

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.027

导电高分子材料在锂硫电池中的应用研究进展

刘悦¹, 富家伟¹, 洪晓东²

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000; 2. 佛山科学技术学院材料科学与氢能学院, 广东佛山 528000)

摘要:介绍了导电高分子材料包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩在锂硫电池构件中的应用。回顾了三种材料作为锂硫电池正极中的包覆层、硫载体、含硫聚合物、集流体和粘结剂以及隔膜改性剂和功能隔层的研究进展。分析表明,经过导电高分子包覆的硫颗粒或碳/硫复合材料具有更优异的倍率性能和循环稳定性;相比于聚苯胺或聚吡咯,商业化的聚噻吩水溶液在制备包覆层上具有工艺优越性。提出了锂硫电池中导电高分子材料的研发方向,即基于物理和化学固硫机理设计导电高分子包覆层、开发导电高分子材料的可控合成技术以及探索导电高分子材料的特殊固硫机理,以期高性能锂硫电池中导电高分子的选材和设计提供思路。

关键词: 导电高分子; 锂硫电池; 正极; 功能隔膜

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0144-05

Progress in Application of Conductive Polymers in Lithium-Sulfur Batteries

Liu Yue¹, Fu Jiawei¹, Hong Xiaodong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: The applications of conductive polymers including polyaniline, polypyrrole and polythiophene in lithium-sulfur battery components were introduced. The research progress of three materials as coating layer, sulfur host, sulfur-containing polymer, collector and binder, separator modifier and functional interlayer in lithium-sulfur battery were reviewed. The results show that the conductive polymers coated on the sulfur particles or carbon / sulfur composites have superior rate capability and cycling stability; compared with polyaniline or polypyrrole, commercial polythiophene aqueous solution has more advantages in the preparation of coating layer. The research and development directions of conductive polymer materials in lithium-sulfur battery were put forward, which include designing conductive polymer coating based on physical and chemical sulfur confinement mechanism, developing controllable synthesis techniques of conductive polymer and exploring special sulfur-confinement mechanism of conductive polymers. The purpose is to provide novel ideas for the selection and design of conductive polymers for high performance lithium-sulfur batteries.

Keywords: conductive polymer; lithium-sulfur batteries; cathode; functional separator

锂硫电池具有高理论容量和高能量密度,被认为是继锂离子电池之后最有潜力的下一代电池。近年来,导电高分子材料被广泛应用于锂硫电池领域^[1]。导电高分子中的聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)和聚(4-苯乙炔磺酸盐)(PEDOT:PSS)等以柔韧性好、制备简单、导电性好而闻名^[2]。在锂硫电池中,导电高分子材料可作为包覆层、硫载体、集流体、导电粘结剂、隔膜

改性剂或隔层等,利用这类高分子主链中的含氮基团和共轭结构来吸附可溶性多硫化锂。在电池性能方面,导电高分子包覆的硫载体的导电性提高、固硫作用增强;作为隔膜改性剂或隔层的导电高分子可通过物理阻隔和化学吸附来抑制多硫化锂的穿梭;作为粘结剂的导电高分子同时具有导电性和粘结性;作为集流体的导电高分子具有很强的附着力。因此,鉴于导电高分子在锂硫电池中的广泛应用,笔者介绍了

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403094)

通讯作者: 洪晓东,博士,教授,硕导,主要研究方向为新能源材料 E-mail: hxd9917@163.com

收稿日期: 2020-05-11

引用格式: 刘悦,富家伟,洪晓东. 导电高分子材料在锂硫电池中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):144-148,152.

Liu Yue, Fu Jiawei, Hong Xiaodong. Progress in application of conductive polymers in lithium-sulfur batteries[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):144-148, 152.

PANI, PPy 和 PEDOT 在锂硫电池正极、隔膜改性剂或隔层中的应用进展,并对高性能锂硫电池所需导电高分子材料的研发方向进行了展望。

1 导电高分子在包覆层中的应用

导电高分子具有优良的电子和离子传导性,将其包覆在硫或硫/碳复合材料表面可以克服硫的绝缘性。这种活性包覆层还可以抑制可溶性多硫化锂的穿梭,进一步提高电池比容量和长循环性能。在包覆层的应用中,根据被包覆物的类型不同可分为硫、多孔碳/硫、碳纳米管/硫和石墨烯/硫等。

1.1 包覆硫

在活性硫的包覆中, Lu Qi 等^[3]将苯胺单体原位聚合于硫表面制备了含硫量为 55% 的三维海胆状 S/PANI 正极。包覆的 PANI 层提供了良好的导电性,无导电剂的 S/PANI 正极在 0.1 C 时的首次放电容量为 1095 mAh/g,该电极具有良好的倍率性能。Duan Li 等^[4]将聚烯丙胺盐酸盐 (PAH) 和聚苯乙烯磺酸钠盐 (PSS) 交替包覆硫颗粒制备 PAH/PSS@S 正极,然后在 PAH/PSS@S 表面原位包覆 PANI 层。此外, An Yanling 等^[5]以硅球为模板制备了空心结构的双层 PANI 包覆硫。在这种结构中,硫颗粒沉积在 PANI 表面并夹在两个 PANI 层之间。双 PANI 层促进了离子渗透,缓冲了硫的体积膨胀并抑制了多硫化物的扩散,该锂硫电池在 0.1 C 下循环 214 圈后的容量保持在 572.2 mAh/g。

除了 PANI 包覆层, PPy 也被用作包覆层。Zhang Yongguang 等^[6]在纳米硫的表面聚合吡咯制备了 PPy 包覆硫 (PPy@S)。PPy 包覆层具有很强的固硫作用,并提供了电子转移路径。该电池在 0.2 C 时的首次放电容量高达 1200 mAh/g,循环 50 圈后仍保持在 913 mAh/g。除了单层包覆外,双层包覆硫可实现不同壳层的协同作用。与 PPy@S 正极相比, PPy@S@PPy 正极在锂硫电池中具有更高的可逆容量和容量保持率^[7],其中 PPy 外层保证了硫正极的导电性和对可溶性多硫化物的吸附。此外, Zhou Xiangyang 等^[8]在硫纳米颗粒上先包覆了 PPy 层,再包覆石墨烯纳米片 (GS)。在 0.1 C 下,这种 S@PPy/GS 正极的首次放电容量为 1040 mAh/g,在 0.2 C 下循环 200 圈后的比容量为 537.8 mAh/g。优异的电池性能取决于柔性 PPy 壳对硫体积变化的缓冲作用以及活性 PPy 壳层的物理和化学固硫作用。Zhang Jun 等^[9]合成了 PPy-MnO₂ 同轴纳米管,然后将硫融入纳米管中形成 S/PPy-MnO₂ 正极。在电化学反应中 MnO₂ 和 PPy 层发挥了协同作用,其中内层的 MnO₂ 捕获了多硫化物,外层的 PPy 则提高了锂硫电池的倍率性能和循环性能。

此外,聚噻吩 (PTh) 也被报导用作硫的包覆层。Chen

Hongwei 等^[10]采用沉淀法合成 10~20 nm 的硫颗粒,然后将 PEDOT 包覆硫制备了核/壳结构的纳米 S/PEDOT 复合材料。与 PANI 和 PPy 相比,水溶性的 PEDOT:PSS 是一种商业化的导电高分子溶液,不需要聚合就可以直接包覆硫粉^[11],形成的 PEDOT:PSS 包覆层抑制了多硫化锂的扩散和穿梭效应。与 PANI 和 PPy 的包覆相比, PTh 类包覆层在制备工艺上体现出一定的优越性。

1.2 包覆多孔碳/硫复合材料

除了包覆硫以外,导电高分子可以包覆多孔碳/硫复合材料,例如,在乙炔黑表面沉积硫的 S-C 复合材料表面包覆 PANI 层可制备出核/壳结构的 PANI@S-C^[12]。其中, PANI 外壳可以改善电极的导电性、缓解硫的体积膨胀并抑制多硫化锂的穿梭。Jin Jun 等^[13]在介孔碳/硫 (CMK-3/S) 的表面原位聚合 PANI 层,利用多孔结构和 PANI 层的双重屏障作用限制了可溶性多硫化锂的扩散。Ding Zewen 等^[14]制备了 PANI 层包覆的球形有序介孔碳/硫复合材料 (S-OMC/S)。Hu Hao 等^[15]制备了 PANI 包覆胶体碳球/硫复合材料,胶体碳球和 PANI 壳层提高了电子转移速率,缓冲硫的体积变化,有效阻止了可溶性多硫化锂的扩散。在 5 C 下循环 2500 圈后的容量衰减率仅为每圈 0.01%。Wu Feng 等^[16]制备出蛋黄结构的多孔碳纳米球熔硫,然后采用 PANI 包覆并加入碳纳米管 (CNT),该结构中的 CNT 与 PANI 层形成了导电网络,提高了固硫效果。电池在 2 A/g 的电流密度下循环 500 圈后的容量衰减率仅为每圈 0.083%。除了 PANI 外, Yang Yuan 等^[17]采用 PEDOT:PSS 溶液包覆了 CMK-3 介孔碳/硫复合材料, PEDOT:PSS 包覆层使锂硫电池循环 100 圈后的容量保持率从 70% 提高到 80%,库仑效率从 93% 提高到 97%。

1.3 包覆 CNT/硫复合材料

CNT 和碳纳米纤维是性能优异的硫载体,将导电高分子包覆在 CNT 或碳纳米纤维/硫上可以有效抑制多硫化锂的扩散,提高锂硫电池的循环稳定性。Li Xiaogang 等^[18]将硫沉积到多壁碳纳米管 (MWCNTs-S),然后使用抗坏血酸作为掺杂剂将 PANI 包覆于 MWCNT-S 表面形成三明治结构 MWCNTs-S@PANI 复合材料。该正极比 MWCNTs-S 具有更优异的比容量、循环性能和倍率性能。J. H. Kim 等^[19]将含硫的单壁碳纳米管 (S/SWNT) 薄膜浸入苯胺溶液制备了 PANI 包覆的 S/SWNT 薄膜。作为无集流体正极, PANI-S/SWNT 组装的电池在 0.2 C 下循环 100 圈后的容量为 1011 mAh/g,其容量保持率和倍率性能远好于 S/SWNT。类似于碳管膜,三维导电碳纳米纤维 (CNF) 作为载体熔硫 (CNF/S),然后包覆 PANI 层可制备出自支撑的 CNF/S/PANI 复合材料^[20]。其中,交织结构的 CNF/PANI 网络加速

了电子转移、缓冲了硫的体积膨胀,并且网络中的氧和氮等杂原子作为锚固点可以吸附多硫化锂。因此,该锂硫电池循环 300 圈后的容量衰减率低至每圈 0.08%。与 PANI 包覆层相似, Wang Jiazhao 等^[21] 先将硫融入 CNT 网络中,然后用 PPy 包覆 S-CNT 制备了 S-CNT-PPy 复合材料。S-CNT-PPy 正极比 S-CNT 和 S-PPy 具有更高的可逆容量。此外, Wang Cao 等^[22] 将硫颗粒沉积在多壁碳纳米管 (MWCNTs) 表面,然后包覆 PPy 层制备了双核-壳结构的 MWCNTs@S@PPy 复合材料。组装的电池在 200 mAh/g 时首次放电容量高达 1517 mAh/g,具有高倍率性能和长循环稳定性。此外,聚(3,4-亚乙基二氧吡咯) (PEDOP) 是一种具有较低氧化电位的导电高分子。R. Mukkabula 等^[23] 在羟基功能化碳纳米管/硫复合材料表面包覆 PEDOP 层来抑制多硫化锂的溶解和扩散。结果证实, PEDOP 层加速了离子转移,阻碍了可溶性多硫化锂的穿梭,提高了锂硫电池的库仑效率、放电容量和循环稳定性。

1.4 包覆石墨烯/硫复合材料

氧化石墨烯 (GO) 被广泛用于锂硫电池硫载体,而将导电高分子包覆在 GO/S 复合材料表面可以改善锂硫电池性能。在这一领域, S. Moon 等^[24] 在 GO-S 复合材料上合成了交联 PANI 层,制备出 GO-S@PANI 正极。交联 PANI 层有效地抑制了多硫化物的溶解和扩散。含硫量高达 75% 的锂硫电池在 1 C 下循环 500 圈后的容量保持率达到 80.43%。Qiu Yongcai 等^[25] 通过化学沉积法制备十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)-GO-S 复合材料,并原位包覆 PANI 层。利用 PANI 中的含氮基团捕获可溶的多硫化锂,改善了锂硫电池的长循环性能,电池在 1 C 下循环 500 圈的容量衰减率低至每圈 0.051%。此外, Ding Kui 等^[26] 在层状结构的氮掺杂石墨烯/硫 (NGNS-S) 上包覆了 PANI 涂层,利用柔性的 PANI 层阻止多硫化锂的穿梭并缓冲硫的体积膨胀。除了 PANI 包覆层, PPy 包覆石墨烯/硫复合材料也表现了良好的电化学性能。例如, Dong Yanfeng 等^[27] 制备石墨烯骨架的介孔碳 (GC) 纳米片作为硫载体 (GCS),然后在 GCS 纳米片上生成 PPy 制备了 GCS@PPy 复合材料。PPy 包覆的 GCS 纳米片有效地抑制了活性硫的损失。该锂硫电池在 1~3 C 下循环 400 圈后的容量衰减率低至每圈 0.05%。此外, PEDOT : PSS 溶液在包覆石墨烯/硫方面也有报导。Xiao Peitao 等^[28] 先在 GO 纳米片模板上沉积纳米硫,然后倒入 PEDOT : PSS 溶液经过真空抽滤制备了三明治结构的 PEDOT : PSS 功能化 S-rGO 膜作为无粘结剂硫正极。该电池在 0.1 C 下初始容量为 1432 mAh/g,在 1 C 下循环 500 次后的容量保持率高达 80%。其原因是 PEDOT : PSS-rGO 导电网络提供了电荷转移通道,缓冲了硫的体积膨胀,而且石墨烯中的含氧基

团和 PEDOT : PSS 层中的官能团也发挥出化学固硫作用。

鉴于导电高分子的导电性和柔韧性, PANI, PPy 和聚噻吩类包覆层在硫载体中被广泛应用。其中, PANI 和 PPy 包覆层一般采用原位聚合法制备,而 PEDOT : PSS 溶液可以直接对粉体进行浸泡包覆,有利于规模化生产改性电极材料。从固硫作用上,导电高分子包覆层改善了电极的导电性并阻止了可溶性多硫化锂的穿梭效应。与单层包覆相比,类似 PPy-MnO₂ 的双层包覆可以发挥两种包覆材料的协同作用,在提高锂硫电池的长循环性能上效果更显著。

2 导电高分子在硫载体中的应用

具有优良导电性的导电高分子材料可直接作为锂硫电池的硫载体,其中, PANI 和 PPy 已被大量报道。PANI 作为硫载体时,其表面可以沉积硫制备 S-PANI 复合材料^[29]。此外, PANI 可以与碳材料复合作为硫载体。例如, PANI 与商业化的碳黑复合制备出导电聚合物球形网络 (PSN)^[30],然后将硫融入 PSN 骨架结构中制备 C-S@PANI 复合材料。热处理过程中产生 S-C 共价键有效地固定了硫原子,导致 C-S@PANI 正极在 50℃ 和 0℃ 下均具有良好的循环稳定性,循环 200 圈后的比容量分别为 922 mAh/g 和 581 mAh/g。Ma Guoqiang 等^[31] 制备了 PANI 中空球熔硫制备了中空结构的 PANI-S 复合材料,热处理过程中硫和 PANI 之间形成的 S-C 键有效地抑制了锂硫电池的穿梭效应。Wei Pan 等^[32] 用 PANI 包覆硅球,然后在 PANI 上沉积硫,刻蚀硅球后制备了空心结构的 PANI 球 @S 复合材料。作为锂硫电池正极,在 170 mAh/g 下循环 100 圈后的比容量保持在 601.9 mAh/g。Deng Huihui 等^[33] 在 MWCNT 上生长 PANI 层,然后水热法包覆石墨烯 (G) 制备了 MWCNT-PANI-G 复合材料,用于改善锂硫电池的电化学性能。此外, PANI 还可以沉积在石墨烯纳米带上作为硫载体^[34],石墨烯带和 PANI 分别提高了复合材料的力学性能和导电性,两者间的协同作用改善了锂硫电池的循环性能和倍率性能。

与 PANI 硫载体类似, PPy 纳米线可以作为锂硫电池的硫载体^[35]。Qiu Linlin 等^[36] 采用表面活性剂合成了聚吡咯-聚苯胺 (PPyA) 导电共聚物纳米纤维作硫载体,160℃ 下热处理将硫渗透到纳米纤维中制备了新型高性能硫正极。Ma Guoqiang 等^[37] 采用 SiO₂ 纳米球为模板合成了薄壁空心球形的聚吡咯 (T-HSSP),这种特殊结构有利于离子和电子的传导,缓冲了硫的体积膨胀,抑制了多硫化物的溶解和迁移。由于吡咯与石墨烯之间存在 $\pi-\pi$ 作用,聚合后的 PPy 粒子可以均匀分散在石墨烯片上,明显改进了电极的导电性和固硫作用。例如, Qian Weiwei 等^[38] 先在 rGO 表面上聚合 PPy,然后沉积硫制备 rGO/PPy/S 三元复合材料。形成的三维网络结构提高了正极的电导率并减少活性硫的损

失。当硫含量为 69.43% 时,在 1 C 和 5 C 下循环 400 圈后的容量分别为 626.7 mAh/g 和 442.1 mAh/g。Zhang Kun 等^[39]采用水热法制备吡咯掺杂的三维石墨烯气凝胶泡沫(Py-GF)。其中,吡咯基团通过 $\pi-\pi$ 作用和氢键与石墨烯片层连接,可以捕获液态多硫化锂并提高骨架的导电性。当硫的面密度为 6.2 mg/cm² 时,电池在 0.5 C 下循环 100 圈后的比容量为 797.9 mAh/g,容量保持率高达 81%。除了化学法之外,球磨法也可以用于制备 PPy/S 复合材料。Xin Peiming 等^[40]采用球磨法将 PPy 纳米管与硫粉球磨制备了 S-PPy 复合材料。在 200 mAh/g 下循环 150 圈后电池的容量保持在 675 mAh/g,这种球磨方法在制备硫正极时简单易行,体现了制备工艺的优越性。为了比较不同导电高分子对锂硫电池性能的影响,Wang Xinwen 等^[41]制备了不同导电聚合物/GO@S 复合材料。结果表明,PEDOT 包覆的 GO@S 复合材料在 0.5 C 下循环 200 圈后的比容量为 800.2 mAh/g,明显高于 PANI 包覆材料。结果证实 PEDOT 硫载体的性能明显好于 PANI。相比于 PANI 和 PPy,聚噻吩类材料的导电性好、制备电池的性能更优异,但是其成本高,在锂硫电池中应用较少。

3 导电高分子在含硫聚合物中的应用

除了包覆层和硫载体,导电高分子可以与硫反应生成含硫聚合物直接用作硫正极。C. H. Tsao 等^[42]在硫颗粒表面聚合 PANI 层,经过热处理使 S 环与 PANI 主链芳香环之间形成共价键,制备了新型 S@h-P 正极。在硫的可逆反应中,聚合物主链上的硫只能形成低阶不溶的多硫化物,不能形成可溶的高阶多硫化物。因此,S@h-P 正极在循环 200 圈后仍有 88% 的容量保持率。Yan Jianhua 等^[43]将 PANI 主链苯环中的 H 原子替换为 Cl 原子,然后引入多硫化物制备出含硫共价键的 PANI (SPANI) 正极。多硫化物基团被 PANI 的两个分子链固定,实现了有效的固硫作用。该 SPANI 正极在 1 C 倍率下循环 200 圈后的比容量仍高达 500 mAh/g。此外,聚噻吩类高分子也可用于合成含硫共聚物。Zeng Shuaibo 等^[44]以 3-丁基噻吩(3BT)和硫粉为原料合成了含硫共聚物,然后在含硫共聚物上涂覆 PEDOT:PSS 层制备了硫正极。这种含硫共聚物的化学键可以有效固硫,包覆的 PEDOT:PSS 层也起到了一定的固硫作用。此外,导电聚间氨基硫酚(PMAT)分子中含有大量的巯基,也可以与硫反应形成导电 S-PMAT 共聚物^[45]。S-PMAT 共聚物正极保证了锂硫电池的长循环稳定性,在 2 C 倍率循环 1000 圈后的容量为 495 mAh/g。

4 导电高分子在隔膜/隔层中的应用

锂硫电池中加入功能性隔膜/隔层可以有效抑制多硫化物的穿梭效应^[46],具体方法是将普通聚丙烯(PP)隔膜表

面涂覆改性剂来阻挡多硫化锂的扩散。除了碳材料之外,导电高分子材料也是隔膜改性剂的首选。Chang Chihao 等^[47]将 PANI 纳米纤维/MWCNT 的混合物涂覆到 PP 隔膜表面制备了改性隔膜,该隔膜有效抑制了锂硫电池的穿梭效应,在 0.2 C 下循环 100 圈后的比容量保持为 709 mAh/g。除了 PANI 外,Li Yuanjian 等^[48]在商业化的 PP 隔膜上原位气相聚合 PPy 层制备了 PPy 改性隔膜,PPy 层的亲水性保证了隔膜对电解液的吸附性能,同时包覆的 PPy 层抑制了可溶性多硫化锂的迁移,进一步改善了硫正极的长循环稳定性。该改性隔膜使 S/炭黑正极的锂硫电池在 0.5 C 循环 250 圈后具有 0.083% 的容量衰减率。此外,Ma Guoqiang 等^[49]采用真空抽滤法分别制备了 PPy 纳米管、PPy 纳米线和 rGO 改性隔膜进行比较。在相同的乙炔黑/S 正极下,使用 PPy 纳米管改性隔膜的电池具有最高可逆容量和循环稳定性。

与改性隔膜不同,功能隔层通常放在硫正极和隔膜之间,除了能够吸附多硫化物之外,还能当作集流体^[46]。在功能隔层中,交联 PANI 薄膜^[50]被放到 GO-S 正极表面作为功能隔层,提高了电极的导电性并抑制了可溶性多硫化锂的溶解和扩散。Ma Guoqiang 等^[51]真空抽滤管状 PPy 的溶液制备了 PPy 纳米管薄膜(PNTF)作为功能隔层。将 PNTF 隔层放在正极和隔膜之间有效降低了硫正极的极化,阻止了多硫化物的溶解和迁移。以乙炔黑/S 做正极,在 0.5 C 下电池循环 300 圈后的比容量保为 712 mAh/g。Wang Aixiu 等^[52]采用真空抽滤法制备了 PEDOT:PSS-CNT 薄膜作为功能隔层。这种 PEDOT:PSS-CNT 隔层与多硫化物间具有很强的化学吸附作用,显著提高了锂硫电池的倍率性能和循环稳定性,在 0.5 C 下循环 200 圈后的容量为 653 mAh/g。除了自支撑的功能隔层外,Zhang Kai 等^[53]在涂好的硫正极表面电化学沉积 PANI 纳米线作为保护层,由于 PANI 纳米线隔层对可溶性多硫化锂的捕捉和阻挡作用,这种 PANI 隔层有效改进了锂硫电池的充放电循环性能和倍率性能。此外,PPy 层也被原位化学聚合在介孔碳 CMK-8/S 正极的表面作为保护层^[54],该 PPy 隔层在硫正极表面有效阻止了电池充放电过程中正极结构的损坏,有效抑制多硫化物的穿梭。在 1 C 和 2 C 下循环 300 圈后电池的容量分别保持在 703 mAh/g 和 533 mAh/g。

5 导电高分子在集流体和粘结剂中的应用

锂硫电池的集流体一般为铝箔,具有优良导电性的 PPy 薄膜已被报道用作锂硫电池的集流体。Li Feng 等^[55]采用电沉积法制备了柔性 PPy 薄膜作为集流体,在薄膜表面涂覆 S@PPy 复合浆料制备了自支撑的 S-PPy 正极。结果表明,PPy 集流体对 S@PPy 正极具有很强附着力,这种集流体可缓冲硫的体积变化并吸附多硫化物,改善了锂硫电池的比容

量和循环稳定性。

与聚偏二氟乙烯(PVDF)粘结剂相比,导电高分子材料除了具有粘附功能外,还可以提供良好的导电性,并捕获多硫化物来减轻穿梭效应。Gao Hong等^[56]开发出硫酸掺杂PANI作为导电粘合剂,PANI粘结剂在硫正极中的负载量可降低到2.0%。与普通粘结剂相比,可将正极中的硫含量提高11.0%,并且在充放电过程中具有更低的电荷转移电阻。因此,PANI粘结剂制备的锂硫电池比普通粘结剂电池的比容量提高了104%。除了PANI外,PPy纳米粒子分散在弹性聚氨酯(PUR)基体中可形成导电渗流网络,因此,PPy-PUR可用作锂硫电池中的导电粘结剂^[57]。PPy-PUR浆料与S/C正极粉末可直接滴入到导电碳毡中制备柔性一体化硫正极。这种PPy-PUR粘结剂改变了硫正极的传统研磨、涂片工艺,避免使用有机溶剂的同时也节省了铝箔。Wang Zhihui等^[58]采用PEDOT粘结剂制备了新型硫正极,并与使用PVDF粘结剂的锂硫电池进行比较。结果表明,与PVDF粘结剂相比,PEDOT粘结剂除了具有良好的导电性外,还可以吸附多硫化物,使锂硫电池发挥出更高的比容量和良好的循环稳定性。此外,PEDOT:PSS可以与 Mg^{2+} 形成一个强大的交联网络,能够承受电极材料在放电/充电过程中的剧烈体积变化,而且PEDOT中大量的氧原子与多硫化物间的相互作用可以抑制穿梭效应。这种PEDOT:PSS新型粘结剂可避免使用有机溶剂^[59],与PVDF粘结剂相比,可以明显改进锂硫电池的性能。为了进一步提高PEDOT:PSS粘结剂的固硫作用,Pan Jin等^[60]将聚丙烯酸(PAA)加入到PEDOT:PSS体系中制备了复合型导电粘结剂,当PAA与PEDOT:PSS的比例为2:3时制备的粘结剂使科琴黑/硫正极发挥出最大比容量和循环性能。

6 结语与展望

导电高分子材料包括PANI,PPy和聚噻吩在锂硫电池中得到了广泛应用,不同微观结构的导电高分子被用作锂硫电池中的各种构件,包括硫正极中的包覆层、硫载体、含硫共聚物、集流体、导电粘结剂,以及隔膜改性剂和功能隔层。在电池性能上,经过导电高分子包覆的硫颗粒或碳/硫复合材料发挥了更优异的倍率性能和循环稳定性。聚噻吩类含硫聚合物具有优异的导电性,比PANI或PPy类含硫聚合物的循环性能更优异,并且聚噻吩类水溶液在制备包覆层上简单易行,体现了制备工艺的优越性。导电高分子的微观结构设计包括可控合成纳米管、空心球等是制备高性能硫载体的研究热点。此外,各种导电高分子改性隔膜或隔层的应用可以显著提高锂硫电池的循环稳定性。

导电高分子在锂硫电池中的应用取得了重要进展,然而导电高分子仍存在一些问题,这些问题恰好为导电高分子

的研发提供了如下方向:(1)基于物理和化学固硫机理来设计包覆层,对硫正极的包覆尤其是多层包覆可以发挥优异的协同固硫作用。(2)开发导电高分子的可控合成技术,材料的微观结构决定其应用和性能,可控合成导电高分子包括含硫共聚物是实现高性能锂硫电池的前提。(3)探索导电高分子材料中分子结构或官能团的特殊固硫机理。锂硫电池中硫的化学反应非常复杂,探索分子结构或官能团与活性物质硫之间的作用机理,可对导电高分子的结构设计提供理论指导。

参考文献

- [1] Hong X, et al. *Polymers*, 2020, 12:331.
- [2] Shi Y, et al. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(19):6684–6696.
- [3] Lu Qi, et al. *RSC Adv*, 2015, 5:92918–92922.
- [4] Duan Li, et al. *Colloid Surface A*, 2012, 414:98–103.
- [5] An Yanling, et al. *Appl Surf Sci*, 2016, 375:215–222.
- [6] Zhang Yongguang, et al. *J Nanopart Res*, 2013, 15(10):2007.
- [7] Li S, et al. *J Electroanal Chem*, 2017, 806:41–49.
- [8] Zhou Xiangyang, et al. *Energy Chem*, 2015, 24(4):448–455.
- [9] Zhang Jun, et al. *Nano Lett*, 2016, 16(11):7276–7281.
- [10] Chen Hongwei, et al. *Sci Rep*, 2013, 3:1910.
- [11] Lee J, et al. *Soc*, 2015, 162(6):A935–A939.
- [12] Sun Y, et al. *Electrochim Acta*, 2015, 158:143–151.
- [13] Jin Jun, et al. *Solid State Ionics*, 2014, 262:170–173.
- [14] Ding Zewen, et al. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43(22):10502–10510.
- [15] Hu Hao, et al. *Nano Lett*, 2015, 15(8):5116–5123.
- [16] Wu Feng, et al. *Electrochim Acta*, 2018, 292:199–207.
- [17] Yang Yuan, et al. *ACS Nano*, 2011, 5(11):9187–9193.
- [18] Li Xiaogang, et al. *Electrochim Acta*, 2015, 166:93–99.
- [19] Kim J H, et al. *Sci Rep*, 2015, 5:8946.
- [20] Zhu P, et al. *Adv Mater Interfaces*, 2018, 5(10):1701598.
- [21] Wang Jiazhao, et al. *Chem Plus Chem*, 2013, 78(4):318–324.
- [22] Wang C, et al. *J Mater Chem A*, 2013, 1(5):1716–1723.
- [23] Mukkabl R, et al. *J Power Sources*, 2017, 342:202–213.
- [24] Moon S, et al. *Power Sources*, 2015, 294:386–392.
- [25] Qiu Yongcai, et al. *Nano Res*, 2014, 7(9):1355–1363.
- [26] Ding Kui, et al. *J Mater Chem A*, 2015, 3(15):8022–8027.
- [27] Dong Yanfeng, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(17):7569–7573.
- [28] Xiao Peitao, et al. *Adv Mater*, 2017, 29(40):1703324.
- [29] Gao H, et al. *J Mater Chem A*, 2015, 3(14):7215–7218.
- [30] Wang J, et al. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(1):261–266.
- [31] Ma Guoqiang, et al. *J Mater Chem A*, 2014, 2(27):10350–10354.
- [32] Wei Pan, et al. *Renew Energ*, 2016, 86:148–153.
- [33] Deng Huihui, et al. *RSC Adv*, 2017, 7(16):9819–9825.
- [34] Li L, et al. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(17):15033–15039.
- [35] Sun M, et al. *Commun*, 2008, 10(12):1819–1822.

(下转第152页)

风电及武器装备等领域大量使用,其回收再利用是碳纤维产业实现可持续性发展必须要解决的一个问题。然而,目前 CFRP 废弃物回收仍然面临较大挑战,至今没有一种经济环保的方案,既可以大规模回收树脂中的碳纤维材料,又能很好地保持碳纤维的优异性能。因此,必须从战略层面关注 CFRP 的回收再利用,针对我国 CFRP 发展现状,加强产业界与学术界相互合作研发,提升我国碳纤维材料循环利用的总体水平。

参考文献

- [1] 周传雷,等. 化学工程师,2010(8):42-43.
Zhou Chuanlei, et al. Chemical Engineer, 2010(8):42-43.
- [2] Kim K W, et al. J Environ Manage, 2017, 203(3):872-879.
- [3] Das M, et al. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 6(2):1564-1571.
- [4] 刘建叶,等. 化工新型材料, 2014, 42(8):216-218.
Liu Jianye, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(8):216-218.
- [5] 任彦. 新材料产业, 2014(8):19-22.
Ren Yan, et al. New Material Industry, 2014(8):19-22.
- [6] Bessa J, et al. Procedia Engineering, 2017, 200:465-471.
- [7] Wu G, et al. Mater Design, 2016, 89:1343-1349.
- [8] Pickering S J. Compos Part A—Appl S, 2006, 37(8):1206-1215.
- [9] Kouparitsas C E, et al. Polym Compos, 2002, 23(4):682-689.
- [10] Howarth J, et al. J Clean Prod, 2014, 81:46-50.
- [11] 王凤奎. CN200910087824[P]. 2009-06-26.
Wang Fengkui. CN200910087824[P]. 2009-06-26.
- [12] Ushikoshi K, et al. J Soc Mater Sci, 1995, 44:428-431.
- [13] Meyer L O, et al. J Compos Mater, 2009, 43(9):1121-1132.
- [14] Jiang G, et al. Alignment of recycled carbon fibre and its application as a reinforcement[C]. Dallas:38th SAMPE Fall Technical Conference:Global Advances in Materials and Process Engineering, 2006.
- [15] Jiang G, et al. Appl Surf Sci, 2008, 254(9):2588-2593.
- [16] Yip H L H, et al. Plast Rubber Compos, 2002, 31(6):278-282.
- [17] Liu Y, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(5):1912-1916.
- [18] Lee S H, et al. Korean J Chem Eng, 2011, 28(2):449-454.
- [19] Dang W, et al. Polymer, 2002, 43(10):2953-2958.
- [20] 马金焕. 胺类固化环氧树脂的解聚机理及 CFRP 回收技术研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
Ma Jinhuan. Study on depolymerization mechanism and CFRP recovery technology of amine cured epoxy resin[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2010.
- [21] 刘影,等. 新型炭材料, 2014, 29(5):364-368.
Liu Ying, et al. New Carbon Materials, 2014, 29(5):364-368.
- [22] 邹镇岳,等. 热固性树脂, 2015, 30(3):36-40.
Zou Zhenyue, et al. Thermosetting Resin, 2015, 30(3):36-40.
- [23] Tomoko, et al. J Mater Sci, 2008, 43:2452-2456.
- [24] Piero-Hernanz R, et al. Compos Part A—Appl S, 2008, 39(3):454-461.
- [25] 黄海鸿,等. 材料科学与工程学报, 2019, 37(2):189-194.
Huang Haihong, et al. J Mater Sci Eng, 2019, 37(2):189-194.
- [26] Keith M J, et al. Polym Degrad Stab, 2019, 161:225-234.
- [27] Morin C, et al. J Supercrit Fluid, 2012, 66:232-240.
- [28] Kim Y N, et al. Compos Sci Technol, 2019, 173:66-72.
- [29] Knight C C, et al. Mater Chem Phys, 2015, 149-150:317-323.
- [30] Okajima I, et al. J Mater Cycles Waste, 2017, 19:15-20.
- [31] Okajima I, et al. Polym Degrad Stab, 2019, 163:1-6.
- [32] Okajima I, et al. J Supercrit Fluids, 2014, 91:68-76.
- [33] Li Yuanjian, et al. Energy Storage Mater, 2019, 23:261-268.
- [34] Ma Guoqiang, et al. Mater Chem A, 2016, 4(43):16968-16974.
- [35] Moon S, et al. J Electrochem Soc, 2017, 164(1):A6417-A6421.
- [36] Ma Guoqiang, et al. J Power Sources, 2014, 254:353-359.
- [37] Wang Aixiu, et al. Chem Electro Chem, 2017, 4(2):362-368.
- [38] Zhang Kai, et al. Appl Surf Sci, 2013, 285:900-906.
- [39] Ma G, et al. J Power Sources, 2014, 267:542-546.
- [40] Li Feng et al. Energy Storage Mater, 2018, 13:312-322.
- [41] Gao Hong, et al. Electrochim Acta, 2017, 232:414-421.
- [42] Milroy C, et al. Adv.Mater, 2016, 28(44):9744-9751.
- [43] Wang Zhihui, et al. J Mater Res, 2014, 29(9):1027-1033.
- [44] Yan L, et al. Sustain Energ Fuels, 2018, 2:1574-1581.
- [45] Pan Jin, et al. RSC Adv, 2016, 6:40650-40655.
- [46] Qiu Linlin, et al. Electrochim Acta, 2010, 55(15):4632-4636.
- [47] Ma Guoqiang, et al. RSC Adv, 2014, 4(41):21612-21618.
- [48] Qian Weiwei et al. Electrochim Acta, 2017, 235:32-41.
- [49] Zhang Kun, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(16):7309-7315.
- [50] Xin Peiming, et al. Chem Electro Chem, 2017, 4(1):115-121.
- [51] Wang Xinwen, et al. Electrochim Acta, 2015, 155:54-60.
- [52] Tsao C H, et al. Electrochim Acta, 2018, 276:111-117.
- [53] Yan Jianhua, et al. Nano Energy, 2015, 18:245-252.
- [54] Zeng Shuaibo, et al. J Phys Chem C, 2017, 121(5):2495-2503.
- [55] Zeng Shuaibo, et al. Chem Sus Chem, 2017, 10(17):3378-3386.
- [56] Su Y S, et al. Chem Commun, 2012, 48(70):8817-8819.
- [57] Chang Chihao, et al. J Mater Chem A, 2015, 3(37):18829-18834.

(上接第148页)