

## 静电纺丝技术在锂离子电池负极材料中的研究进展

沈 丁, 赵世宇, 付晓帆, 于浩然, 吉彦臻, 董 伟

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘 要:** 静电纺丝技术具有制造装置简单、成本低等特点, 采用该法能够方便制备具有纳米结构的碳纳米纤维, 并且还可以负载金属氧化物、金属硫化物等活性物质用作锂离子电池的负极材料。本文首先简要综述了静电纺丝技术的原理和影响参数, 然后系统介绍了锂离子电池碳纳米纤维及其复合纤维的静电纺丝方法、结构特征和电化学性能, 包括单质、金属氧化物、多元氧化物以及金属硫化物等常见的静电纺丝负极电极材料优缺点以及研究方法, 最后介绍了静电纺丝技术制备负极材料面临的挑战和未来的发展。

**关键词:** 静电纺丝; 锂离子电池; 负极材料; 碳纳米纤维

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2396-16

网络出版时间: 2024-06-05



全球能源需求与日俱增和环境污染严重等问题的出现, 使得高效和环保的可再生能源的转化和储存技术受到全世界的广泛关注。锂离子电池因具有能量密度高、重量密度低、循环寿命长、不存在记忆效应等特点而备受科研人员的关注<sup>[1-2]</sup>, 近些年一直被认为是可再生能源领域最有前途的储能器件之一。目前商用锂离子电池最常用的是粉末电极, 如以石墨为负极, 金属锂氧化物(如  $\text{LiCoO}_2$ )为正极, 然而这些粉末材料在作为锂离子电池负极材料时因扩散路径较长, 可能导致锂离子电池在循环过程中倍率性能较差, 体积膨胀较大等问题, 从而使电池循环稳定性较差, 因此探索具有更高可逆容量、长循环寿命的替代电极材料已成为当今的紧迫任务<sup>[3-4]</sup>。

在解决因体积膨胀导致电池循环性能差这类问题的方法中, 制备具有先进纳米结构的纤维材料是解决这些问题的重要方法之一。纳米纤维主要是指在三维尺度上有两维的尺寸处于纳米范围的线或管状材料, 由于这种材料具有比表面积大、孔隙率高等优点, 使得纳米纤维材料在储能材料、生物医学以及其它特殊领域都有着良好的应用前景。通过拉伸法、模板合成法、相分离法、自组装法和静电纺丝等均可制备纳米纤维, 而静电纺丝技术具有制作

装置简单、成本低廉等优点而受到许多研究人员的青睐。应用静电纺丝技术更是可以制备出各种具有碳纳米纤维结构的锂离子电池负极材料, 这种碳纳米纤维(CNFs)及其形态衍生物(如多孔或中空 CNFs)可以作为锂离子电池导电添加剂、集电流剂和电极活性材料, CNFs 也因具有特殊的纳米纤维结构以及优良的机械性能、较大的电极与电解质界面的比表面积、较短的离子输运长度和高效的纵向电子输运而备受关注<sup>[5]</sup>。此外还可在 CNFs 中封装各种锂离子电池负极材料, 更重要的是, 可通过简单改变静电纺丝参数或在退火过程中控制纤维形态, 进而可形成多孔、中空、核壳等特殊结构, 当用作锂离子电池负极材料时, 这种特殊结构具有较大的比表面积和足够的间隙空间, 不仅能承受锂离子嵌入过程中的体积变化, 还能为离子和电子的快速迁移提供更开放的通道, 从而提高电化学性能, 满足锂离子电池日益增长的需求<sup>[6-7]</sup>。

近些年应用静电纺丝技术制备锂离子电池负极材料的研究逐渐增多, 但是缺乏应用该方法对不同锂离子电池负极材料性能改进的总结, 因此本文综述了应用静电纺丝技术对不同锂离子电池负极材料的改进研究, 期望上述综述能够给予研究人员在锂

收稿日期: 2023-12-20。 修订日期: 2024-03-21。

基金项目: 国家自然科学基金(51874167, 21808095, 51774175); 中国博士后科学基金资助项目(2018M641707); 辽宁工程技术大学学科创新团队(LNTU20TD-09)。

第一作者: 沈 丁(1982—), 男, 教授。

Received date: 2023-12-20. Revised date: 2024-03-21.

First author: SHEN Ding (1982—), male, Professor.

E-mail: shending028@163.com

离子电池储能领域提供一些理论指导和启发。

## 1 静电纺丝原理及影响因素

### 1.1 碳纳米纤维纺丝原理和影响因素

**1.1.1 静电纺丝原理** 静电纺丝装置主要是由高压电源、金属针头、注射泵以及接地集电极组成。在静电纺丝的过程中,黏性前驱体溶液被装入注射泵,并通过导管输送到金属针头,当在金属针头和集电极之间施加电压时,前驱体溶液中产生的斥力与其表面张力的相互作用使得垂坠液滴不断伸长,变成一种称为 Taylor 锥的锥形形状。当继续增大外加电压至超过临界值时,静电斥力最终克服表面张力,溶液的带电射流从 Taylor 锥尖端喷射出来,然后不稳定的射流被静电斥力延长和连续抽打,直到沉积到接收器上,在接收器表面形成连续的、超薄的纳米纤维<sup>[8]</sup>。

**1.1.2 静电纺丝影响因素** 静电纺丝制备纳米纤维的过程是由多种变量共同控制的。静电纺丝纳米纤维的性能,如直径、孔隙率、成分和结构,可以通过调整静电纺丝参数来调整。Angel 等<sup>[9]</sup>列出了影响静电纺丝聚合物溶液转化为纳米纤维的几种常见因素,大致可分为 4 类:①溶液参数;②体系参数;③工艺参数;④环境参数。本节介绍了各参数对静电纺丝纤维形态和尺寸的影响<sup>[10-11]</sup>。

溶液参数主要包括溶液电导率、溶液黏度以及溶液表面张力。溶液电导率对静电纺丝纤维直径和表面形貌有一定的影响,聚合物溶液纺丝时需要获得足够的电荷,使得聚合物溶液中的排斥力能够抑制表面张力,随着射流携带的电荷增加,在电场作用下对射流施加更高的伸长力,从而产生纤维直径更细的无珠纤维<sup>[12]</sup>。

有理论研究证明,在溶液中加入离子盐能有效的提高溶液电导率,重要的是由于挥发性盐添加剂不会残留在纤维中,因此不会影响纤维的性能。例如 Liu 等<sup>[13]</sup>在聚乙烯醇聚合物溶液中加入 NaCl、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 等不同盐,研究了电导率对纤维直径的影响,他们发现当 NaCl 质量分数从 0.05% 增加到 0.20% 时,聚乙烯醇纤维直径从 (214±19) nm 减小到 (159±21) nm,离子半径小的盐能够产生更小的纤维(约为 210 nm),而离子半径大的盐则产生更大的纤维(约为 1 000 nm),他们将这种差异归因于半径较小的离子具有更高的电荷密度和迁移率,而较高的迁移率导致施加在纤维射流上的伸长力增加,因此产生了直径更小的纤维。

溶液黏度是影响静电纺丝工艺和纤维形态的主要溶液因素,纤维的形态取决于溶液黏度,低黏度溶液容易形成珠状纤维,高黏度溶液则无法进行纺丝,确定溶液黏度的临界值是获得良好纳米纤维的关键因素<sup>[14]</sup>。

溶液黏度也会影响纤维的直径,例如 Jun 等<sup>[15]</sup>从 1% (质量分数)的溶液中制备的聚乳酸纤维直径为 100~300 nm,而在 5% (质量分数)的溶液中制备的纤维直径为 800~2 400 nm。Zafar 等<sup>[16]</sup>将聚乙烯醇质量分数从 6% 增加到 8%,聚乙烯醇纤维的直径也从 (87±14) nm 增加到 (246±50) nm。由此可以看出,溶液黏度对静电纺丝过程中纤维的直径有着显著的影响。

溶液表面张力是在液体表面产生的一种能使液体抵抗外力的力,它是由于液体分子之间的凝聚力形成的。表面张力对静电纺丝过程中有着一定的影响,当表面张力增加时,由于射流的不稳定性导致静电纺丝过程受到阻碍,从而产生静电喷涂现象,通过降低溶液的表面张力可以得到均匀的纳米纤维,表面张力的降低也有助于溶液在较低的电压下形成纤维状结构。静电纺丝溶液的表面张力主要取决于所使用的溶剂,可以通过使用不同溶剂的混合物来降低表面张力,例如 Zuo 等<sup>[17]</sup>在氯仿与乙醇、四氯甲烷和 N,N-二甲基甲酰胺的混合物等不同溶剂中制备了具有相似导电性和不同表面张力的聚 3-羟基丁酸-戊酸合酯(PHBV)溶液(质量分数为 4%),并研究了其对纤维形成和形态的影响。研究结果表明,通过使用不同溶剂的混合物使得表面张力降低,并在静电纺丝过程中产生了均匀的纳米纤维状结构。因此可以得出结论在其它因素不变的情况下,较低的表面张力对静电纺丝过程有着积极的作用。

体系参数主要是指聚合物的分子量,聚合物分子量对静电纺丝纤维的形貌有重要影响,研究发现静电纺丝纤维的形态和平均纤维直径与聚合物分子量的关系,分子量过低的溶液容易形成珠状纤维,而分子量较高的溶液使纤维具有较大的纤维直径。

Zhang 等<sup>[18]</sup>将静电纺丝与热处理方法相结合,从 2 种不同分子量( $M_w$ )的聚乙烯吡咯烷酮( $M_w$  分别为 58 000 g/mol 和 130 000 g/mol)中制备了 SnO<sub>2</sub>/ZnO 中空纳米管,他们通过研究发现改变聚乙烯吡咯烷酮的分子量,可以控制不同形态的中空纳米管,由不同分子量的聚乙烯吡咯烷酮形成的 SnO<sub>2</sub>/ZnO 中空纳米管在表面具有不同的多孔密度,由低分子量聚乙烯吡咯烷酮形成的 SnO<sub>2</sub>/ZnO 中空纳米管(纤维

直径约为 188 nm)具有松散的结构,而由高分子量聚乙烯吡咯烷酮制成的  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  中空纳米管(纤维直径约为 233 nm)具有更加紧密的中空纳米结构。

工艺参数主要包括外加电压、进料速率以及针尖到采集器的距离。在静电纺丝过程中,外加电压对溶液聚合的作用是最关键的因素,只有当施加的电压高于克服溶液表面张力所需的临界值时,从高压电源通过针尖流入溶液的电流会使球形液滴在临界电压下变形成 Taylor 锥并形成直径较细的纳米纤维,当施加电压超过临界值时,就会形成微珠或微珠状纳米纤维<sup>[19]</sup>。Wang 等<sup>[20]</sup>发现当外加电场加倍时,纤维直径从 734 nm 减少到 382 nm,大约减少了一半,纤维中溶剂的快速蒸发也会导致纤维直径变小。因此可以看出施加电压的大小能够改变纤维直径,一般情况下外加电压越大,纤维直径越小。

聚合物溶液通过针尖时的流动速率决定了静电纺丝纳米纤维的形貌,在聚合物溶液的临界流速下可制备得到均匀的静电纺丝纳米纤维,如果流速过高,则由于到达收集器之前的干燥时间短,将会形成珠状纤维而不是光滑的纤维<sup>[21]</sup>。Zargham 等<sup>[22]</sup>将聚合物溶液在不同进料速率下进行测试,随着流速从 2 mL/h 增加到 9 mL/h,珠粒尺寸也从 8  $\mu\text{m}$  增大到 23  $\mu\text{m}$ 。

金属针尖与收集器之间的距离对静电纺丝纳米纤维的形貌方面也有着一定的作用。与外加电场和流速相似,金属针尖和收集器之间的距离也随聚合物体体系的不同而不同。纳米纤维的形态很容易受到距离的影响,因为它取决于沉积时间、蒸发速率。因此,制备光滑均匀的静电纺丝纳米纤维需要保持一个临界距离,而临界距离的任何一侧的变化都会影响纳米纤维的形貌。简而言之,如果距离过短,纤维在到达集电极前没有足够的时间凝固,而如果距离过长,则可能会获得珠状纤维。与其它参数相比,针与集电极之间的距离对纤维形态和尺寸的影响较小。

环境参数包括环境温度和相对湿度。温度对绝大多数静电纺丝过程也会有一定的影响。Angammana 等<sup>[23]</sup>在 25~60  $^{\circ}\text{C}$  通过静电纺丝得到聚酰胺纤维,他们发现随着温度的升高,纤维的直径从 884 nm 减少到 282 nm,温度的增加会导致溶剂的蒸发速率加快,同时能够降低溶液的浓度,从而导致纤维平均直径的减小。

湿度是通过控制带电射流的凝固过程而引起纳米纤维直径的变化。增加湿度可能有助于静电纺

丝纳米纤维放电<sup>[24–25]</sup>,而在非常低的湿度下挥发性溶剂迅速蒸发,可能会在静电纺丝过程中造成问题如针尖堵塞等,与此同时湿度的增加还与聚合物的化学性质有关。Pelipenko 等<sup>[26]</sup>使用聚乙烯醇、聚环氧乙烷研究了纳米纤维直径随湿度变化的变化,他们观察到当湿度从 4%增加到 60%时,聚乙烯醇纳米纤维的直径会从 667 nm 减少到 161 nm,而聚环氧乙烷纳米纤维的直径则是从 252 nm 减少到 75 nm。

## 1.2 退火过程对纤维的影响

退火过程中也可以控制纤维形态,具体包括以下保温温度、保温时间、环境气氛和机械应力 4 种方式。

退火温度控制是控制纤维形态的重要参数。高温可以使纤维形态发生变化,例如晶型改变、晶粒长大等。根据所需的纤维形态,可以选择合适的退火温度进行控制。

保持纤维在退火温度下的时间长度也会影响纤维形态的变化。较长的保温时间有助于晶粒生长和形态调控。

退火过程中的气氛对纤维形态有一定的影响。不同的气氛可以改变晶体生长的速率和方向,从而调控纤维的形态。例如,在氧气环境下进行退火可以促进纤维氧化和晶粒生长。

在退火过程中施加适当的机械应力也可以影响纤维形态。应力可以影响晶体的取向和排列,进而影响纤维的形状和结构。

综上所述,通过调控退火温度、保温时间、环境气氛和机械应力,可以有效地控制纤维的形态,实现所需的纤维结构和性能。具体的控制策略需要根据材料的特性和目标形态进行优化和调整。

## 2 静电纺丝碳纳米纤维

### 2.1 碳纳米纤维的储锂机制

根据尺寸,纳米材料可分为零维(0D)纳米颗粒、一维(1D)纳米管或纳米纤维、二维(2D)纳米片和三维(3D)异质结构。1D 纳米纤维具有高比表面积、优异的机械强度和良好的柔韧性等独特优点,当作为锂离子电池负极材料时,纳米纤维电极可以适应大的体积变化,并在电池循环期间提供互连电路径。碳纳米纤维在低电位区间(<1.0 V)具有储锂活性,因此纯的碳纳米纤维通常可以作为锂离子电池负极材料使用。碳纳米纤维表面不仅可以吸附锂离子,而且碳纳米纤维的高比表面积和高孔隙率还可以提供额外的储锂位置,因此,在锂离子电池负极材料中,

碳纳米纤维的储锂能力相对于石墨有一定的提升。

碳纳米纤维典型的电压平台、容量衰减、倍率放电和电压滞后等充放电特征与软炭类负极材料类似。碳纳米纤维结构可以增加固体与液体或固体与气体之间的界面面积,同时缩短扩散距离,从而促进电子或离子传输并提高电化学性能,具有良好的倍率放电性能<sup>[27]</sup>。

## 2.2 碳纳米纤维前驱体

理论上任何带有碳骨架的材料都可以用作碳前驱体,但能转化为 CNFs 的聚合物纳米纤维数量却很有限,目前为止比较常见的水溶性聚合物包括聚乙烯醇<sup>[28-31]</sup>(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮<sup>[32]</sup>(PVP)、聚环氧乙烷<sup>[33]</sup>(PEO)等,非水溶性聚合物包括聚丙烯腈<sup>[34-36]</sup>(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[37]</sup>(PMMA)、聚苯乙烯<sup>[38]</sup>(PS)、聚乳酸<sup>[39]</sup>(PLA)、明胶<sup>[40]</sup>等。在这些聚合物中,聚丙烯腈因其超高的产碳率和优良的机械和电化学性能而受到研究人员的关注<sup>[41]</sup>,然而,碳纳米纤维的进一步发展是必要的,以满足对锂离子电池不断扩大的需求。为了获得具有多孔、中空、核壳纳米结构的 CNFs,可以在静电纺丝前驱体中引入第二组分,并在随后的煅烧中,可选择性地去除第二组分。

利用这一特点, Peng 等<sup>[42]</sup>将聚丙烯腈(PAN)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成的溶液通过静电纺丝制备出多孔碳纳米纤维作为锂离子电池负极材料,由于 PAN 和 PMMA 的不混溶性,它们在静电纺丝过程中发生了相分离,在随后的热处理中导致 PAN 的碳化以及 PMMA 的消除,从而形成多孔碳纳米纤维,如图 1 所示。图 1a 为未加入 PMMA 的碳纳米纤维扫描电子显微镜照片(SEM),图 1b 为加入 PMMA 的碳纳米纤维 SEM 照片,与此同时纤维直径也随着前驱体溶液中 PMMA 含量的增加而减

小, PMMA 的加入也促进了中孔和微孔的形成。由于孔隙数量的增加和纤维直径的减小导致纤维比表面积增加,在对静电纺丝碳纳米纤维的电化学测量中发现, PAN/PMMA 衍生的碳纳米纤维表现出的放电比容量(约为 354 mA·h/g)比纯 PAN 衍生的碳纳米纤维放电比容量(约为 218 mA·h/g)更高,在 150 mA/g 的电流密度下更是表现出 446 mA·h/g 的放电容量,对应于 67%的容量保持率,证明了其良好的循环稳定性。PAN/PMMA 衍生的碳纳米纤维优异的电化学性能归因于占主导地位的中孔体积和高比表面积,这种结构在纤维和电解质之间提供了良好的接触,并促进了电解质离子向材料中的扩散。

由此可以发现,静电纺丝作为一种制备纳米纤维材料的技术,因其形貌、成分可控和多功能性使其非常适合制备锂离子电池负极材料。图 2 展示了一些在静电纺丝前驱体中引入第二组分并在随后的煅烧中,选择性地去除第二组分后得到的多孔、中空、核壳等纳米结构的纤维材料微观照片,这些多样的纳米结构在作为负极材料时为锂离子电池提供了优良的性能<sup>[8]</sup>。

## 3 静电纺丝碳纳米纤维复合负极材料

由于碳纳米纤维自身容量较低的缺点,单独作为锂离子电池电极材料时常表现出较低的容量,与此同时碳材料可以作为单质、氧化物、多元氧化物、硫化物等的载体,将这些材料和碳纳米纤维复合可以改善其电化学性能,这种复合方式成为研究的发展趋势,因此近年来研究人员对锂离子电池静电纺丝负极材料的研究越来越重视,并提出了这些材料缺点以及改善方法,下面将详细介绍几类不同的与碳纳米纤维材料复合的负极材料。

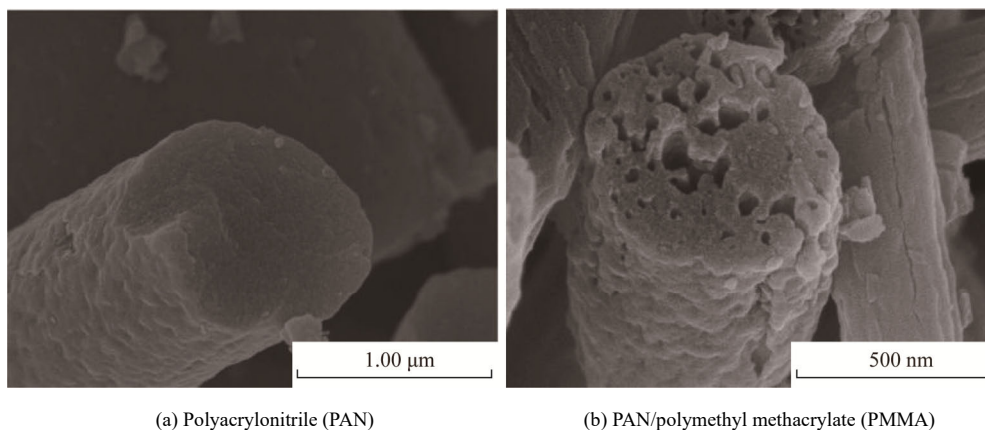
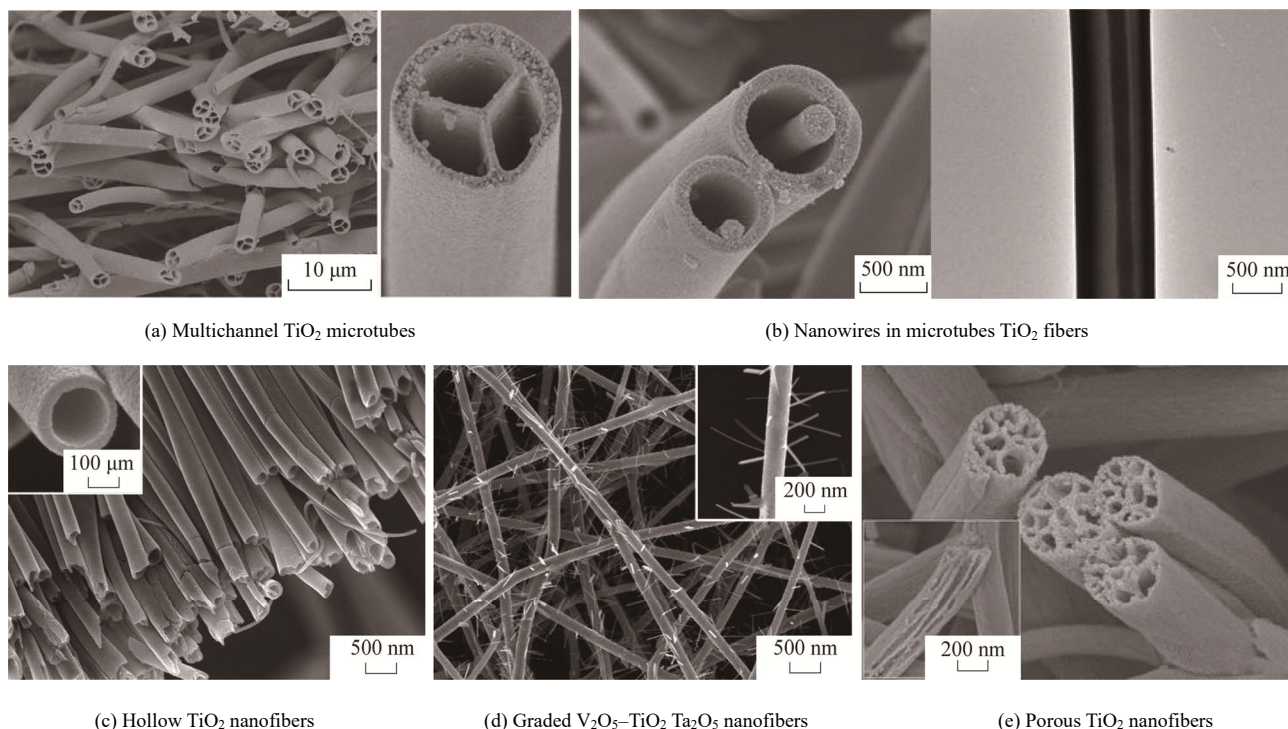


图 1 PAN 和 PAN/PMMA 的 SEM 照片<sup>[42]</sup>

Fig. 1 SEM images of PAN and PAN/PMMA<sup>[42]</sup>

图 2 具有可控形态的静电纺丝金属氧化物纳米纤维<sup>[8]</sup>Fig. 2 Electrospun metal oxide nanofibers with controllable morphology<sup>[8]</sup>

### 3.1 碳纳米纤维复合负极材料的储锂机制

复合负极材料与碳纳米纤维的储锂关系可以体现在 2 个方面：储锂容量和循环稳定性。

首先，复合负极材料通常由多种组分组合而成，其中的活性物质能够嵌入或脱嵌锂离子，实现储锂功能。碳纳米纤维是一种具有优异导电性和结构稳定性的碳材料，它可以作为复合负极材料的导电网络，提供电子传导的通道。

储锂容量方面，碳纳米纤维能够提供更大的比表面积和丰富的孔道结构，增加复合负极材料与电解质的接触面积，从而提高储锂容量。此外，碳纳米纤维具有较好的离子传输性能，可以促进锂离子在复合负极材料和电解质之间的迁移，进一步提高储锂容量。

循环稳定性方面，碳纳米纤维的高导电性和结构稳定性可以提供稳定的电极结构，减少由于体积变化引起的电极结构损坏。此外，碳纳米纤维的导电网络可以有效分散复合负极材料中的应力和电流密度，降低电极的内阻和极化，提高循环稳定性。

综上所述，复合负极材料与碳纳米纤维的结合可以提高储锂容量和循环稳定性，对于发展高性能锂离子电池具有重要意义。

### 3.2 单质/碳纳米纤维复合材料

#### 3.2.1 硅(Si)基复合材料 硅因其较大的理论能

量密度(约为  $4\,200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )和较低的工作电位而被认为是锂离子电池负极最有前途的候选材料之一，但不幸的是，硅的导电性差以及在循环过程中体积膨胀大限制了其商业化<sup>[43]</sup>。解决体积膨胀大这一问题的有效途径是将理论容量更高的 Si 纳米颗粒引入到碳纳米纤维基体中，以改善其由于与锂离子的合金和脱合金反应导致的高达 400% 的体积变化以及纳米颗粒容易聚集而导致锂离子电池循环性能差等问题<sup>[44]</sup>。

近些年人们一直致力于开发硅碳复合材料，硅碳复合材料也被认为是先进锂离子电池的有前途的候选者。Chen 等<sup>[45]</sup>制备了一种新型的硅/碳纳米纤维形式的空心核壳结构纳米颗粒，并将其嵌入到碳纳米纤维中，在硅纳米颗粒核和碳壳之间的空隙有助于适应负极材料中与锂化/剥离过程相关的体积膨胀，并允许形成稳定的固体电解质间相膜，制备的锂离子负极材料具有良好的循环性能。在电流密度为  $0.2\text{ A/g}$  的情况下循环 100 次后可逆容量高达  $1\,021\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，在高电流密度为  $3.2\text{ A/g}$  的情况下也具有较好的循环性能，这种新结构的设计为开发其它具有高可逆容量和长期循环稳定性的功能复合负极材料提供了一种较为有效的方法。

硅碳纳米纤维复合膜也可作为锂离子电池负极，这种具有柔性特征的材料也是一种很有潜力的

锂离子电池负极材料。Qu等<sup>[46]</sup>通过静电纺丝技术合成了三维硅碳纳米纤维复合膜,图3为Si复合材料/CNFs 电极的合成示意图。Si/C 纳米纤维的直径约为 500~600 nm, Si 纳米颗粒(80 nm)可分散在碳纳米纤维中形成三维 Si/C 纳米纤维复合膜,其具有良好的柔性, Si 纳米颗粒可以均匀地被包裹在碳纳米纤

维内部,形成三维纳米纤维膜。在 0.1 C 条件下,三维 Si/C 纳米纤维复合膜在第 2 次循环时的放电容量为 1 620 mA·h/g,第 2~500 次循环时的容量损失率为 0.03%,表现出其良好的电化学稳定性,这是由于碳纳米纤维膜可以抑制 Si 纳米颗粒的聚集,调节 Si 纳米颗粒的体积膨胀和高强度的电荷传输所致。

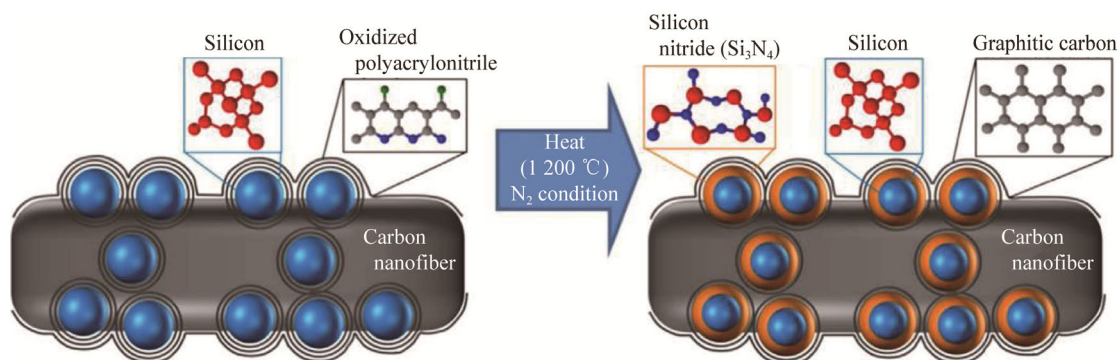


图 3 Si 复合材料/CNF 电极的合成示意图<sup>[46]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the synthesis of Si composite material/carbon nanofiber (CNF) electrode<sup>[46]</sup>

**3.2.2 锆(Ge)基复合材料** 锆是另一种很有前途的负极材料,具有较高的理论容量(约为 1 624 mA·h/g),虽然理论容量没有硅高但比硅具有更高的锂离子扩散系数和电导率<sup>[47]</sup>,将锆应用于制备用于锂离子电池的静电纺丝负极材料,同样可以克服锂化后体积变化引起的应变。

Li 等<sup>[48]</sup>应用了一种新的原位气-液-固工艺制备了一种 Ge/C 杂化复合材料,其中在 CNFs 表面上生长了无定形碳层的单晶 Ge 纳米线,这种杂化材料显示出了优异的锂离子存储性能,具有高的可逆比容量(在 0.1 C 下循环 100 次后容量约为 1 520 mA·h/g)、优异的倍率容量(在 10 C 下约为 484 mA·h/g)和长循环稳定性(在 2 C 下循环 200 次后容量约为 840 mA·h/g)。电化学性能的提高源于碳鞘、一维锆纳米线和 CNFs 框架的协同效应,它们可以有效地适应 Ge 纳米颗粒在循环过程中的巨大体积变化,并在整个电极中保持完美的导电性。

**3.2.3 锡(Sn)基复合材料** 锡具有较高的理论容量(约为 994 mA·h/g),但它们在循环过程中存在着较大的体积变化以及纳米颗粒容易聚集的现象<sup>[49]</sup>,为了克服这些缺点,可将纳米粒子分散到 CNFs 中,因为 CNFs 可以作为结构缓冲剂、粒子稳定剂、导电剂,可有效缓解因体积膨胀导致锂离子电池循环性能差的问题。

Yang 等<sup>[50]</sup>通过静电纺丝和退火工艺,成功制备了柔性多孔氮掺杂碳纳米纤维膜,该碳纳米纤维膜具有适当的氮含量(6.32%,摩尔分数)和高比表面积

(257.3 m<sup>2</sup>/g),这些特性极大地提高了复合材料的电化学性能,不仅提高了材料的电子导电性,扩大了电极/电解质的接触面积,而且适应了合金化过程中的体积膨胀。图 4 为柔性多孔氮掺杂碳纳米纤维膜的高比容量(在 500 mA/g 时为 712 mA·h/g)和稳定的长循环性能(在 5 A/g 下循环 1 000 次后容量为 429 mA·h/g),这些性能都充分地展现了柔性多孔氮掺杂碳纳米纤维膜优异的电化学性能。

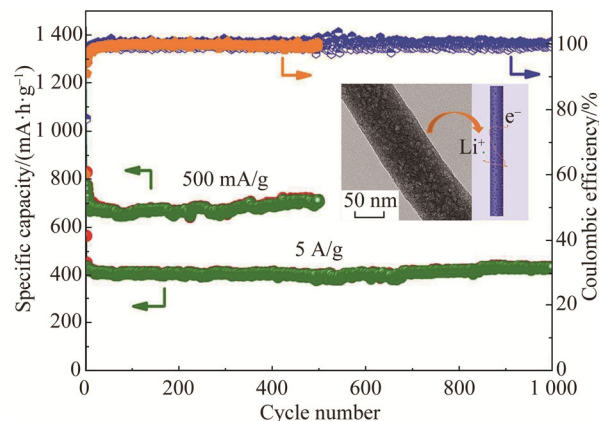


图 4 柔性多孔氮掺杂碳纳米纤维膜电池性能<sup>[50]</sup>

Fig. 4 Performance diagram of flexible porous nitrogen doped carbon nanofiber membrane battery<sup>[50]</sup>

### 3.3 金属氧化物/碳纳米纤维复合材料

近年来,过渡金属氧化物已被探索可作为改善锂离子电池电化学性能的负极材料,然而过渡金属氧化物主要有 2 个缺点,一个是过渡金属氧化物受到的工作电压较高(与 Li/Li<sup>+</sup>相比约为 2.1 V),为了降低工作电压,研究发现通过控制过渡金属氧化物

的组成来克服其缺点,构造了含有 2 种或 2 种以上过渡金属元素的过渡金属氧化物尖晶石( $AB_2O_4$ )结构,例如通过将 Zn 代入  $Fe_2O_3$  构建三元  $ZnFe_2O_4$  静电纺丝纳米纤维,可以降低约 1.5 V 的工作电压,从而可有效提高输出的总电压。另一方面,过渡金属氧化物的导电性也很差,为了克服这个缺点,加入金属纳米颗粒可以通过形成导电渗透网来提高电极的导电性。下面将介绍几种典型的过渡金属氧化物,列举了这几种过渡金属氧化物的缺点以及应用静电纺丝技术对它们缺点的改进。

**3.3.1  $TiO_2$**   $TiO_2$  因其结构应变小、无毒,成本低、环境友好、锂插入时电压高等优点而作为锂离子电池的一种候选负极材料,它具有与  $Li_4Ti_5O_{12}$  类似的优点,但容量(约为  $335\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )却高于  $Li_4Ti_5O_{12}$ 。近年来作为锂离子电池的负极材料也受到广泛关注,但  $TiO_2$  的循环性能和倍率性能也受到电子和锂离子导电性能的影响,而利用静电纺丝制备  $TiO_2$  纳米材料可有效地解决这一问题,是一种很有发展前景的方法。

解决导电性差这一问题通常采用氮化来增强  $TiO_2$  纳米纤维的电子导电性。Self 等<sup>[51]</sup>通过静电纺丝工艺以及在  $NH_3$  中的氮化工艺制备了氮掺杂的  $TiO_2$  空心纳米纤维,这种特殊的结构不仅使电解液与电极界面的增加,而且  $TiO_2$  中空纳米纤维中的锂离子扩散长度比  $TiO_2$  纳米纤维减少了一半,且表面积比  $TiO_2$  纳米纤维大 25%,这将使锂离子扩散路径变短,因此表现出比原始二氧化钛纳米纤维更高的倍率性能。在 2 C 的电流密度下,氮掺杂的  $TiO_2$  空心纳米纤维的容量(约为  $85\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )是  $TiO_2$  中空纳米纤维容量(约为  $45\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )的 1.4 倍,这归因于均匀涂覆的高导电  $TiN/TiO_xN_y$  层能够实现电子的快速传输,由此说明掺氮后的二氧化钛空心纳米纤维的电子导电性增强。

基于这种中空纳米纤维结构的优良性能,Oh 等<sup>[52]</sup>同样采用静电纺丝技术制备了  $TiO_2$  纳米纤维模板,然后用这些模板通过溶胶-凝胶法制备了具有中空结构的  $TiO_2$  电极材料,并在不同温度下煅烧,  $TiO_2$  中空纳米纤维(HNFs)由微小的锐钛矿  $TiO_2$  纳米颗粒(直径约为 5 nm)组成。在 400 °C 的煅烧温度下,纳米纤维保持了这种粒径和锐钛矿相,优化后的  $TiO_2$ -HNFs 作为锂离子电池负极材料进行电化学测试时,在  $185\text{ mA/g}$  的电流密度下,可逆容量达到  $152\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,并且在第 100 次循环后容量保留率仍能达到 81%。这种纳米纤维具有如此优异的电化学性能,主要是由于其优化后得到的锐钛矿相结构和

独特的中空纳米纤维结构,使其具有较大的表面积,以及高效的电极/电解质接触面积和更快的离子/电子扩散速率。

**3.3.2  $ZnFe_2O_4$**  具有尖晶石结构的  $ZnFe_2O_4$  因其无毒、环保、结构稳定、且其特殊的锂离子存储机制以及在高电流密度下的良好动力学性能而备受关注,它可以与锂合金化,并显示出较高的理论比容量(约  $1\ 000\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ),因此探索高电子电导率的  $ZnFe_2O_4$  结构以进一步提高材料的电化学性能变得至关重要,研究人员已经引入许多方法来调节形态、尺寸、结构和其它性能,以生产具有高可逆比容量的  $ZnFe_2O_4$ 。

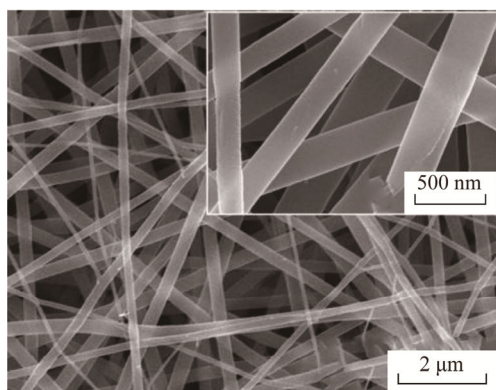
Gao 等<sup>[53]</sup>通过静电纺丝和退火工艺合成了多晶  $ZnFe_2O_4$  碳纳米纤维复合材料(纤维直径为 200–300 nm),证明了烧结静电纺丝聚合物与无机盐的复合材料不仅可以去除其中的聚合物,还可以使  $ZnFe_2O_4$  纳米颗粒结晶。图 5 为  $ZnFe_2O_4$  碳纳米纤维的 SEM、透射电子显微镜(TEM)照片以及退火后的 SEM、TEM 照片。这种独特的结构和形态不仅促进了锂离子的运输,还增加了与电解质的有效接触面积,并提供丰富的活性位点。这种多晶  $ZnFe_2O_4$  纳米纤维作为锂离子电池负极材料进行电化学测试时,在 5 A/g 的高电流密度下,连续充放电 200 个循环后,可逆容量仍能达到  $753\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,体现了其优异的循环稳定性,其增强的电化学性能是由于其特殊的纳米纤维结构和更短的离子扩散路径,缓解了体积膨胀,同时防止了在高电流密度下长时间循环时的离子粉化或聚集现象。

为了有效的解决过渡金属氧化物的导电性很差的这一缺点,Wu 等<sup>[54]</sup>在  $ZnFe_2O_4$  纳米纤维上同时掺杂了适量的 Ni 和 Fe 纳米粒子,这大大的提高了电极材料的电导率,改进后的  $ZnFe_2O_4$  纳米纤维在  $100\text{ mA/g}$  的电流密度下初始放电容量达到  $1\ 316\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,并在循环 200 次以后仍能保持  $793\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的高放电量,与此同时电极材料的电化学反应动力学也有所提高,这是因为 Ni 和 Fe 纳米粒子的高电子导电性可以产生稳定的电子路径,同时也可降低极化现象,从而提高了循环稳定性和倍率性能。

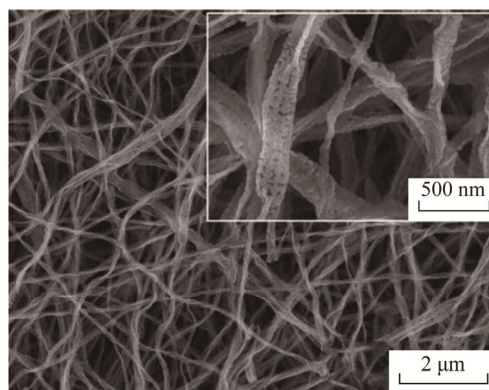
**3.3.3  $Li_4Ti_5O_{12}$**  与静电纺丝的过渡金属氧化物纳米纤维一样,锂的过渡金属氧化物(如  $Li_4Ti_5O_{12}$ )纳米纤维也可以被用作锂离子电池负极材料,在锂的过渡金属氧化物中,  $Li_4Ti_5O_{12}$  由于其较高的锂插入/脱出电势(约为 1.55 V),可以有效地避免电解液

在电极表面的还原和固体电解质界面的形成,被认为是一种很有前途的锂离子电池负极材料。除此之外,具有尖晶石结构的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  在充放电过程中体

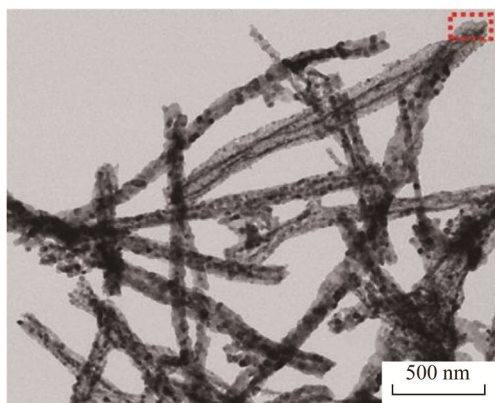
积变化很小,这使得其具有良好的循环稳定性,然而  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  本身具有较低的电子导电性,这严重限制了它的倍率性能。



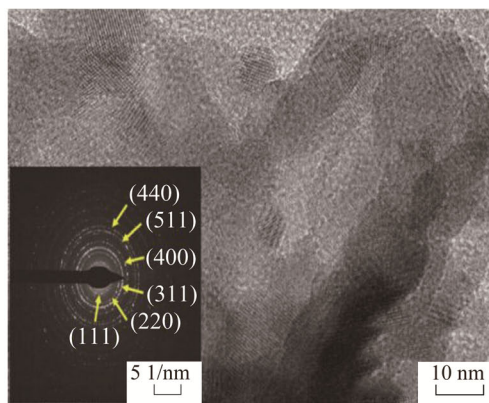
(a) SEM images of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$



(b) SEM images of annealed  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$



(c) TEM images of annealed  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$



(d) HRTEM images

图 5  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$  的 SEM 照片, 退火后  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$  的 SEM、TEM 照片和高分辨率 TEM 照片<sup>[53]</sup>

Fig. 5 SEM image of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$ , SEM, TEM and HRTEM images of annealed  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CNFs}$ <sup>[53]</sup>

为了克服这一问题,采用静电纺丝制备大表面积  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米结构可以增加电解液与电极的接触面积,缩短锂离子和电子的传输路径,从而提高动力学性能和充放电速率。例如 Wang 等<sup>[55]</sup>通过热解静电纺丝纳米纤维的产物合成了由  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米颗粒相互连接的组成的多孔  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米纤维,由于多孔纳米纤维的电极与电解质界面增加以及  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米粒子的锂离子扩散长度减少,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米纤维表现出了更好的倍率性能(在 60 C 时为 90  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )。为了进一步提高  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米纤维的电子导电性,他们继续采用静电纺丝法制备了平均宽度约为 1.12  $\mu\text{m}$  的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  复合纳米带,与单纯的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米带相比,该复合材料具有良好的初始放电容量(在 0.1 C 时 179  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )和更好的倍率性能(在 15 C 时为 132  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )和超强的循环稳定性(在 0.2 C 时循环 100 次后保持 172  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ),这说

明了其优异的电化学性能,而 Ag 的加入增强电荷转移进而增加电子导电性,在相同的电流密度下测试时,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$  复合纳米带的初始放电容量 (179  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ) 高于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米带 (164.54  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )。这一结果表明,Ag 的添加对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的放电/充电性能有积极影响,将 Ag 纳米粒子加入到  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米带中,是提高先进锂离子存储器件电化学性能的一种较为简便的方法。

同样可以通过静电纺丝技术将  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  制成柔性复合膜,可以不需要涂层电极制造过程或其它的添加剂,同时可以展现出良好的电化学性能。例如 Zhang 等<sup>[56]</sup>用聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮作为静电纺丝的碳源,采用静电纺丝技术制备了柔性  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米碳纤维电极材料,其独特的结构是由  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米晶体连接到三维柔性复合膜的纳米纤维收集器上,该收集器通过静电纺丝、钛前驱体吸

附和化学的锂化作用将 CNFs 成功应用于锂离子电池的负极。此项研究表明该柔性复合膜负极具有纯相的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米晶体, 其粒径约为 50 nm, 彼此牢固地连接在三维柔性复合膜上, 这种  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNFs}$  电极能够在 50 °C 下表现出 109  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的初始比容量, 在 20 °C 下可循环 500 次, 具有高度可逆的循环性能, 为大功率锂离子电池展示了巨大的前景。

**3.3.4  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$**   $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  具有 388  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的理论容量, 是一种具有锂离子可逆插入和锂离子在间隙位置占位的候选负极材料, 与  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  相似,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  的低电子和离子导电性限制了其电化学性能。为了解决  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  离子导电性差的问题, Yang 等<sup>[57]</sup>通过静电纺丝制备得到介孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  微球, 这是一种锂离子电池的高性能负极材料, 他们通过静电纺丝和后续的煅烧工艺合成得到这种材料。由于这种结构缩短了电荷和离子转移的距离, 介孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  样品具有更小的电荷转移阻力和更快的锂离子扩散, 同时介孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  中的空隙可以缓冲循环过程中的体积变化, 具有很强的结构稳定性, 且循环寿命大大增加, 在 0.1 C 的条件下, 第 1 次循环可获得 319  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的高比容量, 在接下来的循环中, 电极的循环性和动力学均较好。电化学测试也表明, 介孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  微球表现出优异的高倍率性能, 在 1 C 时为 236  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 10 C 时为 162  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 并且在 10 C 条件下循环 500 次后, 容量衰减速率极慢, 每次循环衰减约为 0.03%, 倍率性能的提高和循环寿命的延长都是由于这种介孔结构的电容容量占比较大, 电荷转移阻力较小, 锂离子扩散速率较快而产生的结果。

**3.3.5 其它过渡金属氧化物** 由此可见通过静电纺丝工艺将各种过渡金属氧化物纳米颗粒与碳纳米纤维结合, 如铁氧化物、钴氧化物、锰氧化物和镍氧化物能够极大的改善这类过渡金属氧化物的缺点, 通过改变静电纺丝参数以及后续的煅烧工艺制备核壳、多孔、中空等结构的碳纳米纤维来缓冲体积变化并增强电子转移速率, 能够更进一步的提高这类负极材料的电化学性能。

Sheng 等<sup>[58]</sup>以静电纺丝复合碳纳米纤维为前驱体, 制备了具有  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  空心纳米球结构的复合碳纳米纤维(FOCNFs), 这种复合碳纳米纤维具有多孔的结构。他们还发现随着时间的变化形态也在发生变化, 由于固体中氧分子和  $\text{Fe}^{3+}$  阳离子之间的迁移差异, 纳米尺度的 Kirkendall 效应更加促进了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  空心纳米球的形成, 与多孔碳纳米纤维结合后的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  空心纳米球展示了良好的锂离子电池电化学性能, 增强了容量保持率, 倍率能力和循环稳定性, 优化后的样品更是在 100  $\text{mA/g}$  时的初始电量下达到 1 904  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 在 0.1 C 下经过 300 次充放电循环后可保持 601  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的可逆容量。由此可见  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米球与多孔碳纳米纤维基体的结合, 大大的提高了这种电极材料的电化学性能。

同样, 静电纺丝也被应用于提高钴氧化物(如  $\text{CoO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sup>[59–61]</sup>、锰氧化物(如  $\text{MnO}$ )<sup>[62]</sup>和镍氧化物(如  $\text{NiO}$ )<sup>[63]</sup>的电子和离子导电性, 其原理和铁氧化物类似, 由此可见制备含碳纳米纤维的金属氧化物能够展现出良好的电化学性能。表 1 总结了多种含碳纳米纤维的金属氧化物作为锂离子电池负极材料时的电化学性能。

表 1 含 CNFs 静电纺丝金属氧化物的电化学性能  
Table1 Electrochemical performance of electrospun metal oxides with CNFs

| Materials                                                     | Performance                                       | Rate                | Precursor component | Heat treatment | Ref. |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|------|
| $\text{TiO}_2\text{-CNFs}$                                    | 130 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 450 cycles   | 0.5 C               | PAN                 | 800 °C/1 h     | [51] |
| Hollow $\text{TiO}_2\text{-CNFs}$                             | 152 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 100 cycles   | 185 $\text{mA/g}$   | PVP                 | 500 °C/1 h     | [52] |
| $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CNFs}$                         | 753 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 200 cycles   | 5 000 $\text{mA/g}$ | PVP                 | 600 °C/3 h     | [53] |
| $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-CNFs}$ | 612 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 50 cycles    | 60 $\text{mA/g}$    | PVP                 | 400 °C/3 h     | [54] |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag-CNf}$ s         | 172 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 100 cycles   | 0.2 C               | PVP                 | 750 °C/3 h     | [55] |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-CNFs}$             | 134 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 50 cycles    | 20 C                | PVP                 | 550 °C/3 h     | [56] |
| $\text{TiNb}_2\text{O}_7\text{-CNFs}$                         | 191 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 500cycles    | 10 C                | PVP                 | 1 000 °C/5 h   | [57] |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CNFs}$                    | 601.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 300 cycles | 0.1 C               | PAN                 | 700 °C/2 h     | [58] |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNFs}$                           | 1 446 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 50 cycles  | 911 $\text{mA/g}$   | PAN                 | 500 °C/3 h     | [59] |
| Porous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNFs}$                    | 1 024 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 100 cycles | 100 $\text{mA/g}$   | PAN/PMMA            | 500 °C/1 h     | [60] |
| $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CNFs}$                           | 1 000 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 60 cycles  | 100 $\text{mA/g}$   | PAN                 | 500 °C/2 h     | [61] |
| $\text{MnO-CNf}$ s                                            | 557 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 50 cycles    | 50 $\text{mA/g}$    | PAN                 | 500 °C/5 h     | [62] |
| Hollow $\text{NiO-CNf}$ s                                     | 1 050 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 400 cycles | 50 $\text{mA/g}$    | PVP                 | 600 °C/5 h     | [63] |
| $\text{MoO}_2\text{-CNFs}$                                    | 537 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ after 600 cycles   | 1 000 $\text{mA/g}$ | PVA                 | 650 °C/4 h     | [64] |

(To be continued)

(Continued to Table 1)

| Materials                                              | Performance                   | Rate       | Precursor component | Heat treatment | Ref. |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------|------------|---------------------|----------------|------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNFs                   | 1 095 mA·h/g after 50 cycles  | 50 mA/g    | PVA                 | 800 °C/1 h     | [65] |
| Li <sub>2</sub> ZnTi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CNFs | 208 mA·h/g after 1000 cycles  | 1 000 mA/g | PAN                 | 700 °C/1 h     | [66] |
| Hollow SnO <sub>2</sub> -CNFs                          | 375 mA·h/g after 700 cycles   | 3 000 mA/g | PAN                 | 600 °C/3 h     | [67] |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CNFs                   | 238 mA·h/g after 1000 cycles  | 1 000 mA/g | PVP                 | 600 °C/2 h     | [68] |
| CaSnO <sub>3</sub> -CNFs                               | 570 mA·h/g after 50 cycles    | 60 mA/g    | PAN                 | 600 °C/4 h     | [69] |
| CuO-CNFs                                               | 772 mA·h/g after 50 cycles    | 100 mA/g   | PAN                 | 1000 °C/1 h    | [70] |
| ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CNFs                 | 447 mA·h/g after 500 cycles   | 50 mA/g    | PVP                 | 550 °C/5 h     | [71] |
| Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -CNFs  | 150 mA·h/g after 100 cycles   | 30 mA/g    | PAN                 | 500 °C/2 h     | [72] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CNFs                   | 755 mA·h/g after 80 cycles    | 100 mA/g   | PAN/PMMA            | 650 °C/10 h    | [73] |
| CuO/rGO-CNFs                                           | 400 mA·h/g after 600 cycles   | 1 000 mA/g | PAN                 | 800 °C/1 h     | [74] |
| Mesoporous SnO <sub>2</sub> -CNFs                      | 712.6 mA·h/g after 300 cycles | 200 mA/g   | PAN/PMMA            | 600 °C/4 h     | [75] |
| SnO <sub>x</sub> -ZnO-CNFs                             | 963 mA·h/g after 55 cycles    | 100 mA/g   | PAN                 | 700 °C/2 h     | [76] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CNFs                   | 1 000 mA·h/g after 80 cycles  | 200 mA/g   | PAN                 | 500 °C/2 h     | [77] |
| Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> -CNFs  | 199.5 mA·h/g after 20 cycles  | 1 C        | PVP                 | 750 °C/3 h     | [78] |
| SnO <sub>2</sub> /NiO-CNFs                             | 675 mA·h/g after 100 cycles   | 100 mA/g   | PAN                 | 800 °C/2 h     | [79] |
| Sn-SnO <sub>2</sub> -CNFs                              | 445.2 mA·h/g after 30 cycles  | 150 mA/g   | PVA                 | 600 °C/2 h     | [80] |
| SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -CNFs               | 600 mA·h/g after 100 cycles   | 500 mA/g   | PAN                 | 500 °C/2 h     | [81] |
| NiO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CNFs               | 1 206 mA·h/g after 100 cycles | 100 mA/g   | PAN                 | 550 °C/2 h     | [82] |
| SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -CNFs               | 766 mA·h/g after 200 cycles   | 100 mA/g   | PAN                 | 600 °C/2 h     | [83] |
| SnO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CNFs | 672 mA·h/g after 100 cycles   | 400 mA/g   | PVP                 | 450 °C/2 h     | [84] |
| Sb-SnSb-TiO <sub>2</sub> -CNFs                         | 561.3 mA·h/g after 100 cycles | 100 mA/g   | PAN                 | 600 °C/2 h     | [85] |

PVP is polyvinylpyrrolidone; PVA is polyvinyl alcohol; PAN is polyacrylonitrile; PMMA is polymethyl methacrylate.

### 3.4 多元氧化物/碳纳米纤维复合材料

多元氧化物对电池充放电过程中的放电产物的形成与分解具有很好的催化作用,在碳纳米纤维中引入高价金属元素的多元金属氧化物,可以有效地调节材料表面的电子结构,进一步增强电极活性。硅基和锡基材料由于体积膨胀较为严重,一直未得到有效的解决方法,下面将介绍几种引入多元氧化物。

**3.4.1 锡基多元氧化物** 锡基材料作为锂离子电池负极材料时同样有着体积膨胀较大的困扰,为解决循环过程中这种体积变化的问题可通过静电纺丝将锡基材料与其它金属氧化物制成纳米纤维结构,可有效解决这一问题。Zan 等<sup>[84]</sup>采用静电纺丝和水热处理的方法合成了 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化纳米纤维,该纤维在单层中空 SnO<sub>2</sub> 纳米管表面生长了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,并研究了其作为锂离子电池负极材料的性能。SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂化纳米纤维不仅为锂存储位点提供较大的表面积,而且显示了电子和锂离子的快速电荷传输能力,SnO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都有助于锂的储存,杂化结构在参与电化学反应时表现出协同效应。该复合 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米纤维电极具有较好的电化学性能,复合后的 SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米纤维电极除了具有高达 1 105 mA·h/g 的第 1 次循环放电容量外,还具有良好的循环稳定性和高倍率性能,在 1 600 mA/g 的高电流下,仍然表现出 483 mA·h/g 的高可逆容量。

Narsimulu 等<sup>[80]</sup>以聚乙烯醇为聚合剂,采用静电纺丝法制备了多孔、三维互联的 Sn-SnO<sub>2</sub> 碳纳米纤维复合材料作为锂离子电池的负极材料。该复合纳米纤维具有 445 mA·h/g 的高放电容量,在 150 mA/g 的电流密度下,经过 30 次循环后放电容量仍保持不变,说明其具有良好的容量保持能力和较高的 Coulomb 效率,这是由于 Sn-SnO<sub>2</sub> 碳纳米复合纤维的多孔三维互联结构具有更多的空隙空间,这有助于有效地适应体积的变化,也可以防止纳米颗粒在放电与充电过程中聚集和粉化。这种新开发的多孔三维互联静电纺丝 Sn-SnO<sub>2</sub> 碳纳米复合纤维可能是一种很有前途的锂离子电池负极材料,该方法简单、高效、可扩展,为锂离子电池负极材料的生产提供了一种潜在的策略。

为了进一步控制循环过程中 SnO<sub>2</sub> 的体积变化, Park 等<sup>[67]</sup>也采用静电纺丝法和两步热处理法同时制备了 SnO<sub>2</sub> 空心纳米板(HNP-SnO<sub>2</sub>)、分层结构的 SnO<sub>2</sub> 空心纳米纤维(HNFH-SnO<sub>2</sub>)、SnO<sub>2</sub> 空心纳米纤维(HNF-SnO<sub>2</sub>)以及多孔纳米板聚合 SnO<sub>2</sub> 纳米纤维(HFNP-SnO<sub>2</sub>)并进行了比较。图 6 为通过静电纺丝和随后的热处理步骤形成 SnO<sub>2</sub> 空心纳米板、分层结构的 SnO<sub>2</sub> 空心纳米纤维、SnO<sub>2</sub> 空心纳米纤维以及多孔纳米板聚合 SnO<sub>2</sub> 纳米纤维的示意图。最后他们发现在 3 A/g 的高电流密度下循环第 700 次放电后多孔纳米板聚合 SnO<sub>2</sub> 纳米纤维的容量为 375 mA·h/g,

而其余 3 种不同纳米结构的  $\text{SnO}_2$  电极的容量按顺序依次排列分别为 78、277  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  和 262  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。最后发现合成的多孔纳米板聚合  $\text{SnO}_2$  纳米纤维在多次

的锂化和剥离过程中具有较高的结构稳定性,从而获得了循环寿命较长的锂离子电池负极,进一步说明了多孔结构对  $\text{SnO}_2$  材料性能的提升有着显著的影响。

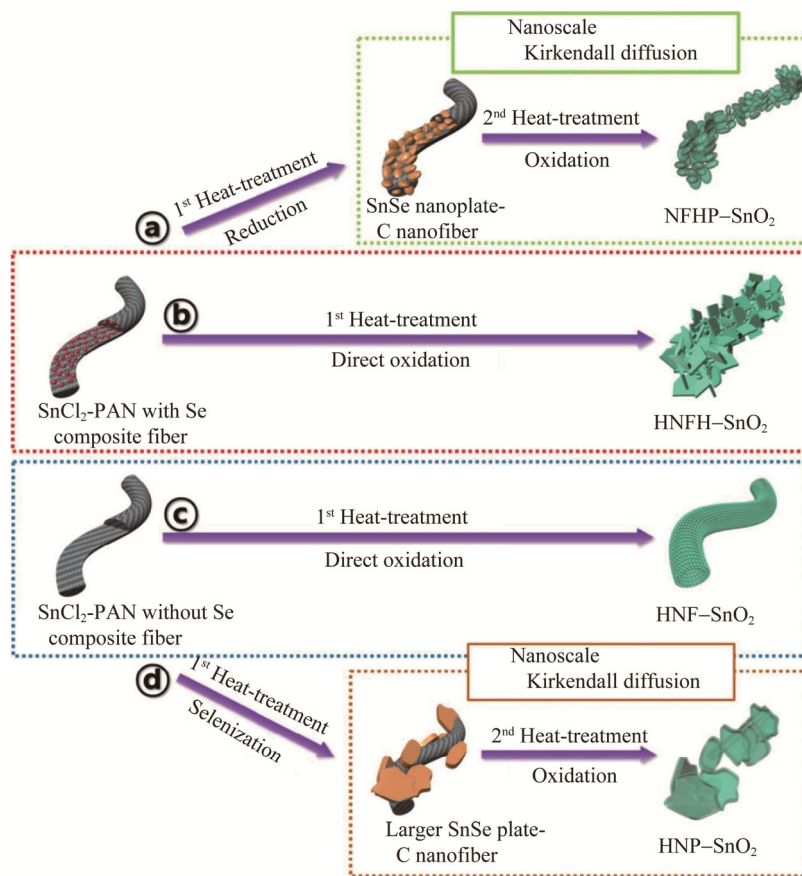


图 6 形成 NFHP- $\text{SnO}_2$ 、HNFH- $\text{SnO}_2$ 、HNF- $\text{SnO}_2$  和 HNP- $\text{SnO}_2$  的示意图<sup>[67]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of the formation of nano fiber with hollow plates (NFHP)- $\text{SnO}_2$ , hollow nano fiber with hierarchical nanocrystals (HNFH)- $\text{SnO}_2$ , hollow nano fiber (HNF)- $\text{SnO}_2$ , and hollow nano plate (HNP)- $\text{SnO}_2$ <sup>[67]</sup>

**3.4.2 硅基多元氧化物** 为了解决硅基材料循环过程中的体积膨胀和导电性差的问题, Cheng 等<sup>[86]</sup>将 Si 与稳定的  $\text{TiO}_2$  和导电的  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  结合, 以显著提高 Si 基阳极的容量和循环稳定性, 他们通过机械共混、静电纺丝的方法和随后的 Si、 $\text{TiO}_2$  和聚丙烯腈碳化制备 Si/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -碳纳米纤维复合材料。该材料在 1 A/g 电流密度下循环 500 次后的可逆比容量为 924  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 此外, 即使在电流密度为 6 A/g 时, 它也表现出优异的倍率性能。碳化过程中产生的  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  具有较高的离子扩散率和导电性, 是其优异的电化学性能的主要原因。此外,  $\text{TiO}_2$ / $\text{Ti}_2\text{O}_3$  的无序框架形成空隙, 可以缓解硅的体积膨胀, 保持充放电过程中的电极完整性, 形成薄而稳定的固体电解质间相, 此外, 碳纳米纤维的导电框架还显著提高了整个电极的离子和电子导电性。

### 3.5 金属硫化物/碳纳米纤维复合材料

与金属氧化物相比, 过渡金属硫化物(例如 NiS、

$\text{MoS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )通常具有更高的电导率、更高的理论比容量和循环稳定性。然而, 在实际应用中, 金属硫化物作为锂离子电池负极材料, 由于锂离子的重复插入和脱嵌, 可能会导致较大的体积膨胀甚至结构损坏, 进而出现较低的倍率性能和容量的快速衰减现象。针对这一问题研究人员给出的解决方案是通过静电纺丝技术将金属硫化物掺入独立的碳纳米纤维中从而构建碳-金属-硫化物材料, 能够有效的提高电子电导率。

金属硫化物碳纳米纤维结构的制备方法是首先将硫分散在制备好的金属醋酸盐和聚合物溶液中, 通过静电纺丝制备纳米纤维, 然后对静电纺丝后的纤维进行氮气中的热处理形成金属硫化物碳纳米纤维复合材料, 在这个过程中, 金属醋酸盐和硫相互反应形成金属硫化物, 而聚合物主链变成碳纳米纤维。

**3.5.1 硫化镍(NiS)** Wang 等<sup>[87]</sup>制备了一种多孔静电纺丝钨掺杂碳纳米纤维, 其内部封装有硫化镍

纳米颗粒, 所采用的  $C_4H_4S$  不仅可以用作碳纳米纤维生长的碳源, 而且还可以用作镍颗粒硫化 and 硫掺杂到碳基体中的硫源。当作为锂离子电池的负极材料进行测试时, 具有优异的储锂性能, 包括良好的循环稳定性和高速率能力, 在  $100\text{ mA/g}$  的电流密度下可提供  $630\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的高可逆容量, 在  $1000\text{ mA/g}$  的高速率下循环 200 次仍能保持  $277\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这些优异的电化学性能可归因于新型的纳米纤维结构, 其中硫化镍纳米颗粒在碳纳米纤维中的封装不仅有效地缓冲了锂化/脱锂时的体积变化, 而且具有开放框架结构的高导电网络, 还促进了电荷转移和电解质扩散。

**3.5.2 二硫化钼( $MoS_2$ )** 尽管  $MoS_2$  作为锂离子电池负极时在稳定性方面取得了一些成就, 但大多数研究中的循环寿命仍低于 1000 次循环, 这是因为  $MoS_2$  作为锂离子电池负极时会直接接触电解质并产生副产物, 导致活性质量损失和容量衰减。对此, Lin 等<sup>[88]</sup> 将  $MoS_2$  纤维的内外进行双重空间保护, 主要是通过调节静电纺丝前驱体的表面和界面结构来实现的, 在纤维内部,  $Mo-N$  共价键被构建用以锚定活性材料, 防止  $MoS_2$  在多次循环后从基体上脱落, 同时在纤维表面, 引入稳定的固体电解质界面(SEI)层, 以防止活性材料和电解质之间的接触。因此, 延长了  $MoS_2$  的使用寿命, 对电池进行测试时实现了在  $1000\text{ mA/g}$  下循环 2000 次, 这项工作也为制备稳定的碱金属离子二次电池阳极提供了新的思路。

**3.5.3 硫化锑( $Sb_2S_3$ )** 硫化锑( $Sb_2S_3$ )是一种很有前途的锂离子电池负极材料, 由于其成本低、理论容量高(约为  $946\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ )而受到广泛关注。然而,  $Sb_2S_3$  在电化学反应过程中会出现体积波动效应以及自身的低电子电导率而使得其作为锂离子电池负极材料时会导致电池循环性能较差。

针对  $Sb_2S_3$  体积膨胀较大这一问题, Xia 等<sup>[89]</sup> 通过添加适量的异丙氧基钛作为偶联剂制备出了多孔  $Sb_2S_3/TiO_2/C$  柔性纳米纤维膜。这种纳米纤维膜在 4 次折叠操作后仍保持完整且无褶皱, 将多孔  $Sb_2S_3/TiO_2/C$  纳米纤维膜切割成电极并直接组装成锂离子半电池或无浆料涂覆工艺的全电池进行电化学测试时, 在锂离子半电池中, 多孔  $Sb_2S_3/TiO_2/C$  纳米纤维膜可以在  $2000\text{ mA/g}$  的电流密度下循环 800 次。在锂离子全电池中, 在  $50\text{ mA/g}$  电流密度下, 循环 100 次后可以获得  $262\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的高放电容量。这些性能展示了多孔  $Sb_2S_3/TiO_2/C$  纳米纤维膜在柔性锂离子电池中的实用性。

## 4 结语

首先介绍了碳纳米纤维在锂离子电池中的应用, 然后说明了静电纺丝技术的原理和影响静电纺丝的因素, 最后阐述了锂离子电池静电纺丝负极材料的研究进展, 分析了每种材料的主要问题以及解决方法, 将单质、氧化物、多元氧化物、硫化物与碳材料复合可以缓解这类材料因自身体积膨胀较大而导致电池循环较差的问题, 虽然应用静电纺丝技术为锂离子电池解决了部分问题, 但高性能电池负极材料仍然具有很大的发展空间, 目前关于静电纺丝技术制备锂离子电池负极材料提出的有效策略以及未来发展主要包括了以下方面。

**有效策略:** 设计并制备具有更稳定可控性的纳米材料。鉴于本文的讨论, 对纳米材料的结构和形态控制具有重要的意义。虽然已经有大量的可控形态负极材料被报道, 但在设计更有利的结构用来满足高性能锂离子电池的市场需求时, 必须考虑以下因素: 1) 开发直径低于  $50\text{ nm}$  的纳米纤维, 因为直径较小的纳米纤维材料可以提供更短的扩散路径以及更快的锂离子插层动力学; 2) 制备微纳米结构复合纤维, 如应用多喷嘴静电纺丝技术可实现尺寸和形态均可控的复合纤维; 3) 将杂原子引入纳米纤维, 碳表面杂原子的存在能够提高反应活性和电导率, 从而提高锂离子的存储能力。

**未来发展:** 寻找先进的电池系统。近年来, 静电纺丝纳米纤维材料已广泛应用于燃料电池、太阳能电池、锂离子电池和超级电容器等能源转换和存储器件中, 同时也为锂硫电池、钠离子电池和锂空气电池等先进电池系统铺平了道路。在各方的共同努力下, 相信在不久的将来, 高性能静电纺丝技术可以应用于高性能的先进电池系统。

## 参考文献:

- [1] GUO Y J, WANG X Y, SHEN Y, et al. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: A review[J]. J Mater Sci, 2022, 57(1): 58–104.
- [2] LIU Y S, WANG L C, LI D Z, et al. State-of-health estimation of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy: A review[J]. Prot Contr Mod Power Syst, 2023, 8(3): 1–17.
- [3] SUN X W, ZHANG Y, ZHANG Y C, et al. Summary of health-state estimation of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Energies, 2023, 16(15): 5682.
- [4] ZHANG M, LIU Y S, LI D Z, et al. Electrochemical impedance spectroscopy: A new chapter in the fast and accurate estimation of the state of health for lithium-ion batteries[J]. Energies, 2023, 16(4): 1599.
- [5] 安礼臻, 汪国栋, 吴骥. 锂离子电池隔膜技术的研究进展[J]. 船电

- 技术, 2023, 43(9): 35–38.
- AN Liyi, WANG Guodong, WU Qi. *Mar Electr Electron Eng*, 2023, 43(9): 35–38.
- [6] ZHAO Y, YAN J H, YU J Y, et al. Electrospun nanofiber electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2023, 44(4): e2200740.
- [7] LIU J H, WANG P, GAO Z H, et al. Review on electrospinning anode and separators for lithium ion batteries[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 189: 113939.
- [8] LUKÁŠ D, SARKAR A, MARTINOVÁ L, et al. Physical principles of electrospinning (Electrospinning as a nano-scale technology of the twenty-first century)[J]. *Text Prog*, 2009, 41(2): 59–140.
- [9] ANGEL N, GUO L P, YAN F, et al. Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology[J]. *J Agric Food Res*, 2020, 2: 100015.
- [10] LI Z, WANG C. *One Dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*[M]. Heidelberg: Springer, 2013: 145.
- [11] 汤丰丞, 李金潮, 张伟, 等. 静电纺丝聚丙烯腈改性聚乙烯锂电池隔膜的制备及性能研究[J]. *纺织科学与工程学报*, 2022, 39(1): 68–71.
- TANG Fengcheng, LI Jinchao, ZHANG Wei, et al. *J Text Sci Eng*, 2022, 39(1): 68–71.
- [12] JOSHI B, SAMUEL E, KIM Y I, et al. Progress and potential of electrospinning-derived substrate-free and binder-free lithium-ion battery electrodes[J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132876.
- [13] LIU Q, ZHU J H, ZHANG L W, et al. Recent advances in energy materials by electrospinning[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 1825–1858.
- [14] MAO X W, HATTON T, RUTLEDGE G. A review of electrospun carbon fibers as electrode materials for energy storage[J]. *Curr Org Chem*, 2013, 17(13): 1390–1401.
- [15] JUN Z, HOU H Q, SCHAPER A, et al. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning—Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology[J]. *e-Polymers*, 2003, 3(1): 009.
- [16] ZAFAR M, NAJEEB S, KHURSHID Z, et al. Potential of electrospun nanofibers for biomedical and dental applications[J]. *Materials*, 2016, 9(2): 73.
- [17] ZUO W W, ZHU M F, YANG W, et al. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning[J]. *Polym Eng Sci*, 2005, 45(5): 704–709.
- [18] ZHANG J H, LI L L, CHEN J Q, et al. Controllable SnO<sub>2</sub>/ZnO@PPy hollow nanotubes prepared by electrospinning technology used as anode for lithium ion battery[J]. *J Phys Chem Solids*, 2021, 150: 109861.
- [19] CROCE F, FOCARETE M L, HASSOUN J, et al. A safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery based on gelled membranes prepared by electrospinning[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(3): 921–927.
- [20] WANG J, WANG Z Z, NI J F, et al. Electrospun materials for batteries moving beyond lithium-ion technologies[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2022, 5(2): 211–241.
- [21] REN L F, XIA F, SHAO J H, et al. Experimental investigation of the effect of electrospinning parameters on properties of superhydrophobic PDMS/PMMA membrane and its application in membrane distillation[J]. *Desalination*, 2017, 404: 155–166.
- [22] ZARGHAM S, BAZGIR S, TAVAKOLI A, et al. The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber[J]. *J Eng Fibres Fabr*, 2012, 7(4): 155892501200700.
- [23] ANGAMMANA C J, JAYARAM S H. Fundamentals of electrospinning and processing technologies[J]. *Part Sci Technol*, 2016, 34(1): 72–82.
- [24] HUAN S Q, LIU G X, HAN G P, et al. Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers[J]. *Materials*, 2015, 8(5): 2718–2734.
- [25] HUANG X X, JIAO T F, LIU Q Q, et al. Hierarchical electrospun nanofibers treated by solvent vapor annealing as air filtration mat for high-efficiency PM<sub>2.5</sub> capture[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(3): 423–436.
- [26] PELIPENKO J, KRISTL J, JANKOVIĆ B, et al. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers[J]. *Int J Pharm*, 2013, 456(1): 125–134.
- [27] RAO X F, LOU Y T, ZHAO J J, et al. Carbon nanofibers derived from carbonization of electrospinning polyacrylonitrile (PAN) as high performance anode material for lithium ion batteries[J]. *J Porous Mater*, 2023, 30(2): 403–419.
- [28] TIAN H F, YUAN L, WANG J G, et al. Electrospinning of polyvinyl alcohol into crosslinked nanofibers: An approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 378: 120751.
- [29] ELKASABY M, HEGAB H A, MOHANY A, et al. Modeling and optimization of electrospinning of polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Adv Polym Technol*, 2018, 37(6): 2114–2122.
- [30] CUI Z X, ZHENG Z F, LIN L Y, et al. Electrospinning and crosslinking of polyvinyl alcohol/chitosan composite nanofiber for transdermal drug delivery[J]. *Adv Polym Technol*, 2018, 37(6): 1917–1928.
- [31] ZHANG W P, HAO P F, LEI L R, et al. Great potentials of lignin-based separator for Li-ion battery with electrospinning in aqueous system[J]. *Nord Pulp Pap Res J*, 2023, 38(4): 607–617.
- [32] KEIROUZ A, FORTUNATO G, ZHANG M, et al. Nozzle-free electrospinning of polyvinylpyrrolidone/poly(glycerol sebacate) fibrous scaffolds for skin tissue engineering applications[J]. *Med Eng Phys*, 2019, 71: 56–67.
- [33] AKHOUEY G, AZIZ K, GEBRATI L, et al. Recent applications on biopolymers electrospinning: Strategies, challenges and way forwards[J]. *Polym Plast Technol Mater*, 2023, 62(13): 1754–1775.
- [34] BAKAR S S, FONG K C, ELEYAS A, et al. Effect of voltage and flow rate electrospinning parameters on polyacrylonitrile electrospun fibers[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2018, 318: 012076.
- [35] KARKI H P, KAFLE L, OJHA D P, et al. Cellulose/polyacrylonitrile electrospun composite fiber for effective separation of the surfactant-free oil-in-water mixture under a versatile condition[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 210: 913–919.
- [36] TANG Y, LI Z, LIANG G W, et al. Enhancement of luminous efficacy for LED lamps by introducing polyacrylonitrile electrospinning nanofiber film[J]. *Opt Express*, 2018, 26(21): 27716–27725.
- [37] ARUNKUMAR R, THAMAYANTHI P, RAMASWAMY M, et al. Electrospun derived polymer-garnet composite quasi solid state electrolyte with low interface resistance for lithium metal batteries[J]. *Energy*, 2023, 263(PE): 126058.
- [38] SONMEZ BAGHIRZADE B, BISWAS P, MOAVENZADEH GHAZNAVI S, et al. Accessibility of adsorption sites for superfine

- powdered activated carbons incorporated into electrospun polystyrene fibers[J]. *Chem Eng J*, 2023, 461: 142009.
- [39] LIU Y W, WANG S Y, LAN W J, et al. Fabrication of polylactic acid/carbon nanotubes/chitosan composite fibers by electrospinning for strawberry preservation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 121: 1329–1336.
- [40] OKUTAN N, TERZI P, ALTAY F. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers[J]. *Food Hydrocoll*, 2014, 39: 19–26.
- [41] 王远铭, 史鑫然, 张信, 等. 锂离子电池隔膜改性研究进展[J]. *高分子通报*, 2023, 36(12): 1634–1645.  
WANG Yuanming, SHI Xinran, ZHANG Xin, et al. *Polym Bull*, 2023, 36(12): 1634–1645.
- [42] PENG Y T, LO C T. Electrospun porous carbon nanofibers as lithium ion battery anodes[J]. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19(11): 3401–3410.
- [43] GUO J P, DONG D Q, WANG J, et al. Silicon-based lithium ion battery systems: State-of-the-art from half and full cell viewpoint[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(34): 2102546.
- [44] WU J K, MA F, LIU X R, et al. Recent progress in advanced characterization methods for silicon-based lithium-ion batteries[J]. *Small Meth*, 2019, 3(10): 1900158.
- [45] CHEN Y L, HU Y, SHEN Z, et al. Hollow core-shell structured silicon@carbon nanoparticles embed in carbon nanofibers as binder-free anodes for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 467–475.
- [46] QU E L, CHEN T, XIAO Q Z, et al. Flexible freestanding 3D Si/C composite nanofiber film fabricated using the electrospinning technique for lithium-ion batteries anode[J]. *Solid State Ion*, 2019, 337: 70–75.
- [47] LIU X, WU X Y, CHANG B B, et al. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 30: 146–169.
- [48] LI W H, LI M S, YANG Z Z, et al. Carbon-coated germanium nanowires on carbon nanofibers as self-supported electrodes for flexible lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2015, 11(23): 2762–2767.
- [49] YANG Z Z, GEWIRTH A A, TRAHEY L. Investigation of fluoroethylene carbonate effects on tin-based lithium-ion battery electrodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(12): 6557–6566.
- [50] YANG M, LIU L, YAN H X, et al. Porous nitrogen-doped Sn/C film as free-standing anodes for lithium ion batteries[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 551: 149246.
- [51] SELF E C, WYCISK R, PINTAURO P N. Electrospun titania-based fibers for high areal capacity Li-ion battery anodes[J]. *J Power Sources*, 2015, 282: 187–193.
- [52] OH S I, KIM J C, AHMAD DAR M, et al. Synthesis and characterization of uniform hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers using electrospun fibrous cellulosic templates for lithium-ion battery electrodes[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 800: 483–489.
- [53] GAO Y J, YIN L H, KIM S J, et al. Enhanced lithium storage by ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers as anode materials for lithium-ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 296: 565–574.
- [54] WU L C, WU T, MAO M L, et al. Electrospinning synthesis of Ni<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup> codoped ultrafine-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C nanofibers and their properties for lithium ion storage[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 194: 357–366.
- [55] WANG H, LI S F, YANG Y, et al. Electrochemical characteristics of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Ag composite nanobelts prepared via electrospinning[J]. *Russ J Phys Chem A*, 2019, 93(1): 144–150.
- [56] ZHANG Z B, DENG X, SUNARSO J, et al. Two-step fabrication of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-coated carbon nanofibers as a flexible film electrode for high-power lithium-ion batteries[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(9): 2286–2292.
- [57] YANG Y, YUE Y, WANG L, et al. Facile synthesis of mesoporous TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C microspheres as long-life and high-power anodes for lithium-ion batteries[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(22): 12583–12592.
- [58] SHENG S X, GAO H Y, LIU X L, et al. Rational fabrication and improved lithium ion battery performances of carbon nanofibers incorporated with  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow nanoballs[J]. *Surf Interfaces*, 2020, 21: 100612.
- [59] PARK S H, LEE W J. Hierarchically mesoporous flower-like cobalt oxide/carbon nanofiber composites with shell-core structure as anodes for lithium ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 89: 197–207.
- [60] YANG Q, FENG C Q, LIU J W, et al. Synthesis of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C nanoparticles as anode for Li-ion battery application[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 443: 401–406.
- [61] FAN L, ZHANG W D, ZHU S P, et al. Enhanced lithium storage capability in Li-ion batteries using porous 3D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofiber anodes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(8): 2046–2053.
- [62] WANG J G, YANG Y, HUANG Z H, et al. MnO-carbon hybrid nanofiber composites as superior anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 170: 164–170.
- [63] OH J H, SU JO M, JEONG S M, et al. New synthesis strategy for hollow NiO nanofibers with interstitial nanovoids prepared via electrospinning using camphene for anodes of lithium-ion batteries[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, 77: 76–82.
- [64] CHEN Z, YANG T, SHI H M, et al. Single nozzle electrospinning synthesized MoO<sub>2</sub>@C core shell nanofibers with high capacity and long-term stability for lithium-ion storage[J]. *Adv Materials Inter*, 2017, 4(3): 1600816.
- [65] CHERIAN C T, SUNDARAMURTHY J, KALAIVANI M, et al. Electrospun  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods as a stable, high capacity anode material for Li-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(24): 12198.
- [66] CHENG W J, FENG Q, WANG X, et al. *In situ* topotactic preparation of porous plate-like Li<sub>2</sub>ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as the lithium-ion batteries anode for enhancing electrochemical reaction kinetics and Li<sup>+</sup> storage[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 440: 141758.
- [67] PARK J S, OH Y J, KIM J H, et al. Porous nanofibers comprised of hollow SnO<sub>2</sub> nanoplate building blocks for high-performance lithium ion battery anode[J]. *Mater Charact*, 2020, 161: 110099.
- [68] LOU L Z, KONG X Z, ZHU T, et al. Facile fabrication of interconnected-mesoporous T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofibers as anodes for lithium-ion batteries[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(4): 465–473.
- [69] LI Z, ZHANG J W, YU L G, et al. Electrospun porous nanofibers for electrochemical energy storage[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52(11): 6173–6195.
- [70] PARK S H, LEE W J. Hierarchically mesoporous CuO/carbon nanofiber coaxial shell-core nanowires for lithium ion batteries[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 9754.
- [71] TANG H, JIANG M J, BAI W H, et al. Electrospinning-derived ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@carbon nanofiber composite for high-performance lithium ion storage[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(10): 15793–15801.
- [72] LI X, YANG K, GAO F, et al. Electrospinning synthesis of spinel

- Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and its characterization[J]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2015, 87: 012098.
- [73] WAN Y Z, YANG Z W, XIONG G Y, et al. Anchoring Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on three-dimensional carbon nanofibers toward flexible high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2015, 294: 414–419.
- [74] WU S H, HAN Y D, WEN K C, et al. Composite nanofibers through *in situ* reduction with abundant active sites as flexible and stable anode for lithium ion batteries[J]. Compos Part B Eng, 2019, 161: 369–375.
- [75] CAO B K, LIU Z Q, XU C Y, et al. High-rate-induced capacity evolution of mesoporous C@SnO<sub>2</sub>@C hollow nanospheres for ultra-long cycle lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 414: 233–241.
- [76] JOSHI B N, AN S, JO H S, et al. Flexible, freestanding, and binder-free SnO<sub>x</sub>-ZnO/carbon nanofiber composites for lithium ion battery anodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(14): 9446–9453.
- [77] WANG L, YU Y, CHEN P C, et al. Electrospinning synthesis of C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers and their application for high performance lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2008, 183(2): 717–723.
- [78] YANG Z X, MENG Q, GUO Z P, et al. Highly reversible lithium storage in uniform Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/carbon hybrid nanowebs as anode material for lithium-ion batteries[J]. Energy, 2013, 55: 925–932.
- [79] AGUBRA V A, ZUNIGA L, FLORES D, et al. A comparative study on the performance of binary SnO<sub>2</sub>/NiO/C and Sn/C composite nanofibers as alternative anode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2017, 224: 608–621.
- [80] NARSIMULU D, VADNALA S, SRINADHU E S, et al. Electrospun Sn-SnO<sub>2</sub>/C composite nanofibers as an anode material for lithium battery applications[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 29(13): 11117–11123.
- [81] LING J, KARUPPIAH C, REDDY M V, et al. Unraveling synergistic mixing of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite as anode for Li-ion battery and their electrochemical properties[J]. J Mater Res, 2021, 36(20): 4120–4130.
- [82] DAI H Y, ZHANG R, ZHONG M, et al. Effects of the inherent tubular structure and graphene coating on the lithium ion storage performances of electrospun NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(1): 143–151.
- [83] MOU H Y, CHEN S X, XIAO W, et al. Encapsulating homogenous ultra-fine SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> particles into carbon nanofibers through electrospinning as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Ceram Int, 2021, 47(14): 19945–19954.
- [84] ZAN F, JABEEN N, XIONG W, et al. SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanofibers as high performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Nanotechnology, 2020, 31(18): 185402.
- [85] XIN Y, NIE S Q, PAN S, et al. Electrospinning fabrication of Sb-SnSb/TiO<sub>2</sub>@CNFs composite nanofibers as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. J Colloid Interface Sci, 2023, 630: 403–414.
- [86] CHENG Z L, HU Y, WU K S, et al. Si/TiO<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite carbon nanofiber by one-step heat treatment with highly enhanced ion/electron diffusion rates for next-generation lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 337: 135789.
- [87] WANG A, XIE S M, ZHANG R, et al. Chemical vapor deposition growth of carbon nanotube confined nickel sulfides from porous electrospun carbon nanofibers and their superior lithium storage properties[J]. Nanoscale Adv, 2019, 1(2): 656–663.
- [88] LIN J, LI Y F, SONG Y H, et al. Inner-outer dual space protection of free-standing MoS<sub>2</sub> anodes via electrospinning for stable lithium-ion storage[J]. Nanotechnology, 2023, 34(40): 405402.
- [89] XIA J, ZHANG X, YANG Y A, et al. Electrospinning fabrication of flexible, foldable, and twistable Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/C nanofiber anode for lithium ion batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 413: 127400.

## Research Progress on Electrospinning Technology in Negative Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries

SHEN Ding, ZHAO Shiyu, FU Xiaofan, YU Haoran, JI Yanzhen, DONG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Engineering and Technology, Fuxin 123000, Liaoning, China)

### Extended Abstract

Lithium-ion batteries are considered as one of the most promising energy storage devices in the field of renewable energy due to their high energy density, low weight density, long cycle life, and lack of memory effect. The commonly used powder electrode in commercial lithium-ion batteries has some issues such as a poor rate performance and a significant volume expansion, leading to a poor battery cycle stability. The development of fiber materials with advanced nanostructures is a crucial approach to address these challenges. Nanofibers offer unique advantages including high specific surface area, excellent mechanical strength, and good flexibility. When utilizing a negative electrode material for lithium-ion batteries, nanofiber electrodes can accommodate large volume changes and provide an interconnected conductive path during battery cycles. Various anode materials with a carbon nanofiber structure can be prepared by an electrospinning technology. Carbon nanofibers have attracted much attention due to their special nanostructure, outstanding mechanical properties, large specific surface area at the electrode-electrolyte interface, short ion transport length, and efficient longitudinal electron transport. In addition, a variety of lithium-ion battery anode materials can be encapsulated in carbon nanofibers, and special structures such as porous, hollow, and core-shell can be formed via simply changing the parameters of electrospinning or controlling the shape of the fibers during annealing. This special structure has a large specific surface area and enough gap space, which can withstand the volume change during the lithium ion embedding process, and has a large surface area. It can also provide a more open channel for the rapid migration of ions and electrons, thereby improving electrochemical performance

and meeting the growing demand for lithium-ion batteries. The electrospinning technology becomes the main method to prepare various nanofiber structures of lithium ion batteries.

In this review, the spinning principle of carbon nanofibers and its influencing factors were introduced. And carbon nanofibers prepared by electrospinning were described as a lithium storage mechanism for lithium-ion batteries. Also, carbon nanofiber anode materials for lithium-ion batteries prepared by electrospinning were recommend. The effects of element, metal oxide, polyoxide and sulfide on the structure and properties of carbon nanofiber composite anode materials were described.

Elements such as silicon and tin possess a high theoretical energy density and a low working potential. Unfortunately, their poor conductivity and cycling performance limit their commercialization. Dispersing such elemental nanoparticles into carbon nanofibers can effectively improve cycling performance. Metal oxides can serve as electrode materials, exhibiting outstanding electrochemical properties such as high specific capacity, excellent cycle stability, and cost-effectiveness. In addition, metal oxides also have a variety of oxidation states, which are flexible in terms of material design. However, metal oxides have the disadvantages of a high working voltage and a poor electrical conductivity. The composite of two or more kinds of multi-metal oxides with carbon nanofibers can effectively reduce the working voltage and improve the electrical conductivity. Compared with metal oxides, transition metal sulfides usually have higher electrical conductivity, theoretical specific capacity and cycling stability. Metal sulfides can be incorporated into carbon nanofibers to construct carbon metal sulfide materials, which can effectively improve the electronic conductivity.

**Summary and prospects** Although the application of electrospinning technology address certain issues with lithium-ion batteries and a significant number of controllable negative electrode materials are reported, several factors must be taken into consideration when designing the more optimal structures to meet the market demand for high-performance lithium-ion batteries. Developing nanofibers with a diameter less than 50 nm as smaller nanofiber materials can provide shorter diffusion paths and faster lithium ion intercalation kinetics. The preparation of micro-/nano-structured composite fibers, such as using multi-nozzle electrospinning technology to achieve composite fibers with controllable size and morphology, introducing heteroatoms into nanofibers, the presence of heteroatoms on the carbon surface can improve the reaction activity and conductivity, thereby enhancing the storage capacity of lithium ions. Electrospinning flexible batteries can be also developed. For lithium-ion battery flexible negative materials, flexible negative materials have high porosity and interconnected open-hole structures, which can improve the ionic conductivity and mechanical strength, so they can be more suitable for electrode materials used in lithium-ion batteries. In addition, electrospun nanofiber materials can be applied in energy conversion and storage devices such as fuel cells, solar cells, lithium-ion batteries, and supercapacitors. This review is of great significance for the development of these energy storage devices and also paves a way for advanced battery systems such as lithium sulfur batteries, sodium-ion batteries, and lithium-air batterie. It is indicated that high-performance electrospinning technology could be applied in high-performance advanced battery systems in the near future.

**Keywords** electrospinning; lithium-ion batteries; negative materials; carbon nanofibers