [48]. (h) Synthetic schematic of ESC@FNPO [49] (color online).

Kisailus课题组^[51]最近报道了金属及金属氧化物均匀镶嵌于石墨化碳纳米纤维中。表征及测试结果表明, Co_3O_4 与一维碳材料的复合纤维表现出较好的ORR催化性能。为了改善单金属氧化物在催化过程中的不稳定性, 尖晶石型双金属氧化物由于其结构的稳定性而受到研究者的青睐。焦丽芳课题组^[52]利用同轴静电纺丝法设计并合成超薄壁尖晶石型 CuCo_2O_4 @C纳米管(图8(a))。如图8(b)所示, 这种超薄壁的碳纳米管不仅可以为离子传递和气体扩散提供快速传输通道, 还可以双增加活性材料的比表面积。得到的 CuCo_2O_4 @C纳米管的电化学活性比表面积高达 313.8 cm^2 。得益于结构稳定的超小的 CuCo_2O_4 纳米颗粒, 双倍的

电化学活性表面积和N掺杂碳纳米管的超强导电性, CuCo_2O_4 @C展现出出色的ORR (开路电位为 0.951 V)和OER性能(过电位为 $327 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$)。在Zn-air电池的应用中, CuCo_2O_4 @C也表现了超低的充放电电压差($0.79 \text{ V}@10 \text{ mA cm}^{-2}$)和超长的循环稳定性(循环160圈, 总计80 h) (图8(c))。除了在材料微观结构上进行合理设计之外, 构建具有氧缺陷的金属氧化物也可显著提高双金属氧化物的催化活性^[38]。例如, 俞术雷课题组^[53]可控制备了大面积的S掺杂的氧缺陷型 CaMnO_3 纳米管(CMO/S) (图8(d))。根据密度泛函理论计算表明, 在合成过程中, S掺杂不仅可以取代氧原子增加材料导电性, 还可以引入丰富的氧缺陷提供更多的电

图 8 (a) 超薄壁CuCo₂O₄@C纳米管的合成示意图; (b) CuCo₂O₄@C的TEM图; (c) CuCo₂O₄@C和Pt/C+IrO₂的充放电曲线^[52]; (d) CMO/S的合成示意图; (e) 关于CMO掺S的密度泛函理论计算; (f) CMO/S-300在5 mA cm⁻²电流密度下的循环示意图^[53] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic illustration of the preparation process for CuCo₂O₄@C nanotubes. (b) TEM image of CuCo₂O₄@C. (c) Galvanostatic discharge-charge cycling curves at 2 mA cm⁻² using CuCo₂O₄@C and Pt/C+IrO₂ as air electrodes, and the optical images of an LED illuminated using CCO@C as air electrodes (inset) ^[52]. (d) Scheme of the formation of CMO/S. (e) DFT calculation of DOS of CMO. (f) Galvanostatic pulse cycling at 5 mA cm⁻² with a duration of 400 s per cycle of CMO/S-300 ^[53] (color online).

催化活性位点(图8(e)). 得到的CMO/S具有双功能催化的性质, 在全固态柔性Zn-air电池的应用中, 保持了较高的开路电压(1.32 V)和较好的循环稳定性(10 h@1 mA cm⁻²) (图8(f)).

3.2.4 碳化物

1973年, Boudart和Levy^[54]发现碳化钨具有与Pt类材料类似的催化行为, 出现这种催化活性主要是因为碳化钨具有类似的d带电子密度状态. 这项工作立即引起了科研工作者的极大兴趣, 掀起了金属碳化物的研究热潮.

汪国秀课题组^[55]通过静电纺丝技术成功合成Fe₃C均匀负载在N掺杂的碳纳米纤维中(Fe₃C@NCNTs-NCNFs). 如图9(a)所示, Fe₃C@NCNTs-NCNFs是定向排列的三维多级结构, 这为暴露更多的活性位点、促进电催化反应动力学提供了条件. 在OER催化中, Fe₃C@NCNTs-NCNFs表现出较低的开路电位和较高的循环稳定性(图9(b)). 在最近的报道中, Bai课题组^[56]将Al₂O₃纤维作为模板, 结合静电纺丝技术成功制备了管状石墨化C₃N₄(GCNTs) (图9(c)). TEM结果表明, 得到的C₃N₄纳米管直径可达270 nm, 管壁为30 nm, 宽阔的内部通道将为催化反应提供更高的催化效率. 如图9

(d)所示, 在电流密度为10 mA cm⁻²的条件下, GCNTs在OER的反应中过电位仅为360 mV.

3.2.5 磷化物

过渡金属磷化物因其经济友好和类氢化酶的催化机理而成为Pt基催化剂的最好替代之一^[57]. 焦丽芳课题组^[58]不仅在提高双金属氧化物的催化性能中做了深入研究, 还利用静电纺丝与低温磷化技术成功地可控制备了Co/CoP嵌入的N掺杂纳米纤维(Co/CoP@NC)复合催化剂(图9(e)). 因为Co和CoP的协同作用以及一维碳纳米纤维构建的三维导电网络, Co/CoP@NC展现出较强的宽pH范围的析氢催化活性. 具体表现为在电流密度为10 mA cm⁻²的条件下, 酸性电解液中, 保持117 mV的过电位, 甚至在碱性电解液中, 仍只有180 mV的过电位(图9(f, g)). 并与NiFe-LDH/泡沫Ni (NiFe层状双氢氧化物)为阳极组成的电解水器件中, 碱性条件下保持了60 h的超长催化活性及稳定性. 这项工作为单质与磷化物的复合提供了借鉴意义, 同时也为制备在超宽pH下仍具有出色的OER催化活性的电催化剂指明了方向. 同样重要的是, 包淑娟课题组^[59]基于静电纺丝-还原技术制备了豌豆状Ni₂P与N掺杂多孔碳纳米纤维的复合材料(Ni₂P@NPCNFs) (图9(h)). 由于N掺杂

图 9 (a) $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNTs-NCNFs}$ 的 SEM 图; (b) $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNTs-NCNFs}$ 及对比样品的 OER 极化曲线^[55]; (c) GCNTs 的制备示意图; (d) GCNTs 及对比样品的线性伏安曲线^[56]; (e) $\text{Co/CoP}@\text{NC}$ 的生成示意图; (f) $\text{Co/CoP}@\text{NC}$ 在酸性电解液中的极化曲线; (g) $\text{Co/CoP}@\text{NC}$ 在碱性电解液中的极化曲线^[58]; (h) $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 的 TEM 示意图; (i) $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 催化氢气析出反应示意图; (j) $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 、 $\text{Co}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 和 $\text{Cu}_3\text{P}@\text{NPCNFs}$ 的 SEM 图^[59] (网络版彩图)

Figure 9 (a) SEM image of $\text{Fe}_3\text{C}@\text{NCNTs-NCNFs}$. (b) Polarization curves of the catalysts in 1 M KOH solution for OER [55]. (c) The formation process of GCNTs. (d) LSV curves for GCNTs, BCN and IrO_2 catalysts for OER [56]. (e) Schematic illustration of the sequential fabrication step for the $\text{Co/CoP}@\text{NC}$ nanofibers. Polarization curves for $\text{Co/CoP}@\text{NC}$ nanofibers initially and after 3000, 5000, 10000 CV cycles in (f) 0.5 M H_2SO_4 and (g) 1 M KOH aqueous solution, respectively [58]. (h) TEM image of as-prepared $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$. (i) Illustration of the enhanced HER process over $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$. (j) SEM images of $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$, $\text{Fe}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$, $\text{Co}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ and $\text{Cu}_3\text{P}@\text{NPCNFs}$ [59] (color online).

多孔碳纳米纤维的高导电性, 制备的 $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 比单纯 Ni_2P 的导电性高出 4 个数量级。如图 9(i) 所示, 基于这种优良的结构, 在酸性电解液中, $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 展现了优异的 HER 催化性能。值得一提的是, 这种基于静电纺丝-还原的方法不仅适用于 $\text{Ni}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 的合成, 还可成功制备 $\text{Fe}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 、 $\text{Co}_2\text{P}@\text{NPCNFs}$ 和 $\text{Cu}_3\text{P}@\text{NPCNFs}$, 具有一定的普适性(图 9(j))。

4 总结与展望

静电纺丝技术是一种发展成本低、可高效可控地制备纳米材料的先进技术。随着二次电池和电催化领域的蓬勃发展, 基于静电纺丝技术制备的多孔纳米纤维由于较大的比表面积、可控的活性物质负载和灵活的三维导电网络而受到越来越多研究者的关注。

对于二次电池中活性电极材料的研究而言, 静电纺丝技术在未来发展中应主要致力于材料的碳复合和纳米化。碳复合主要增强电极的整体导电性, 并有效抑制纳米颗粒在长循环和大倍率过程中材料的粉化和聚集。纳米化可显著提高活性材料的利用率并为电子的快速传输和离子的快速扩散提供有利条件。

对于电催化领域中催化剂的研究, 静电纺丝技术应主要致力于设计、开发、制备经济成本低, 催化效率高的新型催化剂材料, 从而实现能源的高效转化和储存。构建具有较大的电化学活性比表面积和快速离子、气体扩散及电子传输通道结构的电催化剂是静电纺丝技术在未来电催化领域的主要发展方向。由于静电纺丝技术的灵活、可控及经济性, 它不仅在二次电池和电催化领域蓬勃发展, 而且在生物医疗材料、过滤材料、传感器等方面有巨大的应用潜力。

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 2 Larcher D, Tarascon JM. *Nat Chem*, 2015, 7: 19–29
- 3 Winter M, Brodd RJ. *Chem Rev*, 2004, 104: 4245–4270
- 4 Chen J, Cheng F. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 713–723
- 5 Zhang Q, Uchaker E, Candelaria SL, Cao G. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 3127–3171
- 6 Lu X, Wang C, Favier F, Pinna N. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601301
- 7 Taylor G. *Proc Soc R London, Ser A*, 1964, 280
- 8 Li W, Zeng L, Yang Z, Gu L, Wang J, Liu X, Cheng J, Yu Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 693–698
- 9 Wang S, Xia L, Yu L, Zhang L, Wang H, Lou XWD. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502217
- 10 Zhu J, Chen C, Lu Y, Ge Y, Jiang H, Fu K, Zhang X. *Carbon*, 2015, 94: 189–195
- 11 Liu Y, Zhang N, Jiao L, Chen J. *Adv Mater*, 2015, 27: 6702–6707
- 12 Yin H, Li Q, Cao M, Zhang W, Zhao H, Li C, Huo K, Zhu M. *Nano Res*, 2017, 10: 2156–2167
- 13 Li W, Yang Z, Cheng J, Zhong X, Gu L, Yu Y. *Nanoscale*, 2014, 6: 4532–4537
- 14 Zhu Y, Han X, Xu Y, Liu Y, Zheng S, Xu K, Hu L, Wang C. *ACS Nano*, 2013, 7: 6378–6386
- 15 Wu L, Hu X, Qian J, Pei F, Wu F, Mao R, Ai X, Yang H, Cao Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 323–328
- 16 Chen C, Fu K, Lu Y, Zhu J, Xue L, Hu Y, Zhang X. *RSC Adv*, 2015, 5: 30793–30800
- 17 Xue L, Xia X, Tucker T, Fu K, Zhang S, Li S, Zhang X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13807–13813
- 18 Shin J, Ryu WH, Park KS, Kim ID. *ACS Nano*, 2013, 7: 7330–7341
- 19 Wang X, Liu Y, Wang Y, Jiao L. *Small*, 2016, 12: 4865–4872
- 20 Yan C, Chen G, Zhou X, Sun J, Lv C. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1428–1436
- 21 Qin X, Zhang H, Wu J, Chu X, He YB, Han C, Miao C, Wang S, Li B, Kang F. *Carbon*, 2015, 87: 347–356
- 22 Han H, Song T, Bae JY, Nazar LF, Kim H, Paik U. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4532–4536
- 23 Cao K, Liu H, Xu X, Wang Y, Jiao L. *Chem Commun*, 2016, 52: 11414–11417
- 24 Liu Y, Zhang N, Yu C, Jiao L, Chen J. *Nano Lett*, 2016, 16: 3321–3328
- 25 Wang X, Cao K, Wang Y, Jiao L. *Small*, 2017, 13: 1700873
- 26 Zhu C, Mu X, van Aken PA, Yu Y, Maier J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2152–2156
- 27 Cho JS, Park JS, Kang YC. *Nano Res*, 2017, 10: 897–907
- 28 Zhu Y, Fan X, Suo L, Luo C, Gao T, Wang C. *ACS Nano*, 2016, 10: 1529–1538
- 29 Ni Q, Bai Y, Wu F, Wu C. *Adv Sci*, 2017, 4: 1600275
- 30 Jin T, Liu Y, Li Y, Cao K, Wang X, Jiao L. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700087
- 31 Yu T, Lin B, Li Q, Wang X, Qu W, Zhang S, Deng C. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 26933–26941
- 32 Ni Q, Bai Y, Li Y, Ling L, Li L, Chen G, Wang Z, Ren H, Wu F, Wu C. *Small*, 2018, 1702864
- 33 Yan D, Li Y, Huo J, Chen R, Dai L, Wang S. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606459
- 34 Guo C, Zheng Y, Ran J, Xie F, Jaroniec M, Qiao SZ. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8539–8543
- 35 Jung JW, Lee CL, Yu S, Kim ID. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 703–750
- 36 Lei Y, Shi Q, Han C, Wang B, Wu N, Wang H, Wang Y. *Nano Res*, 2016, 9: 2498–2509
- 37 Shi Q, Lei Y, Wang Y, Wang H, Jiang L, Yuan H, Fang D, Wang B, Wu N, Gou Y. *Curr Appl Phys*, 2015, 15: 1606–1614
- 38 Yan X, Jia Y, Yao X. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7628–7658
- 39 Liu Z, Zhao Z, Wang Y, Dou S, Yan D, Liu D, Xia Z, Wang S. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606207
- 40 Zhao Y, Lai Q, Wang Y, Zhu J, Liang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 16178–16186
- 41 Wu M, Wang Y, Wei Z, Wang L, Zhuo M, Zhang J, Han X, Ma J. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10918–10925
- 42 Han L, Dong S, Wang E. *Adv Mater*, 2016, 28: 9266–9291
- 43 Shi Q, Wang Y, Wang Z, Lei Y, Wang B, Wu N, Han C, Xie S, Gou Y. *Nano Res*, 2016, 9: 317–328
- 44 Wu N, Wang Y, Lei Y, Wang B, Han C, Gou Y, Shi Q, Fang D. *Sci Rep*, 2015, 5: 17396

- 45 Zhao Y, Lai Q, Zhu J, Zhong J, Tang Z, Luo Y, Liang Y. *Small*, 2018, 14: 1704207
- 46 Fu Y, Yu HY, Jiang C, Zhang TH, Zhan R, Li X, Li JF, Tian JH, Yang R. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705094
- 47 Chen JY, Niu QJ, Chen GK, Nie J, Ma GP. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 1463–1471
- 48 Ji D, Peng S, Safanama D, Yu H, Li L, Yang G, Qin X, Srinivasan M, Adams S, Ramakrishna S. *Chem Mater*, 2017, 29: 1665–1675
- 49 Li Y, Chen S, Xi D, Bo Y, Long R, Wang C, Song L, Xiong Y. *Small*, 2018, 14: 1702109
- 50 Zhao X, Li F, Wang R, Seo JM, Choi HJ, Jung SM, Mahmood J, Jeon IY, Baek JB. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605717
- 51 Tang H, Chen W, Wang J, Dugger T, Cruz L, Kisailus D. *Small*, 2018, 14: 1703459
- 52 Wang X, Li Y, Jin T, Meng J, Jiao L, Zhu M, Chen J. *Nano Lett*, 2017, 17: 7989–7994
- 53 Peng S, Han X, Li L, Chou S, Ji D, Huang H, Du Y, Liu J, Ramakrishna S. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800612
- 54 Levy RB, Boudart M. *Science*, 1973, 181: 547–549
- 55 Zhao Y, Zhang J, Guo X, Fan H, Wu W, Liu H, Wang G. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19672–19679
- 56 Ma T, Bai J, Wang Q, Li C. *Dalton Trans*, 2018, 47: 10240–10248
- 57 Li M, Liu T, Bo X, Zhou M, Guo L, Guo S. *Nano Energy*, 2017, 33: 221–228
- 58 Li Y, Li H, Cao K, Jin T, Wang X, Sun H, Ning J, Wang Y, Jiao L. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 44–53
- 59 Wang MQ, Ye C, Liu H, Xu M, Bao SJ. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1963–1967

Recent progress in electrospinning method for secondary ion batteries and electrocatalysis

Ting Jin[†], Xiaojun Wang[†], Lifang Jiao^{*}

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author (e-mail: jiaolf@nankai.edu.cn)

Abstract: Electrospinning method is a versatile technique to prepare various one-dimensional (1D) carbon-containing composite nanofibers, which possesses the advantages of controllable operation and objective output. As-prepared 1D composites significantly improves the ionic and electronic transport. Therefore, electrospinning method is widely applied in secondary ion batteries and electrocatalysis. Herein, we introduce the principle of electrospinning technology and its application in the field of batteries and electrocatalysis make a reasonable discussion on the current problems and point out the development direction of electrospinning method. This review may provide a helpful guide for the design and preparation of advanced energy materials.

Keywords: electrospinning, nanofibers, lithium ion battery, sodium ion battery, electrocatalysis

doi: [10.1360/N032018-00230](https://doi.org/10.1360/N032018-00230)