

二茂铁基阳离子表面活性剂改性碳纳米管-硫复合材料对锂硫电池性能的影响

曹翔宇^{1,2}, 申羽佳¹, 崔展翔¹, 张敏刚^{2,3}, 张秀玲¹, 郭婷婷¹, 闫娟枝^{1*}

(1.太原学院材料与化学工程系, 山西 太原 030032;
2.太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;
3.山西电子科技学院(筹), 山西 临汾 041000)

摘要:以 *N,N*-二甲基二茂铁甲胺与溴代十二烷合成阳离子表面活性剂(甲基二茂铁)十二烷基二甲基溴化铵(FC-DBAB)。用 FC-DBAB 和十二烷基三甲基溴化铵分别对碳纳米管/硫复合颗粒进行表面改性。利用接触角仪和 Zeta 电位仪对改性和未改性产品的表面性质进行分析;以改性材料为正极制备组装锂硫电池,并进行电化学性能测试。结果表明,表面改性使碳纳米管/硫复合颗粒表面电负性增大,含有二茂铁基团的表面活性剂改性效果更为显著;改性后的锂硫电池在高倍率下充放电性能更好,二茂铁基团还起到吸附多硫化物、抑制穿梭效应的作用。FC-DBAB-CNTs@S 电池在 1 C 下充放电循环 300 圈,单圈衰减率为 0.1%,比 DTAB-CNTs@S 电池下降 30%。

关键词:阳离子表面活性剂;锂硫电池;表面改性;穿梭效应

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0171-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.032

Influence of ferrocene-based cationic surfactant modified carbon nanotube-sulfur composites on properties of lithium sulfur batteries

CAO Xiang-yu^{1,2}, SHEN Yu-jia¹, CUI Zhan-xiang¹, ZHANG Min-gang^{2,3},
ZHANG Xiu-ling¹, GUO Ting-ting¹, YAN Juan-zhi^{1*}

(1.Department of Materials and Chemical Engineering, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China; 3.Shanxi University of Electronic Science and Technology, Linfen 041000, China)

Abstract: 1-Bromoeicosane and (dimethylaminomethyl) ferrocene are synthesized to (ferrocenylmethyl) dodecyldimethylammonium bromide (FC-DBAB), a cationic surfactant. And carbon nanotubes/sulfur composite particles are modified on their surface with FC-DBAB and dodecyl trimethyl ammonium bromide, respectively. The surface properties of modified and unmodified products are analyzed by means of contact angle meter and Zeta potentiometer. The electrochemical properties of lithium sulfur batteries prepared with modified products as cathode are tested through electrochemical impedance test (EIS), cyclic voltampere test (CV), and charge and discharge performance test. It is found that the surface electronegativity of carbon nanotube/sulfur composite particles increases after surface modification, and the modification effect by surfactant-containing ferrocene group is more significant. The charge-discharge performance of modified lithium-sulfur battery is better than the unmodified one at a high current rate. Ferrocene group also plays the roles of absorbing polysulfide and inhibiting the shuttle effect. the FC-DBAB-CNTs@S battery delivers a capacity decay rate of 0.1% after 300 cycles of charges and discharges at 1 C, which is about 30% lower than DTAB-CNTs@S battery.

Key words: cationic surfactant; lithium sulfur battery; surface modification; shuttle effect

随着社会和科技发展,人们对移动电子产品和电动汽车等储能设备的要求越来越高,能源储存与利用已引起广泛关注。尽管目前锂离子电池已经广泛应用并占领市场,然而在实际使用中仍然面临能量密度低的挑战^[1-2]。锂硫电池具有高的理论能量(2 600 Wh/kg)和容量密度(1 675 mAh/g),被认

为是最具潜力的新一代二次电池产品之一^[3-5]。但是锂硫电池同样存在一些问题阻碍了其商业化应用,如硫导电性差,中间产物多硫化物易溶于电解液,穿梭到负极导致活性物质利用率低、循环寿命低,电极反应过程中发生体积膨胀使正极材料结构坍塌破坏等。针对以上问题,国内外研究者进行了

收稿日期:2022-08-09;修回日期:2023-05-06

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2022L576);大学生创新创业训练项目(20221347)

作者简介:曹翔宇(1985-),男,博士,副教授,主要从事新能源材料研究,caoxiangyu@tyu.edu.cn;闫娟枝(1973-),女,博士,教授,主要从事材料结构性能研究,通讯联系人,yanjuan_zhi@tyu.edu.cn。

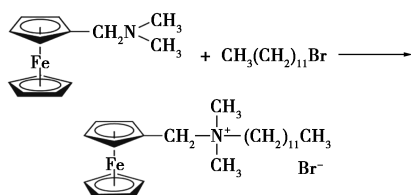
大量工作,尤以围绕硫的高效利用开展的正极材料研究最为广泛,研究主要集中在制备掺杂功能性物质的导电复合碳材料(碳纳米管、石墨烯、超导碳黑等),其中功能性物质能够起到抑制多硫化物穿梭效应、氧化还原反应催化效应(如金属氧化物、合金、金属硫化物等)^[6-10],以提升锂硫电池性能。二茂铁作为典型的金属有机配合物,其活跃的茂环结构与多硫化物相互作用明显,可以有效抑制多硫化物穿梭效应,有效抑制容量衰减^[11-14]。

相对正极材料与结构的研究,关于锂硫电池在高电流密度下充放电性能受到硫化学反应速率限制问题的研究相对较少,主要集中在正极材料掺杂具有电催化作用的物质方面。实际上,在液态电解质条件下,由于锂硫电池的正极反应需要在正极与电解液形成的固液界面进行,因此固液界面的电荷现象应受到关注。虽然通常锂硫电池正极与电解液极性均很小,不存在润湿等问题,但恰恰因此造成了界面附近电荷浓度偏低的情况^[15]。为了研究这一界面电化学现象,笔者以 *N,N*-二甲基二茂铁甲胺与溴代十二烷合成了阳离子表面活性剂(甲基二茂铁)十二烷基二甲基溴化铵(FC-DBAB)^[16]。选取同系的十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)作为对比,分别对碳纳米管/硫(CNTs@S)复合颗粒进行表面改性。将改性和未改性产品分别作为正极,组装 2032 扣式锂硫电池,考察了不同表面活性剂改性对 CNTs@S 正极电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 (甲基二茂铁)十二烷基二甲基溴化铵的合成

将等摩尔的溴代十二烷和 *N,N*-二甲基二茂铁甲胺混合于水溶液中,在氮气气氛保护下,60℃ 磁力搅拌反应 60 min,反应结束后,用丙酮重结晶 3 次,常温真空干燥 12 h,得到淡黄色晶体产品。合成(甲基二茂铁)十二烷基二甲基溴化铵化学反应如下:



1.2 CNTs@S 复合材料的制备

分别称取 CNTs 和 S(质量比为 3:7)于玛瑙研钵中研磨 15 min,将混合物放入聚四氟乙烯内胆,

155℃ 下熔融扩散 12 h,制备得到 CNTs@S 复合材料。

1.3 CNTs@S 复合材料表面改性

分别配置 30 mL 浓度为 0.3 mmol/L 的 DTAB 和 FC-DBAB 水溶液,溶液用均质机在 5 000 r/min 下分散 20 min。然后将 100 mg CNT@S 颗粒分别加入其中,超声波分散 1 h,静置 24 h。之后将上层未被湿润的颗粒移除,悬浮液分别过滤和洗涤,滤饼于 60℃ 真空干燥 12 h,收集相应改性产品。改性前后的复合材料分别被标记为 CNTs@S、DTAB-CNTs@S、Fc-DBAB-CNTs@S。

1.4 表征测试

利用日立制作所 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)对材料的表面形貌进行表征;利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对合成的表面活性剂进行表征;利用表面 zeta 电位仪(NanoBrook 90 Pluszeta 型)检测表面改性效果;利用表面接触角测试仪(OCA40Micro 型)对改性颗粒的润湿性进行检测。

1.5 电池组装及电化学测试

将活性物质(CNTs/S、CTAB-CNTs/S、Fc-CNTs/S)、科琴黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比称量后倒入玛瑙研钵中研磨 45 min,加入适量 *N,N*-二甲基甲酰胺(NMP)形成均匀的泥浆,用自动涂布机涂在铝箔上,放入真空干燥箱 60℃ 干燥 12 h。干燥后在电动对辊机上压实,用切片器切成直径为 12 mm 的电极片。将切好的电极片在 55℃ 干燥 6 h 后,按照正极壳、垫片、正极片、隔膜、电解液、锂片、垫片、弹片和负极壳的顺序组装为 CR2032 扣式电池。其中,隔膜为聚丙烯(PP),电解液为 1.0% LiNO₃ 的 LiTFSI+DOL/DME。在恒温箱中采用武汉蓝电 LAND 测试仪进行恒流充放电测试,测试的电压范围为 1.7~2.8 V,根据锂硫电池的特性,电池采用先放电后充电的方式进行测试。用上海辰华 CHI660E 型电化学工作站对电池进行循环伏安(CV)和电化学阻抗(EIS)测试。CV 测试的电压范围为 1.7~2.8 V,扫描速率为 0.1 mV/s;EIS 测试的电压范围为 1.7~2.8 V,信号震幅 5 mV,设定扰动频率范围 0.01~100 000 Hz。

2 结果与讨论

2.1 FC-DBAB 合成

2.1.1 红外光谱分析

二茂铁(FC)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)以及 FC-DBAB 的红外光谱图如图 1 所示。

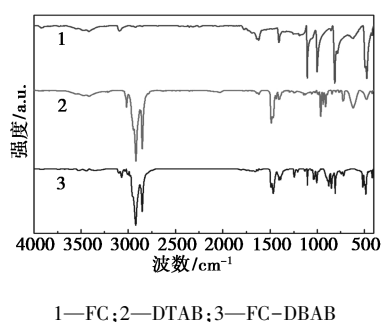


图1 合成产品的红外光谱图

由图1可见,FC在 1402 、 1100 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 处为茂环C—C伸缩振动峰, 490 cm^{-1} 处为Fe—C振动峰;DTAB在 2916 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} 处为C—H伸缩振动峰, 1480 cm^{-1} 处为C—H的弯曲振动峰, 1000 cm^{-1} 处为N—H伸缩振动峰。在FC-DBAB的红外光谱中,以上特征峰均有体现且几乎没有偏移,可初步证实合成物质为FC-DBAB。

2.1.2 质谱分析

FC-TBAB的质谱图如图2所示。

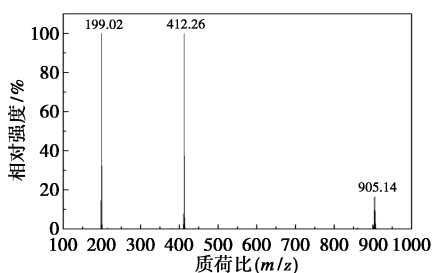


图2 合成物质的质谱图

从图2中可以看出,质荷比412处为FC-DBAB的分子离子峰,质荷比199处为碎片峰(1-甲基二茂铁),而905处为 $2M+H$ 的离子加和峰。进一步证实合成物质为纯FC-TBAB。

2.2 改性产品的表征

2.2.1 CNTs@S形貌

熔融法制备的CNTs与S复合颗粒的扫描电镜图如图3所示。

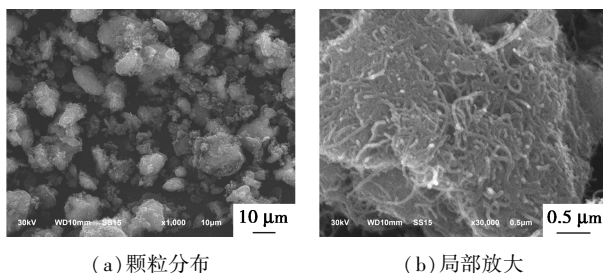


图3 CNTs@S的扫描电镜图

由图3可知,经过熔融状态混合,再次凝固的单

质硫结晶成为固体,CNTs无序缠绕其中,形成粒径约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的复合颗粒。颗粒表面既存在S,也存在CNTs,因此其表面性质也由两者共同作用决定。

2.2.2 接触角测试

由于CNTs@S颗粒无法直接制备成密实的平面,为了考察DTAB与FC-DBAB对CNTs@S表面改性效果,选用表面涂敷石墨层的密实平整的涂炭铝箔作为空白样品,通过浸渍法分别用相同浓度的DTAB与FC-DBAB水溶液改性涂炭铝箔,之后进行水接触角测试,结果如图4所示。由图4可知,未改性的石墨层-水接触角为 102.3° ,说明石墨层不能被水润湿;而DTAB与FC-DBAB改性后的石墨层-水接触角分别为 51.5° 和 43.7° ,说明经过表面活性剂改性,石墨层表面部分被水润湿。虽然不能直接验证CNTs@S经过表面活性剂改性后的表面情况,但因为涂炭铝箔的石墨层与CNTs@S的表面均为非极性的疏水表面,所以通过实验可以定性确定经DTAB与FC-DBAB改性后,CNTs@S原来的非极性表面趋向于极性表面,且FC-DBAB的改性效果在同条件下更加显著。

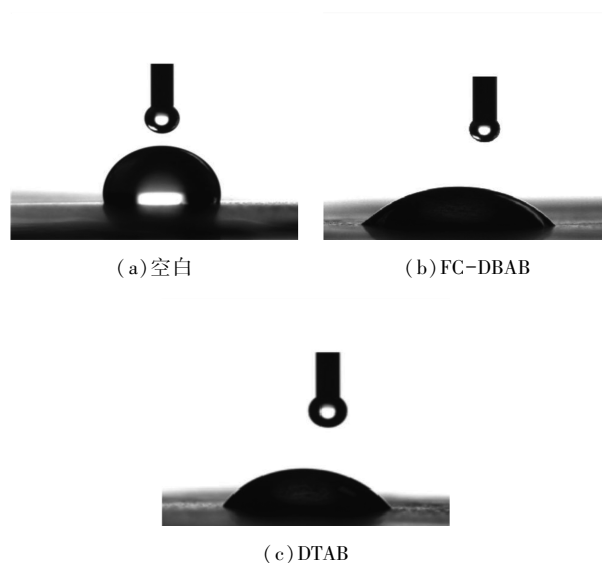


图4 表面活性剂改性涂炭铝箔与水接触角测试图

2.2.3 zeta 电位分析

为进一步验证表面活性剂对CNTs@S的改性效果,对CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S颗粒分别进行Zeta电位测试,结果如表1所示。由表1可知,改性CNTs@S的电位由改性前的正电性变为负电性,且FC-DBAB-CNTs@S的负电性更强,说明FC-DBAB-CNTs@S的表面极性更大。这是因为接枝二茂铁使季铵盐的极性变得更大

所致。另外,Zeta 电位与水接触角的测试结果相互印证,进一步证实改性后 CNTs@S 颗粒表面的表面活性剂分子定向排列且亲水基朝外,导致 CNTs@S 颗粒表面极性增大。

表 1 改性前后 CNTs@S 颗粒表面 Zeta 电位测试结果

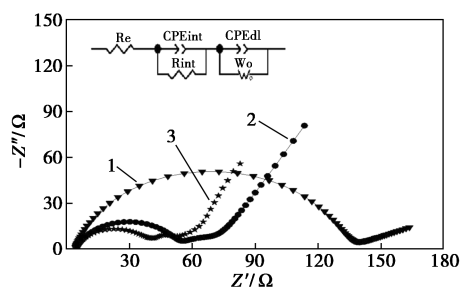
改性颗粒	CNTs@S	FC-DBAB-CNTs@S	DTAB-CNTs@S
Zeta 电位/mV	1.004	-26.201	-13.689

2.3 锂硫电池电化学性能

将 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 颗粒分别组装成 2032 扣式电池并比较相应的锂硫电池电化学性能。

2.3.1 阻抗(EIS)测试

CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 分别作为正极的锂硫电池的阻抗测试曲线如图 5 所示。由图 5 可知,经阳离子表面活性剂改性后的 CNTs@S 正极材料所组装的锂硫电池阻抗均出现明显减小,同时曲线上出现了第 2 个半圆。这是由于改性产品表面的阳离子表面活性剂定向排列,亲水基团朝外排列,相当于在电池正极与电解液的界面上形成了一个比原来更强的双电层电容。双电层电容导致界面处的电荷转移阻抗减小,表面活性剂吸附导致产生新的接触电阻(第 2 个半圆)。值得注意的是,FC-DBAB-CNTs@S 获得了比 DTAB-CNTs@S 更低的阻抗结果,说明二茂铁的加入使 FC-DBAB 比 DTAB 具有更好的电子活性,同时结合 Zeta 电位数据可知,FC-DBAB-CNTs@S 电负性更强,因而形成了更强的双电层结构^[18-19]。



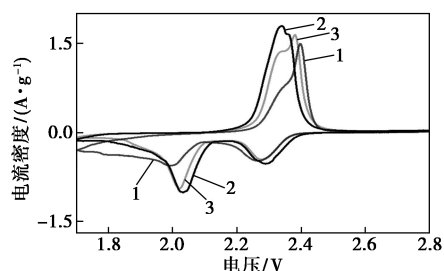
1—CNTs@S;2—FC-DBAB-CNTs@S;3—DTAB-CNTs@S

图 5 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 所制纽扣电池的阻抗测试曲线

2.3.2 循环伏安曲线

CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 分别作为正极的锂硫电池的循环伏安曲线如图 6 所示。由图 6 可知,改性后的 CNTs@S 极化减弱,氧化还原反应动力学更好,其中 FC-DBAB-CNTs@S

具有最大的峰面积,预示其具有更好的充放电性能。

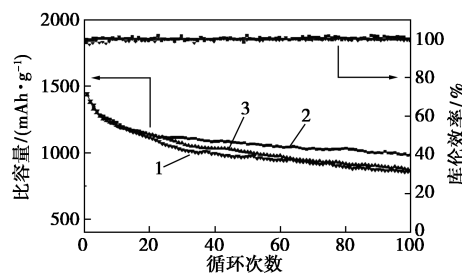


1—CNTs@S;2—FC-DBAB-CNTs@S;3—DTAB-CNTs@S

图 6 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 正极的锂硫电池循环伏安曲线

2.3.3 电池性能测试

CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 分别作为正极的锂硫电池在 0.1 C 下充放电循环曲线如图 7 所示。



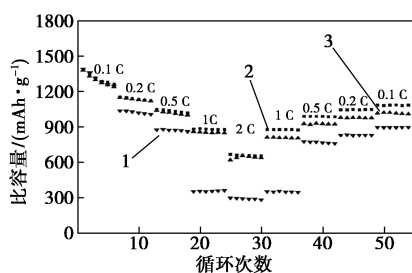
1—CNTs@S;2—FC-DBAB-CNTs@S;3—DTAB-CNTs@S

图 7 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 正极的锂硫电池在 0.1 C 下充放电循环

由图 7 可知,在低电流密度下,CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 纽扣电池充放电性能几乎相同,而 FC-DBAB-CNTs@S 在初始比容量与前两者相近的情况下(1 434 mAh/g),100 次充放电循环后比容量为 987 mAh/g,循环保持率较好,循环衰减率为 0.3%,显著低于 CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S (0.39%、0.4%),说明吸附在 CNTs@S 表面的二茂铁官能团起到了吸附多硫化物、抑制穿梭效应的作用。

将纽扣电池按照 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C 电流密度顺序先递增再递减,各循环 6 次。CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S 和 DTAB-CNTs@S 分别作为正极的锂硫电池的倍率性能曲线如图 8 所示。

由图 8 可知,改性后的 CNTs@S 电池具有比改性前更好的倍率性能,说明在大电流密度下,当正极材料表面氧化还原反应动力学不足时,由表面活性

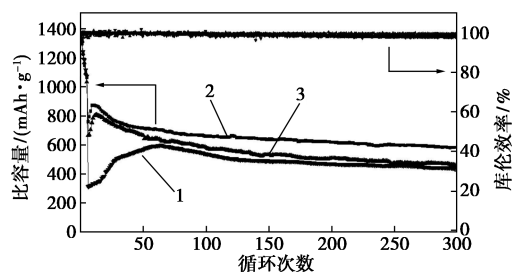


1—CNTs@S;2—FC-DBAB-CNTs@S;3—DTAB-CNTs@S

图8 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S正极的锂硫电池倍率性能

剂定向吸附产生的双电层能够提供更大的电荷浓度,从而改善反应动力学,在大电流密度下体现出更好的性能。另外,FC-DBAB-CNTs@S锂硫电池在2C电流密度下工作后,逐渐降低电流密度时,体现出比DTAB-CNTs@S锂硫电池更佳的容量恢复,说明在DTAB上接枝二茂铁基团起到了改善导电性以及抑制循环衰减的作用,从而能够获得比DTAB-CNTs@S电池更佳的倍率性能。

CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S分别作为正极的锂硫电池在1C电流密度下充放电循环曲线如图9所示。



1—CNTs@S;2—FC-DBAB-CNTs@S;3—DTAB-CNTs@S

图9 CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S正极的锂硫电池在1C下的充放电循环

由图9可知,未改性的CNTs@S锂硫电池在大电流密度下放电至第1平台(2.1~2.3V)结束时,由于其正极表面阻抗大,氧化还原反应动力学不足,随着多硫化物浓度的升高,电解液黏度增大,导致其放电电压急速下降,第2放电平台未开始便转入充电状态。虽然前期已经在0.1C电流密度下活化5次,此现象仍持续至循环第40圈前后才逐渐改善。而改性后的FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S电池情况改善明显,在循环至第5圈前后即恢复正常。进一步证实通过表面活性剂改性,CNTs@S电池的反应动力学得到改善。

FC-DBAB-CNTs@S电池在第7次循环得到最高放电比容量为875mAh/g,300圈循环后比容量为581mAh/g,每圈循环衰减率为0.1%。对比于DTAB-CNTs@S电池第6次循环得到最高放电比容量786mAh/g,300圈循环后比容量为458mAh/g,每圈循环衰减率为0.1%,FC-DBAB-CNTs@S电池同样表现出与0.1C下循环时类似的循环容量保持性能,进一步证实二茂铁基团吸附多硫化物、抑制穿梭效应的作用。从0.1C和1C电流密度下FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S电池的每圈循环衰减率对比可以近似得到FC-DBAB-CNTs@S电池中二茂铁基团的接入使DTAB-CNTs@S电池的衰减率数据提高近1/3。

3 结论

对以CNTs@S、FC-DBAB-CNTs@S和DTAB-CNTs@S为正极的锂硫电池电化学性能研究结果显示,通过阳离子表面活性剂对碳纳米管/硫复合正极颗粒进行表面改性,可以改善CNTs@S锂硫电池正极-电解液界面反应动力学,提高电池在高倍率下充放电性能;另一方面,接枝有二茂铁基团的阳离子表面活性剂FC-DBAB-CNTs在提升改性正极FC-DBAB-CNTs@S的锂硫电池高倍率充放电性能的基础上,二茂铁基团还起到一定程度的吸附多硫化物、抑制穿梭效应作用。FC-DBAB-CNTs@S电池循环衰减率比DTAB-CNTs@S电池下降30%左右。

参考文献

- [1] Hong X D, Wang R, Liu Y, *et al.* Recent advances in chemical adsorption and catalytic conversion materials for Li-S batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 42: 144-168.
- [2] Zhang C J, He Y P, Wang Y Q, *et al.* CoFe₂O₄ nanoparticles loaded N-doped carbon nanofibers networks as electrocatalyst for enhancing redox kinetics in Li-S batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 560 (15): 149908.
- [3] Zhuang Y, Ma J L, Chen J Z, *et al.* Fabrication and electrochemical applications of the Co-embedded N&P-codoped hierarchical porous carbon host from yeast for Li-S batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 148936.
- [4] Ma Y, Wang Lei, Li Z, *et al.* Research progress in hollow nanocomposite materials for lithium-sulfur batteries cathodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922: 166276.
- [5] Chen H, Wu Z Z, Zheng M T, *et al.* Catalytic materials for lithium-sulfur batteries: Mechanisms, design strategies and future perspective [J]. *Materials Today*, 2022, 52: 364-387.

(下转第181页)

参考文献

- [1] 程家丽,魏世强,黄启飞.垃圾渗滤液中氨氮脱除技术研究进展[J].环境科学与管理,2006,31(4):125-128.
- [2] 罗圣熙,杨春平,龙智勇,等.离子交换树脂对高浓度氨氮废水的吸附研究[J].环境科学学报,2015,(8):2457-2463.
- [3] 苏丽娜.物化法在治理环境中高氨氮废水的应用探讨[J].山西化工,2016,(4):15-16.
- [4] Lei C S, Ma J F, Li D L, *et al.* Composite denitrification reagent for high concentration ammonia removal by air stripping[J]. Science Bulletin, 2010, 55(24): 2657-2661.
- [5] 唐娜,曹莎,熊清华.溴水的膜吸收性能研究[J].膜科学与技术,2012,(1):79-85.
- [6] Bi Q, Chen C, Wei Z, *et al.* Membrane absorption method for the removal of ammonia nitrogen in oil shale destructive distillation wastewater[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2015, 25(3): 29-31.
- [7] Liu H Y, Shi-Jun H E, Yang C P, *et al.* Removal of cyanide and ammonia nitrogen from acrylonitrile wastewater by membrane absorption process[J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(15): 86-88.
- [8] 陈卫文.膜吸收技术用于处理高氨氮废水的研究[J].膜科学与技术,2016,36(5):95-100.
- [9] 李金忠,杨虎君,苏克钢,等.膜吸收法去除废水氨氮的试验研究[J].广东化工,2021,48(17):66-68+57.
- [10] 郭鹏.不同填埋期垃圾渗滤液生化-物化组合处理技术研究[D].济南:山东大学,2009:84.
- [11] Wu L N, Tu N N, Cheng J K, *et al.* Research of the characteristics and treatment technology of landfill leachate [J]. Science Technology and Engineering, 2014, 31(14): 136-143.
- [12] 刘疆鹰,徐迪民,赵由才,等.大型垃圾填埋场渗滤水氨氮衰减规律[J].环境科学学报,2001,(3):323-327.
- [13] 郭智,邱明建,徐伟,等.膜吸收法去除垃圾渗滤液中氨氮的技术进展[J].现代化工,2018,38(4):46-49.
- [14] Xu Z H, Lei L, Shen Z S. Treatment of praziquantel wastewater using the integrated process of coagulation and gas membrane absorption[J]. Water Research, 2005, 39(10): 2189-2195.
- [15] Rathore N S, Sonawane J V, Gupta S K, *et al.* Separation of uranium and plutonium from aqueous acidic wastes using a hollow fiber supported liquid membrane [J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(6): 1295-1319.
- [16] 李建峰,于水利,姚加兴.膜吸收法分离回收废水中氨氮的研究[J].中国给水排水,2017,33(5):80-84.
- [17] 侯惠惠.膜吸收法处理高浓度氨氮废水研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
- [18] Tan X Y, Tan S P, Teo W K, *et al.* Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 271(1-2): 59-68.
- [19] 王冠平,方喜玲,施汉昌,等.膜吸收法处理高氨氮废水的研究[J].环境工程学报,2002,3(7):56-60.
- [20] 于伯杉,仇琦.气态膜的传质系数与温度的关系[J].水处理技术,1988,(5):30-35.
- [21] 高涛,胡兆吉.高氨氮含量废水组合吹脱处理工艺实验研究[J].水处理技术,2022,48(2):44-48. ■
- [6] Deng N P, Liu Y, Li Q X, *et al.* Functional mechanism analysis and customized structure design of interlayers for high performance Li-S battery [J]. Energy Storage Materials, 2019, 23(23): 314-349.
- [7] Jeoun Y, Kim M S, Lee S H, *et al.* Lean-electrolyte lithium-sulfur batteries: Recent advances in the design of cell components [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138209.
- [8] Xiang Y Y, Wang Z, Qiu W J, *et al.* Interfacing soluble polysulfides with a SnO₂ functionalized separator: An efficient approach for improving performance of Li-S battery [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 563: 380-387.
- [9] Wang Y, Deng Z, Huang J Y, *et al.* 2D Zr-Fc metal-organic frameworks with highly efficient anchoring and catalytic conversion ability towards polysulfides for advanced Li-S battery [J]. Energy Storage Materials, 2021, 36: 466-477.
- [10] Wang Y, Huang J Y, Lu J G, *et al.* Fabricating ultrathin ZrB₂/Graphene oxide/carboxymethocel layer onto cathode as effective polysulfide shuttling barrier for Li-S battery [J]. Electrochimica Acta, 2019, 321: 134694.
- [11] 李英杰,田森林,宁平.二茂铁表面活性剂的电化学行为[J].化学研究,2010,21(1):59-63.
- [12] Bacem Z, Anne-Marie H, Azzedine B, *et al.* Charge transfer and band gap opening of a ferrocene/graphene heterostructure [J]. Carbon, 2019, 153: 557-564.
- [13] Karthick N A, Thangappan R, Arivanandhan M, *et al.* A facile synthesis of ferrocene functionalized graphene oxide nanocomposite for electrochemical sensing of lead [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28: 1021-1028.
- [14] 邓磊,徐赛男,吴锋,等.金属有机骨架材料在锂硫电池正极中的应用[J].中国材料进展,2020,39(7):9-11.
- [15] Cao X Y, Zhang M G, Zhu F S, *et al.* Surfactant modified CNTs@S as cathode materials for high rate performance lithium sulfur batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 911: 165101.
- [16] Sammy S D, Van N T, Craig A R, *et al.* Redox-dependent surface tension and surface phase transitions of a ferrocenyl surfactant: Equilibrium and dynamic analyses with fluorescence images [J]. Langmuir, 2003, 19: 8292-8301.
- [17] Song M K, Zhang Y, Elton J C, *et al.* Long-life, high-rate lithium/sulfur cell: A multifaceted approach to enhancing cell performance [J]. Nano Letter, 2013, 13(12): 5891-5899.
- [18] 张宝宏,张光绪,殷金玲,等.表面活性剂对双电层电容器性能的影响[J].电源技术,2007,31(6):484-487.
- [19] Zhi W S, Jakob K, Colin F D, *et al.* Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [20] Mi Y Y, Liu W, Yang K R, *et al.* Ferrocene-promoted long-cycle lithium-sulfur batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(47): 14818-14822. ■

(上接第175页)