

# 柔性 $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs} @ \text{SnS}_2$ 复合纤维膜的制备及电化学性能研究

方雪, 张肖, 卢锋奇\*

(桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:**利用静电纺丝技术结合水热法制备了一种柔性  $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs} @ \text{SnS}_2$  复合纳米纤维薄膜。超薄的  $\text{SnS}_2$  纳米片生长在  $\text{TiO}_2$  的碳纳米纤维上形成分层独特的柔性纤维薄膜, 其作为锂离子电池的负极材料具备优异的电化学性能, 在  $0.2 \text{ A/g}$  的电流密度下充放电循环 300 次, 可逆容量能保持在  $400 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  左右。此外, 该电极也表现出优异的倍率性能, 即使在  $2 \text{ A/g}$  电流密度下循环 300 圈可逆容量仍达  $100 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  以上。

**关键词:**锂离子电池; 负极材料; 静电纺丝; 柔性电极; 复合材料

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0166-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.032

## Preparation of flexible $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs} @ \text{SnS}_2$ composite fiber membrane and study on its electrochemical performance

FANG Xue, ZHANG Xiao, LU Feng-qi\*

(College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** A flexible  $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs} @ \text{SnS}_2$  composite nanofiber film is prepared by electrostatic spinning technology and hydrothermal method. Ultra-thin  $\text{SnS}_2$  nanosheets grow on carbon nanofibers with  $\text{TiO}_2$  to form a layered unique flexible fiber film that has excellent electrochemical performance as a negative electrode material for lithium-ion batteries. The reversible specific capacity of the electrode can maintain around  $400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  after 300 cycles at a current density of  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ . In addition, this electrode exhibits excellent rate performance, its reversible capacity can exceed  $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  after 300 cycles even at  $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  of current density.

**Key words:** lithium ion batteries; anode material; electrospinning; flexible electrode; composite material

锂离子电池由于其高能量密度、环境友好和使用寿命长等优点广泛地应用于便携电子设备、电动汽车、电网储能等领域<sup>[1-2]</sup>。随着现代科技的高速发展, 可弯曲折叠和可伸展的柔性电子设备如可穿戴电子设备、电子纸、电子皮肤等引起人们越来越多的关注<sup>[3-4]</sup>。因此, 开发新一代柔性且具高容量、高倍率、高安全性的锂离子电池负极材料迫在眉睫。

传统的电极材料以金属箔为载体, 具有一定刚性, 折叠和弯曲会加速电极材料的脱落, 影响其寿命<sup>[3]</sup>, 制备一种不需要金属载体且可弯曲的柔性电极片是发展柔性电池的重要一步<sup>[5]</sup>。由于静电纺丝技术的多功能性和低成本, 常用于制备一维的纳米结构, 这种独特的纳米线具备更大的接触表面积、更多的活性位点和更短的离子扩散路径, 展现出超

高的  $\text{Li}^+$  存储性能<sup>[6-7]</sup>。不同于其他纳米技术, 该技术制备的薄膜在具备纳米结构较高性能的同时也能实现机械的灵活性, 可直接用于电极片。如 Tang 等<sup>[8]</sup>通过该技术制备了多纳米颗粒组装而成的  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  微丝作为 LIBs 的负极材料具备优异的性能。Huang 等<sup>[9]</sup>利用该技术制备了  $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CNFs} @ \text{MoS}_2$  复合膜, 不仅具备柔软性, 还表现出超高的倍率及循环性能。

笔者设计并制备一种特殊的三层柔性  $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs} @ \text{SnS}_2$  复合纳米纤维膜。因  $\text{TiO}_2$  有较高的电位和结构稳定性, 选择  $\text{TiO}_2$  纳米片作为主体材料<sup>[10-11]</sup>。利用静电纺丝技术在  $\text{TiO}_2$  纳米片上包覆了一层碳纳米薄膜, 不仅可以改善过渡金属  $\text{TiO}_2$  的低电导率, 而且能有效地抑制  $\text{TiO}_2$  颗粒的团聚现象。利用水热法将  $\text{SnS}_2$  纳米片生长在  $\text{TiO}_2 @ \text{CNFs}$

收稿日期: 2020-03-31; 修回日期: 2020-12-08

基金项目: 广西自然科学基金项目(2017GXNSFBA198149)

作者简介: 方雪(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事材料的晶体结构解析和锂离子、钠离子电池的研究, fangxue1207@163.com; 卢锋奇(1984-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事锂离子电池电极材料和锂离子导体的合成、结构分析及电化学性能研究, lufengqi@glut.edu.cn。

基体上, Sn 与 Li<sup>+</sup>形成的 Li<sub>x</sub>Sn 能提供较高的理论容量、更多的活性位点, 利于 Li<sup>+</sup>可逆地脱嵌反应<sup>[12]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的制备流程如图 1 所示。

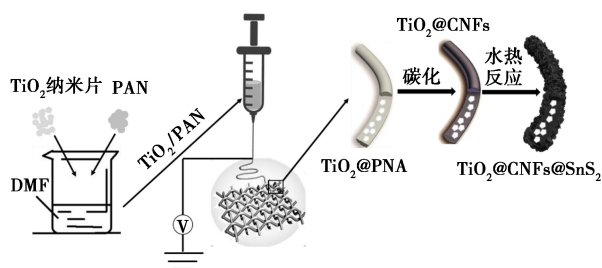


图 1 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 纤维膜的制备流程

将 0.4 g TiO<sub>2</sub> 纳米片和 17.6 mL DMF 混合搅拌 2 h, 加入 2.0 g PAN 继续搅拌 24 h 获得静电纺丝液。用注射器吸取 10 mL 纺丝液, 在电压为 20 kV、流速为 0.05 mm/min 的条件下纺丝 8 h 得到 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜。将 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜在空气中 250℃ 的温度下预氧化 2 h, 随后在 N<sub>2</sub> 气氛下以 3℃/min 升温速率升温到 500℃ 碳化 3 h, 得到黑色 TiO<sub>2</sub>@CNFs 薄膜。最后将 0.18 g SnCl<sub>4</sub> 和 0.6 g 半胱氨酸在 50 mL 反应釜内混合, 加入 30 mL 蒸馏水磁力搅拌 3 h, 将 TiO<sub>2</sub>@CNFs 片浸入溶液, 160℃ 水热反应 8 h。取出薄膜后, 用蒸馏水清洗数次, 直到没有明显的表面附着物, 干燥后得到 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub>。

### 1.2 材料的表征

利用 PANalytical X'pert 粉末衍射仪对样品进行 XRD 表征, Cu Kα 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。在室温下利用 Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪分析材料中元素的价态。热重分析 (TG) 利用 PerkinElmer STA-8000 同步热分析仪对样品进行 TG 分析, 在氧气流下以 5℃/min 的升温速率进行升温, 测定样品中各物质的含量。通过配备有能量色散光谱仪 (EDS, Oxford 30mm<sup>3</sup>) 的日立 S4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌和元素分布进行分析。

### 1.3 电化学性能表征

电化学性能的测试通过 CR2032 纽扣式电池进行。将 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 纤维膜剪成边长为 12 mm 的正方形片直接用做电极片, 锂箔用作对电极, 电解质是 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 以 1:1 的体积比溶解在

乙烯和碳酸二甲酯中。恒电流充放电过程在深圳 Neware 电池测试仪 (CT-4008-5V10Ma-164) 上进行, 电压窗口为 0.8~3.0 V。循环伏安法 (CV) 测试是在 CHI760E 电化学工作站进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

TiO<sub>2</sub> 粉末、TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜、预氧化后的 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜、碳化后的 TiO<sub>2</sub>@CNFs 薄膜和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 薄膜的结构如图 2 所示。由图 2 中可以看出, TiO<sub>2</sub> 为白色粉末, TiO<sub>2</sub>@PAN 为白色片状薄膜, 预氧化后呈棕色, 碳化后呈黑色。水热处理后的 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 表面出现焦黄色, 将其弯折 90° 以上仍然没有断裂, 说明该复合纤维膜具有一定的柔性以及机械曲折性。

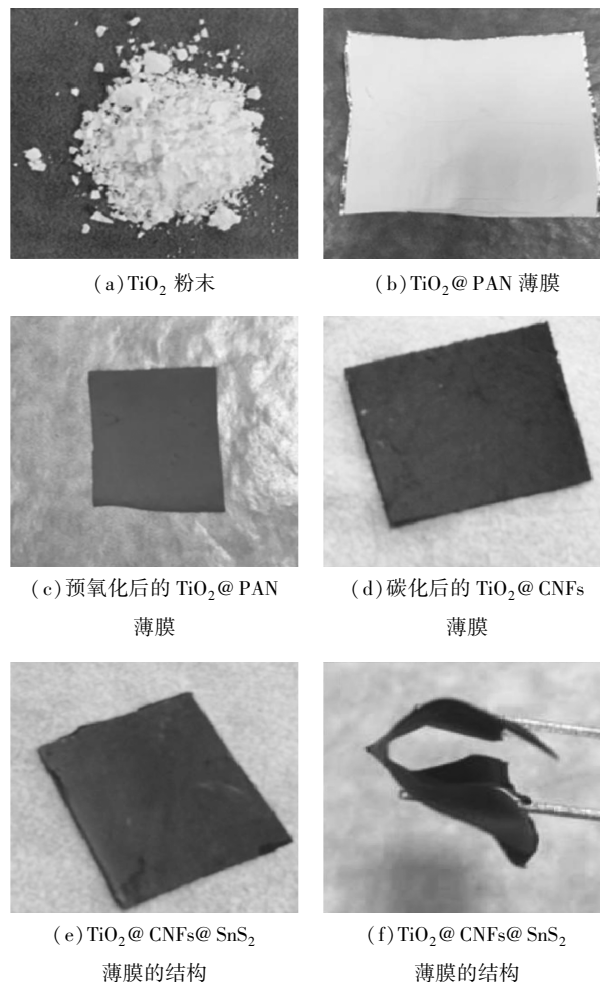
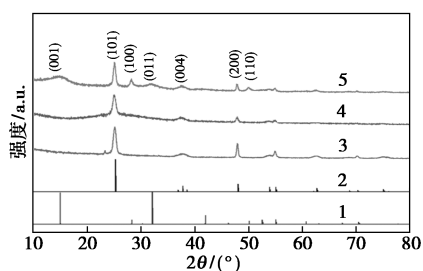


图 2 TiO<sub>2</sub> 粉末、TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜、预氧化后的 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜、碳化后的 TiO<sub>2</sub>@CNFs 薄膜和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 薄膜的结构

TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 XRD 图谱如图 3 所示。



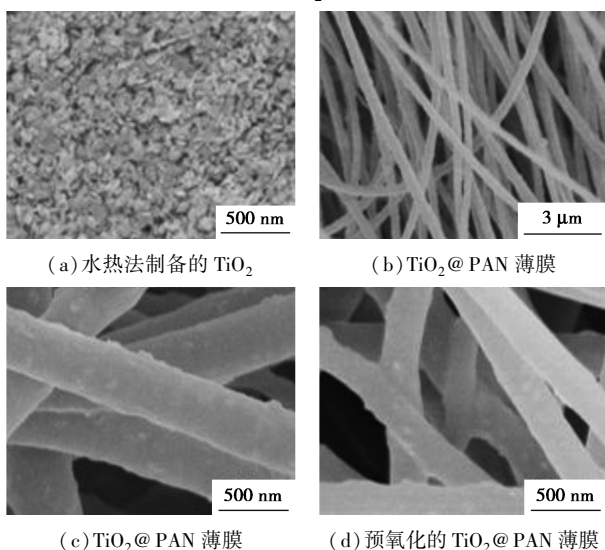
1—PDF#01-089-2028; 2—PDF#01-084-1285; 3—TiO<sub>2</sub>;  
4—TiO<sub>2</sub>@CNFs; 5—TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub>

图 3 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 XRD 谱图

从图 3 中可知, 3 个样品为锐钛矿 TiO<sub>2</sub> (PDF# 01-084-1285), 说明经过热处理和复合后 TiO<sub>2</sub> 的结构未发生变化<sup>[12]</sup>。在 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中显示出六方晶系 SnS<sub>2</sub> (PDF#01-089-2028) 的衍射峰, 说明 SnS<sub>2</sub> 附着在 TiO<sub>2</sub>@CNFs 薄膜上<sup>[13]</sup>。

### 2.2 样品形貌分析

各样品的 SEM 形貌图如图 4 所示。从图 4(a) 可知, 水热法所得 TiO<sub>2</sub> 呈现六边形片状, 尺寸约在 60 nm 且大小均匀。从图 4(b) 可知, 通过纺丝技术所得的 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜由 TiO<sub>2</sub>@PAN 纳米纤维堆积而成, 纳米纤维的直径大小在 300 nm 左右, 粗细均匀且没有团聚现象。从图 4(c) 中可知, 没有 TiO<sub>2</sub> 裸露在纤维以外, 说明 PAN 能够均匀地包覆在 TiO<sub>2</sub> 表面。从图 4(d) 和图 4(e) 可知, 预氧化处理之后纤维光滑且直径变小为 250 nm 左右; 经过碳化后, TiO<sub>2</sub>@CNFs 纤维表面变得更光滑, 且直径再次缩小到 200 nm 左右。从图 4(f) 可知, 纳米片状 SnS<sub>2</sub> 生长均匀。从图 4(g) 可知, 样品中存在 Ti、O、S、Sn、C 元素且分布均匀, 说明静电纺丝法制备的样品中各元素分布均匀, 生长的 SnS<sub>2</sub> 也分布均匀。

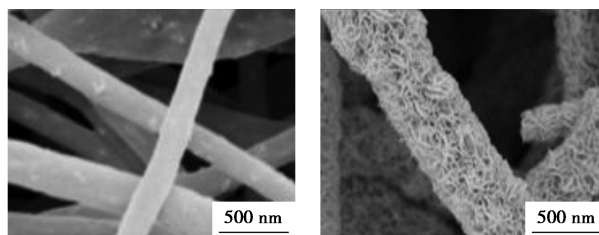


(a) 水热法制备的 TiO<sub>2</sub>

(b) TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜

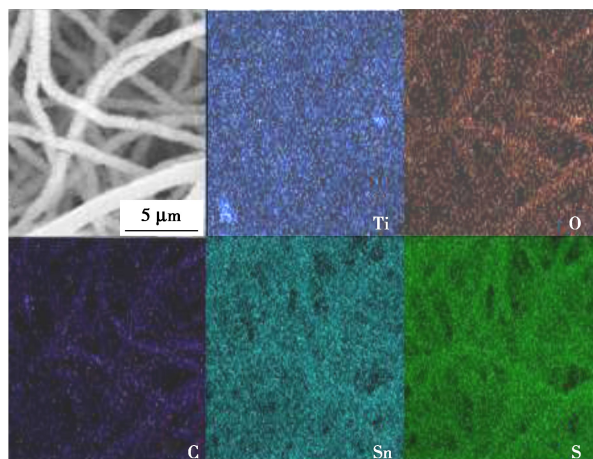
(c) TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜

(d) 预氧化的 TiO<sub>2</sub>@PAN 薄膜



(e) 碳化后的 TiO<sub>2</sub>@CNFs

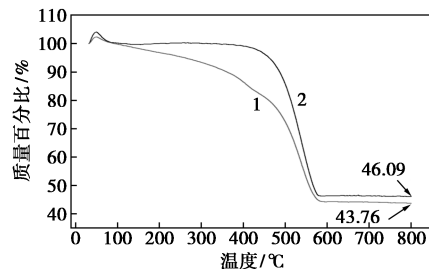
(f) 水热法后得到的 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 薄膜



(g) TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 薄膜的元素分布图

图 4 样品的 SEM 图及其元素分布

TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 热重分析图如图 5 所示。从图 5 中可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs 的质量从 450℃ 开始急剧下降, 570℃ 时趋于稳定, 通过计算可知, TiO<sub>2</sub> 质量占样品总质量的 43.76%。TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的热稳定性较好, 在 450℃ 前质量变化较小, 在 570℃ 时趋于稳定, 剩余 TiO<sub>2</sub> 和 SnS<sub>2</sub><sup>[12]</sup>。根据 2 次热重数据计算可得, TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中各组分的质量分数分别是: C 为 53.91%, TiO<sub>2</sub> 为 41.94%, SnS<sub>2</sub> 为 4.15%。



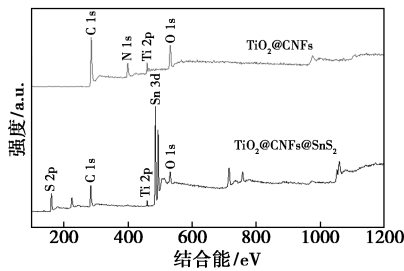
1—TiO<sub>2</sub>@CNFs; 2—TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub>

图 5 TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的热重分析图

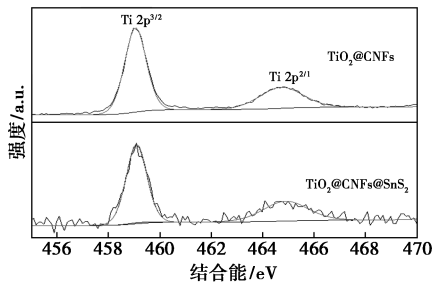
### 2.3 样品热重及元素组成分析

TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 XPS 谱图如图 6 所示。由图 6(a) 可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs 中存在

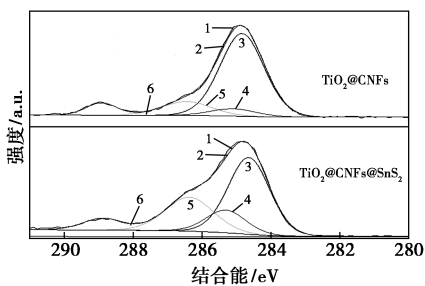
Ti、O、C、N 元素, TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中还存在 Sn 和 S 元素。由图 6(b)可知, 2 个样品中的 Ti 2p 的 XPS 谱图中 Ti 的峰位于 459.05、464.68 eV 和 459.07、464.84 eV, 分别对应于 Ti 的 2p<sup>3/2</sup> 和 2p<sup>1/2</sup> 的结合能<sup>[10-12]</sup>。由图 6(c)可知, 2 个样品的 C 1s 的 XPS 谱图中可观察到 4 种不同类型碳的结合能, 即在 284.8 eV 处属于 C=C 键和 C—C 键的峰, 285.3 eV 处的 C—N 键, 286.5 eV 处较强的 C—O 峰, 最后在 288.3 eV 的位置出现了 O=C=O 键的峰, 2 个样品中存在相同的碳信号峰<sup>[14-15]</sup>。从图 6(d)可知,



(a) TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 XPS 全谱

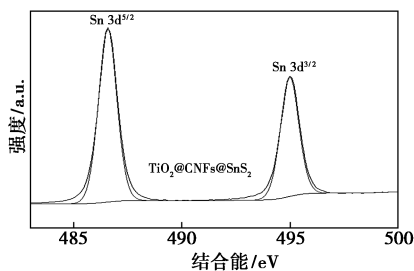


(b) TiO<sub>2</sub>@CNF 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中 Ti 2p 的 XPS 谱图

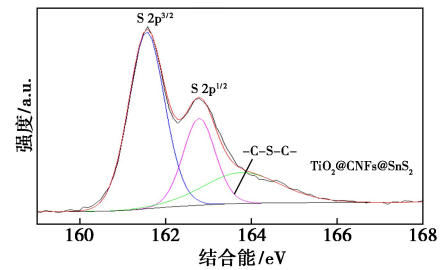


1—Raw Intensity; 2—Peak Sum; 3—C=C 和 C—C; 4—C—N;  
5—C—O; 6—O=C=O

(c) TiO<sub>2</sub>@CNF 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中 C 1s 的 XPS 谱图



(d) TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中 Sn 3d 的 XPS 谱图



(e) TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 中 S 2p 的 XPS 谱图

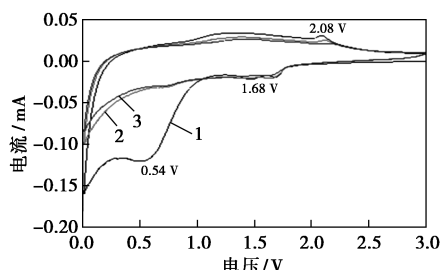
图 6 TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 XPS 谱图

486.9 eV 和 495.2 eV 处对应于 Sn 元素的 3d<sup>5/2</sup> 和 3d<sup>3/2</sup> 的结合能, 说明 Sn 以 +4 价存在<sup>[13]</sup>。从图 6(e)中可知, 161.55 eV 和 162.76 eV 为 S 元素的 2p<sup>3/2</sup> 和 2p<sup>1/2</sup> 结合能, 163.78 eV 为 C—S—C 键的结合能<sup>[16]</sup>。

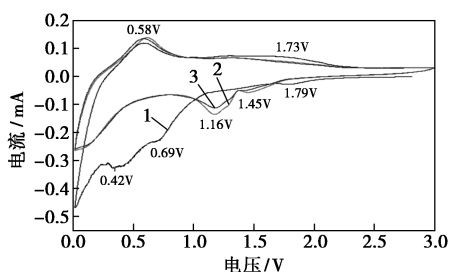
## 2.4 样品电化学性能分析

TiO<sub>2</sub>@CNFs 和 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的电化学分析结果如图 7 所示。从图 7(a)可知, 在首圈中 1.68 V 和 2.08 V 处出现一对氧化还原峰, 对应于 Li<sup>+</sup> 在 iTiO<sub>2</sub> 中的脱嵌反应。另外, 在 0.54 V 处出现的还原峰对应于 SEI 膜的生成。第 2 圈和第 3 圈循环曲线重复性较好, 说明该材料的可逆性较好<sup>[13]</sup>。从图 7(b)中可以看出, 首圈中在 1.79、0.69 V 和 0.42 V 处有 3 个明显的还原峰。1.79 V 的峰归于 TiO<sub>2</sub> 的锂化反应, 0.69 V 的还原峰对应于 SnS<sub>2</sub> 向 Sn 和 Li<sub>2</sub>S 的转化反应和形成 SEI 的过程, 而 0.42 V 的宽峰归因于 Sn 和 Li 的合金化反应。而之后这 3 个峰分别移动至 1.45、1.16 V 和 0.21 V, 说明在第 1 次扫描中发生了“激活”过程。0.58 V 的峰源自 Li<sub>x</sub>Sn 的多步脱合金反应, 1.73 V 处的峰为从 Sn 到 SnS<sub>2</sub> 的转化反应和 Li<sup>+</sup> 在 TiO<sub>2</sub> 中的脱嵌反应。在 0.5/1.16 V 和 1.73/1.45 V 处有 2 对氧化/还原峰从第 2 圈开始重叠, 表明 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 负极具有优异的稳定性和可逆性<sup>[11-12]</sup>。从图 7(c)中可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs 的充放电曲线出现在 2.1、1.7 V 和 0.6 V 左右的平台与其 CV 曲线相吻合。TiO<sub>2</sub>@CNFs 的首次放电比容量为 640.49 mA·h/g, 之后迅速衰减, 这是因为 Li<sup>+</sup> 在首次嵌入后没有完全脱出, 首次充放电效率为 57%。从图 7(d)中可以看出, 首次充放电曲线出现在 1.8、1.0 V 和 0.5 V 左右的平台与 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的 CV 曲线相对应。TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 的首次容量可达到 1127.7 mA·h/g, 因为表面的 SnS<sub>2</sub> 也参与反应, 提高了材料的理论容

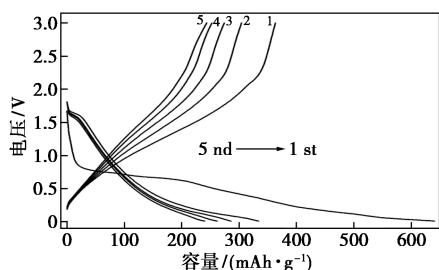
量<sup>[12]</sup>。对比 2 种材料的充放电电压容量曲线,在第 2 圈后  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  材料的容量衰减缓慢,表明该材料具备较好的可逆循环性能,而  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  在第 1 圈反应后容量快速衰减,表明经过  $\text{SnS}_2$  复合后的电极材料的循环性能得到了明显提升。



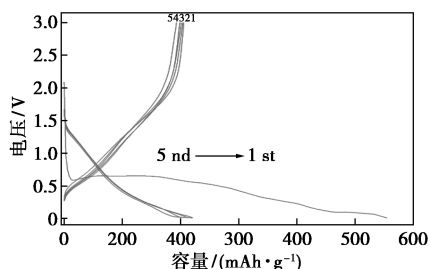
1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈  
(a)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  前 3 圈循环伏安曲线



1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈  
(b)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  前 3 圈循环伏安曲线



1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈;4—第 4 圈;5—第 5 圈  
(c)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  前 5 圈充放电电压容量曲线

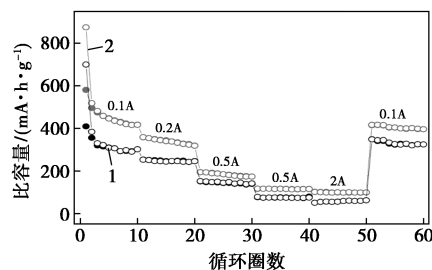


1—第 1 圈;2—第 2 圈;3—第 3 圈;4—第 4 圈;5—第 5 圈  
(d)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  前 5 圈充放电电压容量曲线

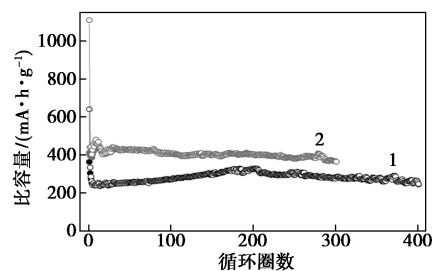
图 7  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  和 (b)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  的电化学分析结果

$\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  和  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  的倍率及循环性能图如图 8 所示。由图 8(a)中可以看出, $\text{TiO}_2@$

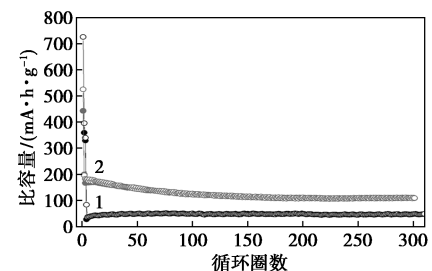
$\text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  在各电流密度下测得的平均容量分别为 489.7、338.8、183.1、115.9  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$  和 99.6  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。当电流密度从 2  $\text{A}/\text{g}$  回到 0.1  $\text{A}/\text{g}$  时,其平均容量能回到 405.6  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。而  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  电极在 0.1、0.2、0.5、1  $\text{A}/\text{g}$  和 2  $\text{A}/\text{g}$  电流密度下的平均容量分别为 353.6、246.7、146.2、75.3  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$  和 57.6  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。从 2  $\text{A}/\text{g}$  的高电流密度下回到 0.1  $\text{A}/\text{g}$  后,只能达到 332.2  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。显然,与  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  相比,其具备更优异的倍率性能。在低倍率下  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  的性能明显优于  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$ ,并且在 2  $\text{A}/\text{g}$  电流密度下  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  的平均放电比容量能达到  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  的 2 倍。通过  $\text{SnS}_2$  复合的材料具备更为优异的倍率性能,可归因于  $\text{SnS}_2$  具较高的储锂容量,少量  $\text{SnS}_2$  复合在锂的合金/去合金过程中也不会导致电极体积膨胀过大而使容量快速降低。包覆的碳可以提高  $\text{TiO}_2$  的导电率。其性能的提高是  $\text{TiO}_2$  (优良的循环性能)



(a)  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  和  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  在不同倍率下的循环性能图



(b) 在 0.2  $\text{A}/\text{g}$  电流密度下的循环性能图



(c) 在 2  $\text{A}/\text{g}$  电流密度下的循环性能图  
1— $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$ ;2— $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$

图 8  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}$  和  $\text{TiO}_2@ \text{CNFs}@ \text{SnS}_2$  的倍率及循环性能图

和 SnS<sub>2</sub>(高容量)存在的协同效应。由图 8(b)可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs 在循环 300 圈后可逆容量还能达到 250 mA·h/g 左右,从第 2 圈到 300 圈其可逆库伦效率能达到 74%,说明该材料具备优秀的循环性能,表明 TiO<sub>2</sub> 表面的碳层提升了导电性,并且阻止了 TiO<sub>2</sub> 纳米片的团聚,从而提高了循环性能。TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 在经过 300 次循环后可逆容量能够达到 360.0 mA·h/g 左右,并且库伦效率能够达到 99%。通过对比可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 电极具有更好的循环稳定性以及更高的可逆容量。说明表面 SnS<sub>2</sub> 的存在不仅提高了材料的容量,也形成了保护层维持了纳米纤维的结构完整性,使得该材料具备更好的结构稳定性,从而保证循环性能的提高。由图 8(c)可知, TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 具更为优异的倍率性能,经过 300 次循环后,可逆容量还能保持在 100 mA·h/g 以上。该材料具备高倍率性能,为高容量、高倍率柔性电极提供了方向。

### 3 结论

设计了一种柔性 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 三层复合纤维薄膜材料。采用静电纺丝的制备方法将 TiO<sub>2</sub> 纳米片包覆一层碳层,再用水热法在 TiO<sub>2</sub>@CNFs 纤维膜表面生长一层 SnS<sub>2</sub> 纳米片。这种特殊结构的纳米纤维薄膜具备柔软性和较强的机械性。该复合材料在 0.2 A/g 倍率下循环 300 次可逆容量能维持在 400 mA·h/g 左右,具备优异的倍率性能,即使在 2 A/g 高倍率密度下循环 300 次可逆容量能维持在 100 mA·h/g 以上。与表面没有复合 SnS<sub>2</sub> 纳米片的 TiO<sub>2</sub>@CNFs 相比, SnS<sub>2</sub> 纳米片可以进一步提供活性位点,缩短锂离子的扩散距离,并且保证结构的完整性,使得纳米纤维在充放电的过程中不易断裂和粉碎,因此,该纳米纤维具备出色的倍率性能。利用静电纺丝法制备的 TiO<sub>2</sub>@CNFs@SnS<sub>2</sub> 复合纳米纤维膜具备柔性、韧性、机械弯曲性以及优异的电化学性能,为进一步发展柔性电池提供了潜在的发展方向。

### 参考文献

- [1] Liu J, Guan C, Zhou C, *et al.* A flexible quasi-solid-state nickel-zinc battery with high energy and power densities based on 3D electrode design[J]. *Adv Mater*, 2016, 28:8732-8739.
- [2] Zhu X, Zhang F, Zhang L, *et al.* A highly stretchable cross-linked polyacrylamide hydrogel as an effective binder for silicon and sulfur electrodes toward durable lithium-ion storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28:1705015.
- [3] Liu W, Song M S, Kong B, *et al.* Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives [J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1-34.
- [4] Liu Q C, Liu T, Liu D P, *et al.* A Flexible and wearable lithium-oxygen battery with record energy density achieved by the interlaced architecture inspired by bamboo slips [J]. *Adv Mater*, 2016, 28: 8413-8418.
- [5] Park M, Cha H, Lee Y, *et al.* Postpatterned electrodes for flexible node-type lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2017, 29:1605773.
- [6] Yan L, Lan H, Yu H, *et al.* Electrospun WNb<sub>12</sub>O<sub>33</sub> nanowires: Superior lithium storage capability and their working mechanism [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5:8972-8980.
- [7] Yan L, Cheng X, Yu H, *et al.* Ultrathin W<sub>9</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>47</sub> nanofibers modified with thermal NH<sub>3</sub> for superior electrochemical energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14:159-168.
- [8] Tang K, Mu X, van Aken P A, *et al.* "Nano-pearl-string" TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as anodes for rechargeable lithium batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3:49-53.
- [9] Huang X, Cai X, Xu D, *et al.* Hierarchical Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CNF fabric decorated with MoS<sub>2</sub> nanosheets as a robust anode for flexible lithium-ion batteries exhibiting ultrahigh areal capacity [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6:16890-16899.
- [10] Lu F, Chen Q, Geng S, *et al.* Innovative lithium storage enhancement in cation-deficient anatase via layered oxide hydrothermal transformation [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6:24232-24244.
- [11] Lu F, Chen Q, Wang Y, *et al.* Flexible additive-free CC@TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>@SnS<sub>2</sub> nanocomposites with excellent stability and superior rate capability for lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2016, 6:24366-24372.
- [12] Wu L, Zheng J, Wang L, *et al.* PPy-encapsulated SnS<sub>2</sub> nanosheets stabilized by Defects on a TiO<sub>2</sub> support as a durable anode material for lithium-ion batteries [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58: 811-815.
- [13] Chen Q, Lu F, Xia Y, *et al.* Interlayer expansion of few-layered Mo-doped SnS<sub>2</sub> nanosheets grown on carbon cloth with excellent lithium storage performance for lithium ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5:4075-4083.
- [14] Piper D M, Yersak T A, Son S B, *et al.* Conformal coatings of cyclized-PAN for mechanically resilient Si nano-composite anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3:697-702.
- [15] Permatasari F A, Aimon A H, Iskandar F, *et al.* Role of C—N configurations in the photoluminescence of graphene quantum dots synthesized by a hydrothermal route [J]. *Sci Rep*, 2016, 6:21042.
- [16] Hu S, Chen W, Zhou J, *et al.* Preparation of carbon coated MoS<sub>2</sub> flower-like nanostructure with self-assembled nanosheets as high-performance lithium-ion battery anodes [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2:7862. ■