

静电纺丝制备PAN/PI复合纳米纤维隔膜及其在锂硫电池中的应用研究

徐 帆, 王 珂

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2025年3月24日; 录用日期: 2025年4月30日; 发布日期: 2025年5月9日

摘 要

与商用聚烯烃类膜相比, 静电纺丝聚丙烯腈(PAN)膜有更高的孔隙率、电解质吸收率、热稳定性和离子电导率。然而较差的机械性能和阻硫能力限制了静电纺丝PAN膜在锂硫电池中的实际应用。本研究通过静电纺丝制备了PAN/聚酰亚胺(PI)复合纳米纤维隔膜, 以改善其机械性能和电化学性能。结果表明, 复合膜具有优异的热稳定性, 并且表现出比纯PAN膜更好的机械性能(拉伸强度提高了1.8倍), 同时还能有效抑制多硫化物的穿梭。PI的加入可以明显提高孔隙率和电解质吸收率。此外, 复合膜具有高离子电导率($1.31 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)、宽电化学窗口(4.7 V)和优异的循环性能。在0.1 C下循环100圈后, 它仍能保持594.38 mAh/g的放电比容量。静电纺丝PAN/PI膜可能成为锂硫电池隔膜有潜力的候选者。

关键词

静电纺丝, 纳米纤维隔膜, 锂硫电池

Preparation of PAN/PI Composite Nanofiber Separator by Electrospinning and Its Application in Lithium-Sulfur Batteries

Fan Xu, Ke Wang

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 24th, 2025; accepted: Apr. 30th, 2025; published: May 9th, 2025

文章引用: 徐帆, 王珂. 静电纺丝制备 PAN/PI 复合纳米纤维隔膜及其在锂硫电池中的应用研究[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 152-163. DOI: 10.12677/japc.2025.142014

Abstract

Electrospinning polyacrylonitrile (PAN) separators have higher porosity, electrolyte uptake, thermal stability, and ionic conductivity than commercial polyolefin-based separators. However, the poor mechanical properties and sulfur-blocking ability limit the practical application of electrospinning PAN separators in lithium-sulfur batteries. In this study, PAN/polyimide (PI) composite nanofiber separators were prepared by electrospinning to improve their mechanical and electrochemical properties. The results show that the composite separator has excellent thermal stability and exhibits better mechanical properties than the pure PAN separator (1.8-fold increase in tensile strength), as well as effective inhibition of polysulfide shuttling. The incorporation of PI significantly improves the porosity and electrolyte uptake. In addition, the composite separator has a high ionic conductivity (1.31×10^{-3} S/cm), a wide electrochemical window (4.7 V) and excellent cycling performance. It maintains a discharge specific capacity of 594.38 mAh/g after cycling 100 cycles at 0.1 C. The electrospinning PAN/PI separator may be a promising candidate for lithium-sulfur battery separators.

Keywords

Electrospinning, Nanofiber Separator, Lithium-Sulfur-Battery

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂硫电池由于具有高的理论比容量(1675 mAh g^{-1})和能量密度(2600 Wh/kg)一直是高功率电子设备的候选电池之一[1]-[3]。然而多硫化物的“穿梭效应”会降低活性物质的利用率,导致电池循环寿命差;同时,锂金属阳极因不可控的枝晶生长,易刺破隔膜引发电池短路和容量快速衰减,进一步限制了电池的安全性和寿命。这些因素阻碍了其商业化发展[4]-[8]。

隔膜作为锂硫电池的中间体,虽然不直接参与电池的电化学反应工作,但具有保留电解液并促进锂离子迁移的能力,这间接地影响着电池的性能[9] [10]。静电纺丝制造出的纳米纤维隔膜由于其高的孔隙率(通常在 70%以上)、纤维孔径小以及具有多孔互联结构受到了广泛关注。这些特性能够为隔膜提供高电解质吸收率从而提高离子传输速率,并更好地实现电池的循环性能[11]-[14]。聚偏氟乙烯(PVDF) [15] [16]、聚丙烯腈(PAN) [17]-[19]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) [20]、聚乙烯醇(PVA) [21]-[23]等高分子材料具有优异的电解质亲和力和热稳定性,这使其成为了锂硫电池隔膜的候选材料。静电纺丝制备的多孔 PAN 膜能吸收更多的电解质,有助于锂离子的快速传输,但由于纯 PAN 膜对多硫化物的“穿梭效应”抑制作用较弱,因此需进一步研究与改善[24]-[26]。PI 是一种具有优异耐热性(热分解温度约为 500°C)的有机高分子材料,其刚性的分子骨架和高极性使 PI 隔膜在高温和高应力条件下仍能保持优异的尺寸稳定性和电解质润湿性。此外,PI 聚合物中含有大量亚胺基和苯环,具有一定的阻硫能力,它能够与多硫化物形成氢键或通过静电相互作用,从而有效吸附多硫化物[27]-[29]。

基于上述 PAN 和 PI 的优点,本研究通过单流体混纺技术制备了 PAN/PI 复合纳米纤维隔膜,探讨了不同质量分数的 PI 对纤维形貌和性能的影响。复合膜结合了两种材料的优点,在性能上取长补短,产生协同效应,从而拥有优越的综合性能。最重要的是, PAN/PI 复合纳米纤维隔膜可以利用 PI 中的极性基

团有效阻挡长链多硫化物向锂负极的转移, 同时允许锂离子顺畅通过, 提高锂硫电池的库伦效率。

2. 实验部分

2.1. 材料

聚丙烯腈(PAN, $M_w = 85000$, Aladdin), 聚酰亚胺(PI, 500~800 目, Aladdin), 二甲基甲酰胺(DMF, Aladdin)。

2.2. 电纺溶液的配制

用电子天平称取 1.08 g PAN 粉末和 0.12 g PI 粉末, 置于容量为 20 mL 的玻璃瓶中, 再向玻璃瓶中添加 10 mL 的 DMF 溶剂, 制得质量浓度为 12% 的 PAN/PI 9:1 溶液。将玻璃瓶置于 60℃ 的油浴中, 加热搅拌 12 h 后, 取下静置待气泡消除后使用。按照上述方法, 制备了质量浓度为 12% 的 PAN/PI 8:2 和 PAN/PI 7:3 溶液作为对比。

2.3. PAN/PI 隔膜的制备

将静电纺丝溶液装入 20 ml 的注射器中, 用直径为 0.6 mm 的纺丝针头套在注射器上, 最后用鳄鱼夹夹在纺丝头上。在静电纺丝过程中, 设置 PAN/PI 溶液的流速为 0.3 ml/h, 施加电压为 10 Kv, 针头与集流体之间的接收距离固定在 15 cm。随后将制备成厚度约为 40 μm 的静电纺丝纳米纤维膜放入 40℃ 的鼓风干燥箱干燥 24 h, 使纤维膜表面残留溶剂充分挥发。将干燥后的纤维膜裁剪成直径为 16 mm 的圆片, 密封保存待用。

2.4. 硫阴极的制备

按 7:2:1 的质量比将干燥后的单质硫、科琴黑和 PVDF 在研钵中混合并充分研磨, 吸取适量的 NMP 溶剂加入后研磨至形成浆料。随后用刮刀将浆料均匀的涂覆在铝箔上, 并在 40℃ 下真空干燥 24 h。最后将干燥后的极片裁剪成直径为 14 mm 的圆片作为 S 阴极, 测得的载硫量为 0.4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

2.5. 多硫化物扩散实验

将配制好的 0.1 mol/L 的 Li_2S_6 溶液置于扩散试验瓶中, 随后将制备的隔膜覆盖在未加盖的扩散试验瓶口上, 密封后倒放在装有乙二醇二甲醚(DME)的试剂瓶中。静置 24 h 后, 观察试剂瓶中溶液的颜色变化, 以比较不同隔膜对多硫化物扩散速率的影响。其中, 使用 Celgard2400 隔膜的 Li_2S_6 溶液作为对照组。

2.6. 材料表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对隔膜的微观形貌进行了分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Perkin Elmer 公司)和 X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克 D8 Advance, 美国)对隔膜的化学成分进行了分析。采用 2.5 KN 拉伸试验机测试了隔膜的力学性能, 将隔膜裁剪成 5 mm $\times$ 75 mm 的哑铃型试样, 厚度为 40 $\pm$ 5 μm 。拉伸试验时, 预载力设为 0.55 kN, 拉伸速率为 3 mm/min, 每组试样测试 4 次。通过接触角测量表征了隔膜的电解液润湿性(JC2000C1 界面张力测量仪)。

使用正丁醇吸液法对隔膜的孔隙率进行了测试, 并根据以下公式进行了计算:

$$\text{Porosity}(\%) = \frac{M_2 - M_1}{\rho V} \times 100\% \quad (1)$$

其中 ρ 为正丁醇密度, M_1 为干膜质量, M_2 为湿膜质量, V 为隔膜体积[30]。

根据以下公式测试了隔膜的电解液吸收率:

$$\text{Electrolyte Uptake}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 W_0 和 W 分别为隔膜经电解液浸泡 1 h 前后的重量[31]。

2.7. 电化学实验

在充满氩气的手套箱内组装配有不同种类隔膜的 CR2032 硬币电池, 其中金属 Li 作为阳极, S 作为阴极, 电解液选用 1 M LiTFSI in DOL:DME (v/v, 1:1) with 1% LiNO₃, 添加量为 100 μ L。在 CHI660 E 电化学工作站上测试了锂硫电池的电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安曲线(CV), 电位窗口为 1.7~2.8 V, 频率为 0.1~10⁶ Hz, 扫描速率为 0.1~0.4 mV/s。采用线性扫描伏安法(LSV)将隔膜组装成 Li//隔膜//SS 电池测试了电化学稳定窗口, 扫描速率为 0.1 mV/s, 扫描电压范围为 0~6 V。离子电导率是通过组装不锈钢对电池(SS//隔膜//SS)测试, 扫描频率为 0.1~10⁶ Hz, 并通过以下公式计算:

$$\sigma = \frac{d}{R_b \times S} \quad (3)$$

式中 σ 为离子电导率, d 为隔膜的厚度, S 为隔膜的接触面积, R_b 为隔膜的体电阻[32]。

在电池测试系统上(Land electronics)采用恒流充放电模式测试了锂硫电池在 0.1 C 下充电至 2.8 V 和放电至 1.7 V 的循环性能, 在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、0.1 C 的电流密度下进行倍率性能测试。

3. 结果与讨论

为了研究静电纺丝纳米纤维膜的形貌, 通过扫描电子显微镜(SEM)对其表面进行了观察。图 1 显示了 PAN 隔膜和掺杂了不同 PI 复合隔膜的 SEM 图像。图 1(a)是 PAN 隔膜的微观形貌, 可以发现纤维间孔隙分布均匀, 平均纤维直径为 0.31 μ m。图 1(b)、图 1(c)是 PAN:PI 比为 9:1 和 8:2 的复合隔膜的表面形貌和纤维形态, 随着掺杂比例的增加, 隔膜的纤维直径逐渐减小, 分别为 0.21 μ m 和 0.17 μ m。这是因为 PI 的增加降低了溶液的粘稠度, 使得纤维在静电力的作用下更容易拉伸。所有隔膜都表现出纳米纤维网络结构且表面光滑, 只有当 PAN:PI 比为 7:3 时, 纤维中有明显的串珠结构(图 1(d)), 这主要是因为过量的 PI 掺杂导致了溶液粘度太低, 纺丝中缺乏足够的分子链缠结, 不易形成均匀纤维。

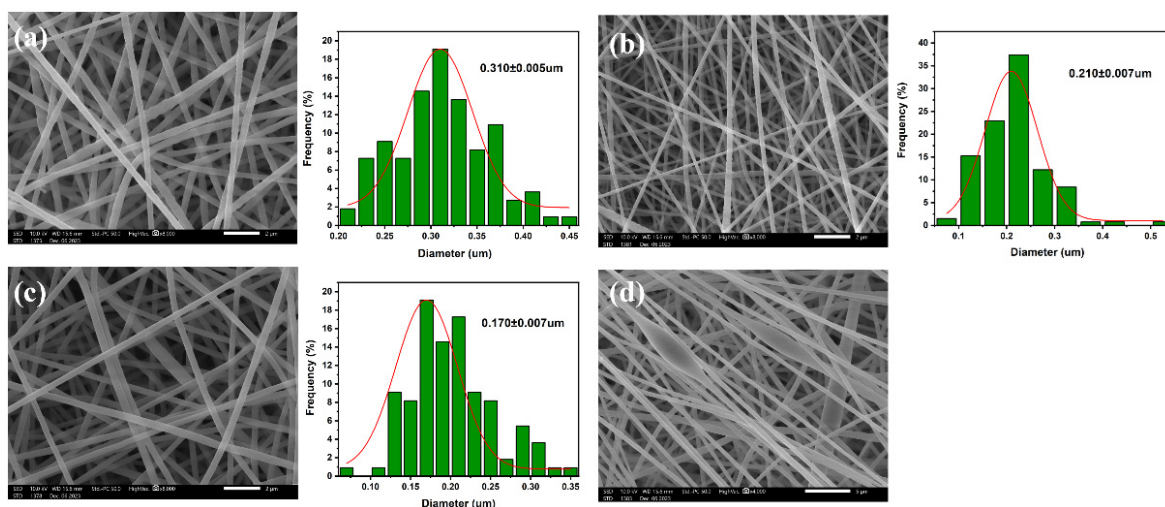


Figure 1. SEM images of fibrous membranes and their diameter distributions of (a) PAN, (b) PAN/PI 9:1, (c) PAN/PI 8:2, and (d) PAN/PI 7:3

图 1. 纤维膜的 SEM 图像及其直径分布图: (a) PAN、(b) PAN/PI 9:1、(c) PAN/PI 8:2、(d) PAN/PI 7:3

为了验证 PAN/PI 隔膜的成功制备, 对 PAN 粉末、PI 粉末和 PAN/PI 纤维膜进行了 FTIR 分析, 结果如图 2 所示。在 2240 cm^{-1} 、 2970 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 处观察到的 PAN 特征峰分别为腈基($\text{C}\equiv\text{N}$)的伸缩振动、C-H 的伸缩和弯曲振动。在 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处观察到了 PI 的芳香环 C-H 的弯曲振动、 1510 cm^{-1} 处观察到了 PI 的芳香环 C=C 的伸缩振动以及在 1420 cm^{-1} 和 2910 cm^{-1} 处观察到了 C-H 的弯曲和伸缩振动。这些特征峰在 PAN/PI 纤维膜中也能观察到, 表明包含了 PAN、PI 两种组分, 证明了单流体混纺 PAN/PI 复合纳米纤维隔膜的成功制备。

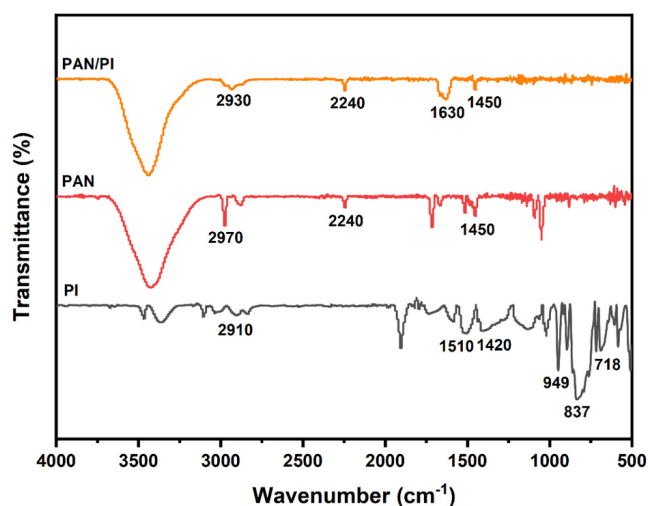


Figure 2. FTIR plots of PAN/PI fiber membrane and its constituents (PAN, PI)

图 2. PAN/PI 纤维膜及其组成成分(PAN, PI)的 FTIR 图

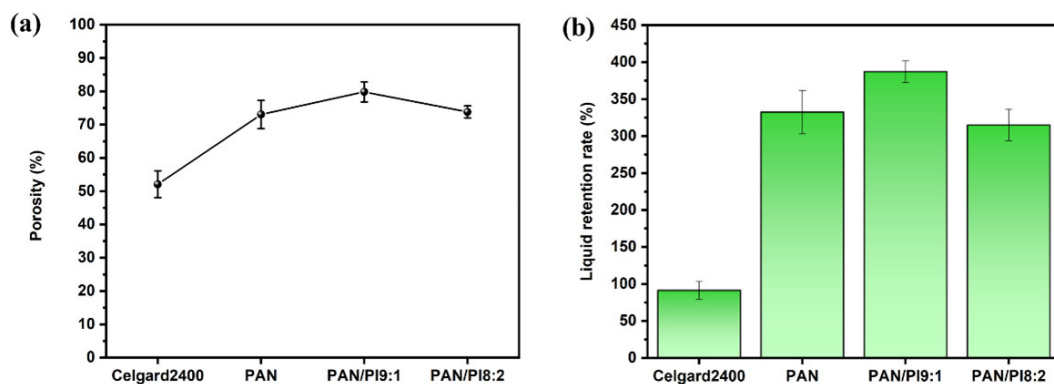


Figure 3. (a) Porosity; (b) Electrolyte uptake of Celgard2400, PAN, PAN/PI 9:1, and PAN/PI 8:2 separators

图 3. Celgard2400、PAN、PAN/PI 9:1、PAN/PI 8:2 隔膜的(a) 孔隙率; (b) 电解质吸收率

隔膜应有适当的孔隙率和电解质吸收率来储存足够的电解液, 并为 Li^+ 的传输提供通道。通常商用 Celgard2400 隔膜的表面是非极性的, 其孔隙率和电解质吸收率较低, 不利于 Li^+ 的快速转移。而静电纺丝隔膜的多孔结构和表面的极性位点能吸收更多的电解液, 从而调节 Li^+ 的通量。如图 3(a) 所示, Celgard2400 隔膜的孔隙率仅为 52.1%, 而静电纺丝隔膜的孔隙率明显优于 Celgard2400 隔膜, 其中 PAN、PAN/PI 9:1 和 PAN/PI 8:2 的孔隙率分别为 73.0%、79.8%、73.8%。图 3(b) 为这四种隔膜的电解质吸收率, 分别为 91.5%、332.4%、387.2%、315.0%。可以发现 PI 的少量掺杂提高了隔膜的孔隙率和电解质吸收率, 这可能是因为 PI 中的极性基团与电解液中的极性溶剂亲和性较好, 且由于掺杂了 PI 后, 纤维直径减小

(图 1(b)), 纤维间有了更多的孔隙, 从而能够储存更多的电解液。而当 PAN:PI 比为 8:2 时, 孔隙率和电解液吸收率降低, 这是因为过量的 PI 掺杂导致隔膜的孔隙和直径分布不均匀(图 1(c)), 在一定程度上影响了 Li^+ 的穿梭。

通过测量电解液与隔膜的静态水接触角可以表征隔膜的电解质润湿性, 通常接触角越小表明电解质润湿性越好。图 4(a)和图 4(b)为 Celgard2400 隔膜和 PAN 隔膜的静态水接触角, 分别为 $105.3^\circ \pm 2.5^\circ$ 和 $78.4^\circ \pm 3.7^\circ$ 。一般来说, 接触角小于 90° 表明隔膜对电解液有一定的吸附能力, Li^+ 传输也更方便。图 4(c)、图 4(d)为 PAN/PI 9:1 和 PAN/PI 8:2 复合隔膜在不同时间段的水接触角变化情况。两种隔膜的瞬时水接触角分别为 $104.0^\circ \pm 10^\circ$ 和 $121.2^\circ \pm 5.2^\circ$, 随后在电解液滴落 1200 ms 后都保持稳定, 分别为 $36.8^\circ \pm 4.1^\circ$ 和 $63.6^\circ \pm 7.7^\circ$ 。PAN/PI 9:1 的复合隔膜拥有最小的水接触角, 表明电解质润湿性最好。以上结果表明, 静电纺丝隔膜的纳米纤维网络结构和表面的极性基团促进了电解液的吸收, 其电解质润湿性优于商用 Celgard2400 隔膜。此外, PI 的适量掺杂有助于进一步提高隔膜的电解质润湿性。

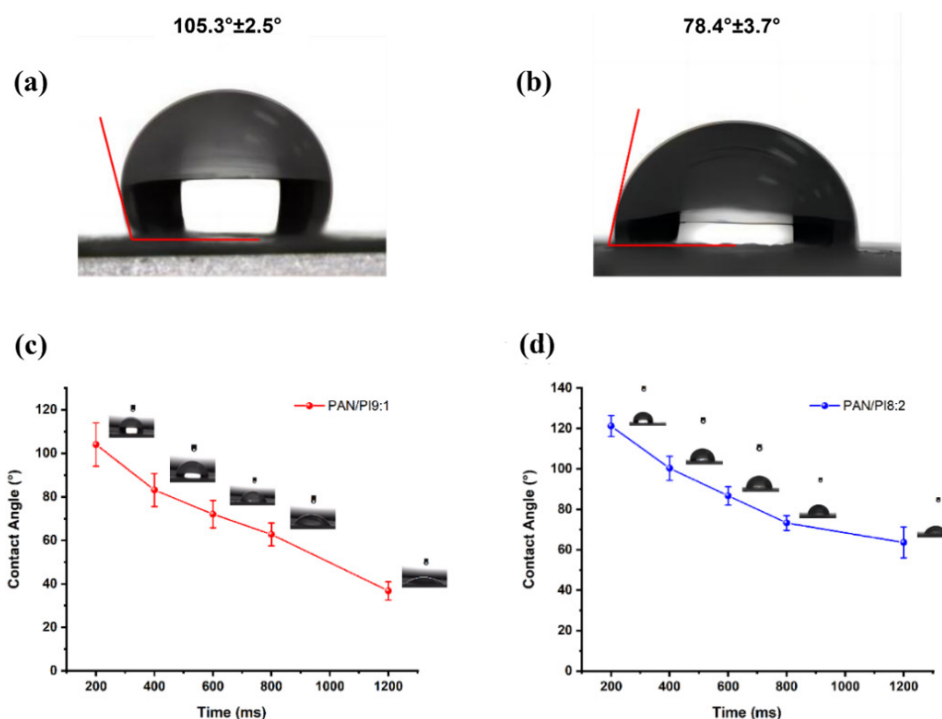


Figure 4. Static water contact angle of separator (a) Celgard2400, (b) PAN, (c) PAN/PI 9:1, (d) PAN/PI 8:2

图 4. 隔膜的静态水接触角(a) Celgard2400、(b) PAN、(c) PAN/PI 9:1、(d) PAN/PI 8:2

商用隔膜通常采用湿法或干法拉伸制备, 具有良好的纵向拉伸强度(80 MPa)和稍弱的横向拉伸强度(20 MPa)。而静电纺丝纳米纤维隔膜由于在纺丝过程中纤维随机堆叠, 纤维间的相互作用力较弱, 因此其力学性能有待进一步提高。本文设计的复合隔膜结合了 PAN 优异的可纺性和 PI 的高强度, 在保持其他优异性能的同时具有良好的力学性能。PAN 隔膜及复合隔膜的力学性能如图 5 所示, PAN 纤维膜的最大应力只有 3.1 MPa, 而 PAN/PI 9:1 纤维膜的最大应力为 5.5 MPa。PAN/PI 9:1 纤维膜的应变为 38.1%, 相比于 PAN 纤维膜的 16.5%, 其应变有了很大的提升, 这可能是因为 PAN/PI 9:1 隔膜的纤维更细、分布更均匀, 因此表现出的柔韧性更好。值得注意的是, 虽然 PAN/PI 8:2 纤维膜的最大应力只有 3.3 Mpa, 但却有 47.2% 的应变。由此可见, 虽然 PAN/PI 复合纳米纤维隔膜的力学性能与商用隔膜比还是有一定的差距, 但 PI 的掺杂使复合隔膜的力学性能得到了改善。

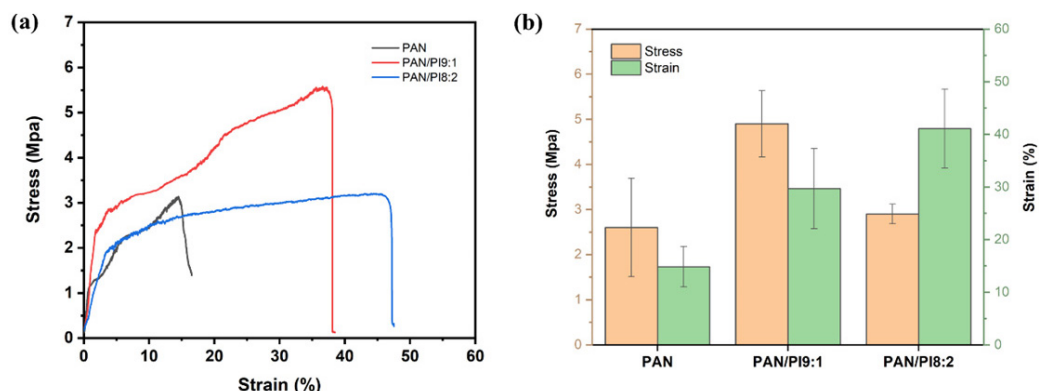


Figure 5. (a) Stress-strain diagram; (b) Error analysis diagram for PAN, PAN/PI 9:1, and PAN/PI 8:2 separators
图 5. PAN、PAN/PI 9:1、PAN/PI 8:2 隔膜的(a) 应力 - 应变图; (b) 误差分析图

热稳定性是隔膜的一个重要参数, 当隔膜处于高温状态下时, 如果发生形变或熔化将会引起电池的短路甚至爆炸。为了直观的对比 Celgard2400 隔膜与 PAN 及复合纳米纤维隔膜的热稳定性, 使用真空干燥箱对四种隔膜在不同的温度下进行热处理实验。实验结果如图 6 所示, 可以发现 Celgard2400 隔膜在加热到 160℃并保温 1 h 后出现热收缩, 200℃时隔膜由于内部熔化, 颜色由白色变为透明且形变进一步增大, 240℃时隔膜已经完全熔化。相比之下, 由于 PAN 和 PI 优异的耐热性, 三种电纺纳米纤维隔膜在 240℃内均没有热收缩现象, 表现出良好的热尺寸稳定性。PAN/PI 隔膜优异的热稳定性和改进的机械性能在一定程度上保证了锂硫电池的安全性能。

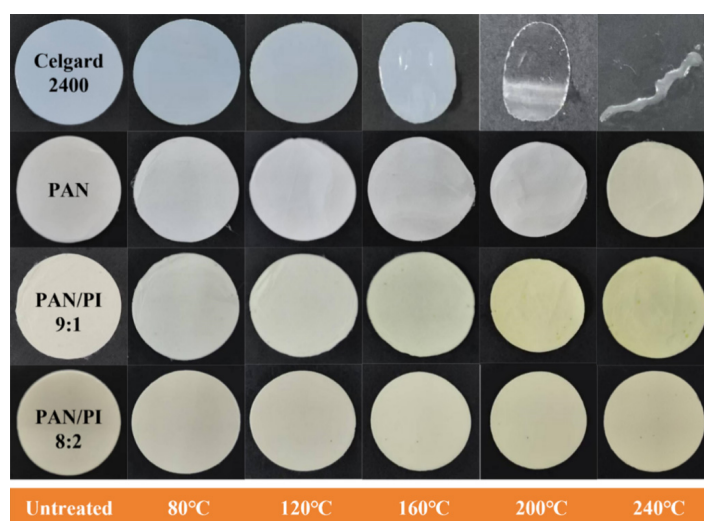


Figure 6. Thermal stability photographs of Celgard2400, PAN, PAN/PI 9:1, and PAN/PI 8:2 separators
图 6. Celgard2400、PAN、PAN/PI 9:1、PAN/PI 8:2 隔膜的热稳定性照片

通过以上的隔膜性能测试, 我们最终选用 PAN:PI 比为 9:1 的隔膜作为复合隔膜进行后续的多硫化物扩散实验和电池电化学性能测试。

在锂硫电池中, 隔膜不仅需要为锂离子的传输提供通道还需有效阻止多硫化物的扩散。为了验证电纺纳米纤维隔膜对多硫化物的捕获速率, 对其进行了多硫化物扩散实验。如图 7(a)所示, 分别测试了 Celgard2400、PAN、PAN/PI 隔膜在 24 h 内的多硫化物扩散情况。对于 Celgard2400 隔膜, 12 h 后原本无色的 DME 溶液变为淡黄色, 24 h 后变为棕色, 这是由于浓度梯度造成的。相反 PAN、PAN/PI 隔膜使多

硫化物的扩散速率慢得多, 在扩散 24 h 后只有微量多硫化物通过 PAN 隔膜。相比之下, 当使用 PAN/PI 隔膜时, DME 溶液的颜色几乎无变化, 这表明 PAN/PI 隔膜对多硫化物有明显的抑制作用。图 7(b) 为多硫化物扩散 24 h 后取上层溶液稀释后测得的 UV-vis 曲线, 在 300~500 nm 处的吸收带归属于二价多硫化物阴离子[33]。很明显, 通过 PAN/PI 隔膜扩散得到的多硫化物溶液的吸光度强度是三种隔膜中最弱的, 这进一步证实了 PAN/PI 隔膜可以有效抑制多硫化物的穿梭效应。

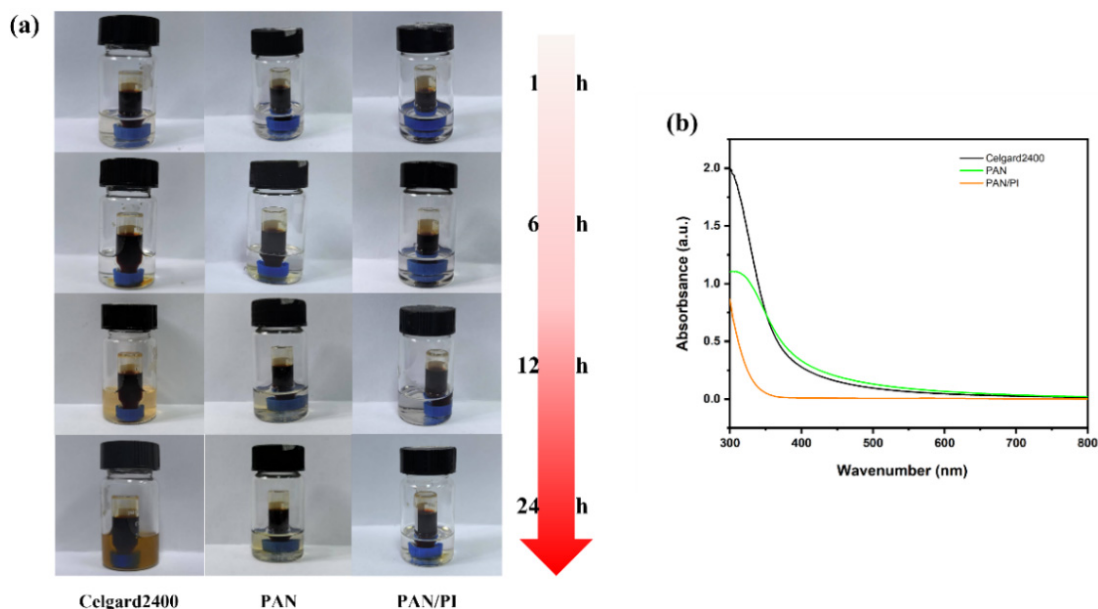


Figure 7. (a) Polysulfide diffusion rate test for three different separators; (b) UV-vis pattern of the upper solution after diffusion test of three different separators

图 7. (a) 三种不同隔膜的多硫化物扩散速率测试; (b) 三种不同隔膜扩散试验后上层溶液的 UV-vis 图谱

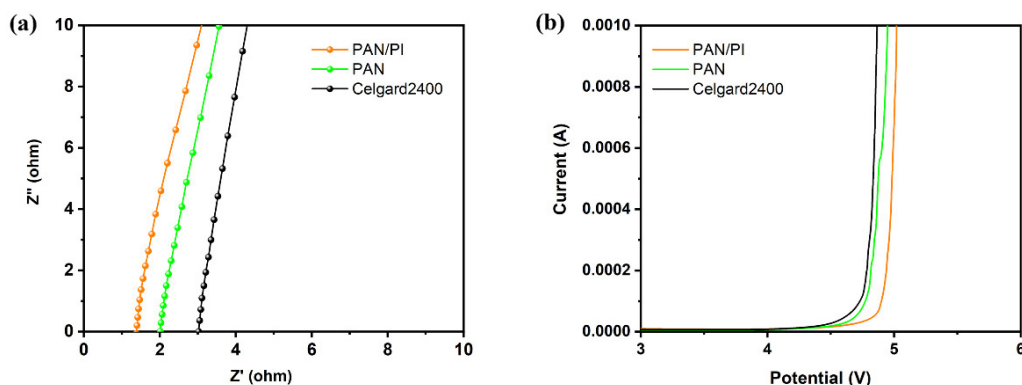


Figure 8. (a) SS//separator//SS cells Electrochemical impedance spectra; (b) Scanning linear voltammetric curve of Li//separator//SS cell of using Celgard2400, PAN, and PAN/PI separators

图 8. 采用 Celgard2400、PAN、PAN/PI 隔膜的(a) SS//隔膜//SS 电池的电化学阻抗谱; (b) Li//隔膜//SS 电池的扫描线性伏安曲线

离子电导率(σ)是衡量隔膜离子传输能力的重要指标, 对锂硫电池的电化学性能起着关键作用, 可以通过 SS//隔膜//SS 电池的交流阻抗谱来研究。如图 8(a)所示, Nyquist 曲线与 x 轴之间的截距表示隔膜的体电阻(R_b), 根据式(3)可计算出隔膜的离子电导率。PAN/PI 具有最高的离子电导率($1.31 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 远高于 PAN ($0.99 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)和 Celgard2400 ($0.82 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 这归因于其高电解质吸收率和润湿性, 加

速了 Li^+ 在隔膜内的转移。通过组装 $\text{Li}/\text{隔膜}/\text{SS}$ 电池, 采用线性扫描伏安法测试了隔膜的电化学稳定窗口。由图 8(b) 可知, PAN/PI 具有比 PAN 和 Celgard2400 更宽的电化学稳定窗口, 表明 PAN/PI 隔膜具有更好的阳极稳定性。此外, Celgard2400 隔膜在 4.4 V 的极化反应下, 电流急剧增加。而 PAN/PI 隔膜的极化电压能保持在 4.7 V, 这与其高孔隙率和电解液保留能力有关。

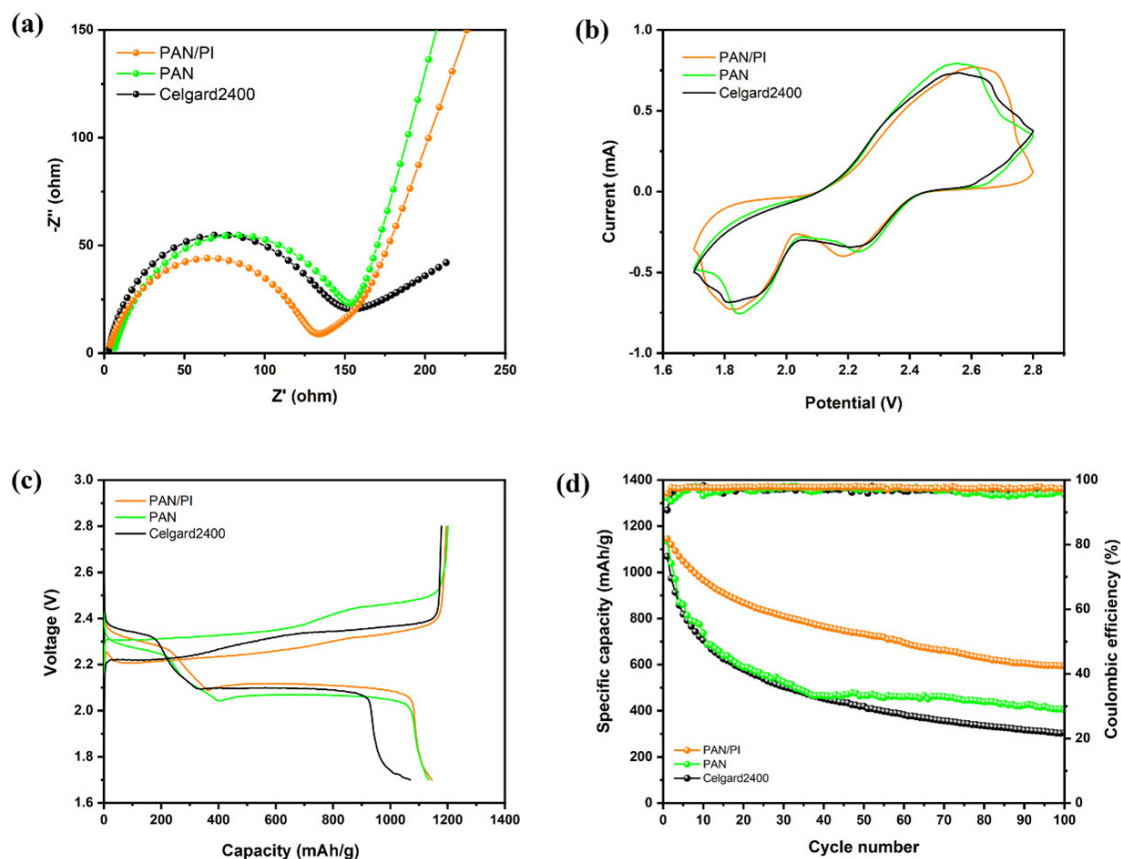


Figure 9. (a) EIS spectra; (b) CV curve; (c) First charge-discharge curve; (d) Cycling performance of lithium-sulfur batteries with three different separators

图 9. 三种不同隔膜的锂硫电池的(a) EIS 谱图; (b) CV 曲线; (c) 首次充放电曲线; (d) 循环性能

在硬币型锂硫电池中进一步研究了不同隔膜的电化学性能。利用电化学阻抗谱(EIS)研究了电池的电极反应动力学, 如图 9(a)所示。Celgard2400、PAN、PAN/PI 电池的电荷转移电阻(R_{ct})分别为 154.2Ω , 151.1Ω , 132.0Ω 。可以发现, PAN/PI 电池的阻抗明显低于其他电池, 这归因于 PAN/PI 隔膜的高孔隙率和更好的电解质润湿性加快了电极反应动力学, 从而使隔膜与电极材料之间有更好的界面相容性。为了研究电池在 1.7~2.8 V 之间的氧化还原反应, 对不同隔膜的电池在 0.2 mV/s 的扫描速率下进行了循环伏安(CV)测试, 如图 9(b)所示。所有电池在 1.8 V 和 2.2 V 观察到两个还原峰, 对应于单质硫向可溶性长链多硫化锂的转化, 进而转化为不溶性短链硫化锂[34]。在 2.6 V 出现的氧化峰对应于多硫化锂向单质硫的转化。图中可以看出, PAN/PI 电池显示出更清晰的氧化还原峰以及更稳定的电压平台, 表明 PAN/PI 隔膜抑制了多硫化物的穿梭并加快了转化, 减少了惰性硫化锂在电极表面的沉积, 从而提高了电池的氧化还原反应动力学。

图 9(c)为不同隔膜的电池在电流密度为 0.1 C 时的首次循环充放电曲线, 其中 PAN/PI 隔膜组装的电池初始放电比容量最高, 为 1145.47 mAh/g , 库仑效率为 95.86% 。此外, PAN/PI 电池也具有最小的充放

电平台电压差,这归因于 PAN/PI 隔膜优异的电解质亲和力和高离子电导率。图 9(d)对比了不同隔膜的电池在室温下电流密度为 0.1 C 时的循环性能, PAN/PI 电池在循环 100 次后仍然显示出最高的放电比容量,保持在 594.38 mAh/g,容量衰减率仅为 0.48%,表现出优异的循环耐久性。Celgard2400 电池由于多硫化物的不断穿梭,容量仅为 305.94 mAh/g,每次循环的容量衰减率高达 0.71%。

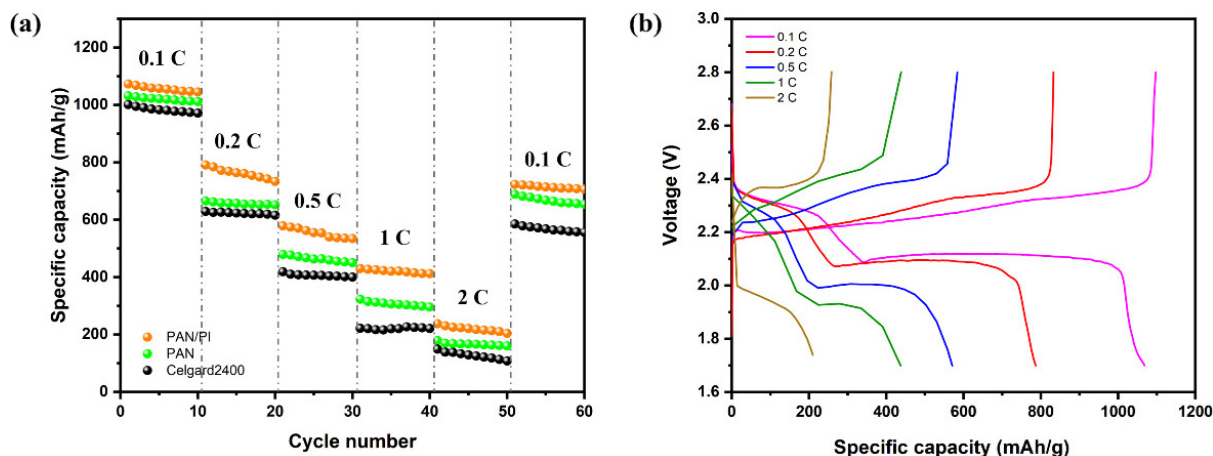


Figure 10. (a) Multiplication rate performance of lithium-sulfur batteries with three different separators; (b) Constant-current charge/discharge curves of lithium-sulfur batteries with PAN/PI separators at different multiplicities

图 10. (a) 三种不同隔膜的锂硫电池的倍率性能; (b) 采用 PAN/PI 隔膜的锂硫电池在不同倍率下的恒流充放电曲线

当电流密度从 0.1 C 增加到 2 C 时,各种电池的倍率性能如图 10(a)所示。当使用传统的 Celgard2400 时,电池 0.1 C 时的放电比容量为 1001.54 mAh/g,2 C 时衰减到 149.37 mAh/g。相反, PAN 和 PAN/PI 电池在 2 C 高电流密度下的容量分别为 179.05 mAh/g 和 237.64 mAh/g。得益于纳米纤维膜的三维网络结构和对多硫化物的抑制,电池的倍率性能有了显著提高。此外, PAN/PI 电池在电流密度再次恢复到 0.1 C 时,仍然可以保持 723.36 mAh/g 良好的可逆容量,表明具有稳定的可逆性和优异的倍率性能。PAN/PI 电池在不同倍率下的恒流充放电曲线如图 10(b)所示。与 CV 曲线对应,在低倍率下可以清晰地观察到两个明显的放电平台,表明硫阴极特有的多阶段还原过程。PAN/PI 电池由于高的离子电导率,始终保持较小的极化电压,这表明在高电流密度下电池可以实现快速的 Li^+ 交换。上述结果表明, PAN/PI 隔膜不仅能有效抑制多硫化物的穿梭,还能加速 Li^+ 迁移,从而使锂硫电池具有优异的电化学性能。

4. 结论

在这项研究中,我们将 PI 引入 PAN 中,通过单流体混纺技术成功制备了用于锂硫电池的 PAN/PI 纳米纤维复合隔膜。通过测试发现, PI 的掺杂量对复合隔膜的性能有直接影响,过多的 PI 掺杂会导致难以形成均匀的纤维和孔隙结构,从而影响复合隔膜的性能。当 PAN:PI 比为 9:1 时,隔膜拥有最佳的孔隙率、电解质吸收率和机械性能。PAN/PI 复合隔膜的热稳定性非常出色,在 240℃ 时没有发生尺寸变形,而商用 Celgard2400 隔膜在 240℃ 时已经完全熔化。同时, PAN/PI 复合隔膜还能有效抑制多硫化物的穿梭。在电化学性能测试中, PAN/PI 电池在 0.1 C 倍率下循环 100 次后放电比容量为 594.38 mAh/g,是 Celgard2400 电池的 2 倍。在 2 C 的高倍率下, PAN/PI 电池具有 237.64 mAh/g 的卓越速率性能。

致 谢

感谢王珂副教授对文章提出的宝贵意见。此外,我们还感谢编辑和审稿人对这项工作提出的建议,以提高稿件质量。

参考文献

- [1] Hwang, J., Park, H., Kim, H., Kansara, S. and Sun, Y. (2025) Advanced Cathodes for Practical Lithium-Sulfur Batteries. *Accounts of Materials Research*, **6**, 245-258. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00368>
- [2] Tiwari, S., Yadav, V., Poonia, A.K. and Pal, D. (2024) Exploring Advances in Sulfur Composite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review. *Journal of Energy Storage*, **94**, Article ID: 112347. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112347>
- [3] Ma, T., Yue, H., Xiao, Y., Huang, Y., Li, X., Gao, X., et al. (2025) A Review of Organic Sulfur Applications in Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources*, **625**, Article ID: 235717. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235717>
- [4] Feng, J., Shi, C., Zhao, X., Zhang, Y., Chen, S., Cheng, X., et al. (2024) Physical Field Effects to Suppress Polysulfide Shuttling in Lithium-Sulfur Battery. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2414047. <https://doi.org/10.1002/adma.202414047>
- [5] Rao, X., Xiang, S., Zhou, J., Zhang, Z., Xu, X., Xu, Y., et al. (2024) Recent Progress and Strategies of Cathodes toward Polysulfides Shuttle Restriction for Lithium-Sulfur Batteries. *Rare Metals*, **43**, 4132-4161. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02708-7>
- [6] Jiang, J., Lu, Z., Ding, Y., Liu, S., Qi, Z., Tang, T., et al. (2025) Staged Dendrite Suppression for High Safe and Stable Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **100**, 674-683. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2024.09.006>
- [7] Sun, L., Li, H., Zhou, J., Wu, Z., Liao, R., Peng, Z., et al. (2024) Bifunctional Separator with Nest-Like MnOOH Network via Facile *In Situ* Synthesis for Highly Stable and "Li-Dendrite Free" Lithium-Sulfur Batteries. *Materials Today Energy*, **40**, Article ID: 101489. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2024.101489>
- [8] Wang, J., Yi, S., Liu, J., Sun, S., Liu, Y., Yang, D., et al. (2020) Suppressing the Shuttle Effect and Dendrite Growth in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, **14**, 9819-9831. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02241>
- [9] Wei, Y., Liu, C., Cai, M., Hou, R., Li, K., Yuan, J., Zhang, P., Shao, G. and Zhang, P. (2025) Electrospinning Meets Heterostructures in Lithium-Sulfur Batteries. *Small*.
- [10] Huang, Y., Jiang, A., Wang, D., Sun, Z., Li, J., Yu, W., et al. (2025) Advanced in Modification of Electrospun Non-Electrode Materials for Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Energy Storage*, **107**, Article ID: 114854. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114854>
- [11] Jung, J., Lee, C., Yu, S. and Kim, I. (2016) Electrospun Nanofibers as a Platform for Advanced Secondary Batteries: A Comprehensive Review. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 703-750. <https://doi.org/10.1039/c5ta06844d>
- [12] Thenmozhi, S., Dharmaraj, N., Kadirvelu, K. and Kim, H.Y. (2017) Electrospun Nanofibers: New Generation Materials for Advanced Applications. *Materials Science and Engineering: B*, **217**, 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.01.001>
- [13] Li, Y., Li, Q. and Tan, Z. (2019) A Review of Electrospun Nanofiber-Based Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **443**, Article ID: 227262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227262>
- [14] Xing, J., Li, J., Fan, W., Zhao, T., Chen, X., Li, H., et al. (2022) A Review on Nanofibrous Separators Towards Enhanced Mechanical Properties for Lithium-Ion Batteries. *Composites Part B: Engineering*, **243**, Article ID: 110105. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110105>
- [15] Bicy, K., Gueye, A.B., Rouxel, D., Kalarikkal, N. and Thomas, S. (2022) Lithium-Ion Battery Separators Based on Electrospun PVDF: A Review. *Surfaces and Interfaces*, **31**, Article ID: 101977. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101977>
- [16] Gao, X., Sheng, L., Yang, L., Xie, X., Li, D., Gong, Y., et al. (2023) High-Stability Core-Shell Structured PAN/PVDF Nanofiber Separator with Excellent Lithium-Ion Transport Property for Lithium-Based Battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **636**, 317-327. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.01.033>
- [17] Yang, L., Cao, J., Cai, B., Liang, T. and Wu, D. (2021) Electrospun MOF/PAN Composite Separator with Superior Electrochemical Performances for High Energy Density Lithium Batteries. *Electrochimica Acta*, **382**, Article ID: 138346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138346>
- [18] Guo, M., Zhu, H., Wan, P., Xu, F., Wang, C., Lu, S., et al. (2022) Freestanding and Ultra-Flexible PAN/ZIF-67 Hybrid Membrane with Controlled Porosity for High-Performance and High-Safety Lithium Batteries Separator. *Advanced Fiber Materials*, **4**, 1511-1524. <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00190-3>
- [19] Guo, M., Xiong, J., Jin, X., Lu, S., Zhang, Y., Xu, J., et al. (2023) Mussel Stimulated Modification of Flexible Janus PAN/PVDF-HFP Nanofiber Hybrid Membrane for Advanced Lithium-Ion Batteries Separator. *Journal of Membrane Science*, **675**, Article ID: 121533. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121533>
- [20] Hao, J., Lei, G., Li, Z., Wu, L., Xiao, Q. and Wang, L. (2013) A Novel Polyethylene Terephthalate Nonwoven Separator Based on Electrospinning Technique for Lithium Ion Battery. *Journal of Membrane Science*, **428**, 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.058>

- [21] Zhou, C., Wang, J., Zhu, X., Chen, K., Ouyang, Y., Wu, Y., *et al.* (2021) A Dual-Functional Poly(vinyl Alcohol)/Poly(lithium Acrylate) Composite Nanofiber Separator for Ionic Shielding of Polysulfides Enables High-Rate and Ultra-Stable Li-S Batteries. *Nano Research*, **14**, 1541-1550. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3213-y>
- [22] Zheng, S., Zhu, X., Ouyang, Y., Chen, K., Chen, A., Fan, X., *et al.* (2021) Metal-Organic Framework Decorated Polymer Nanofiber Composite Separator for Physiochemically Shielding Polysulfides in Stable Lithium-Sulfur Batteries. *Energy & Fuels*, **35**, 19154-19163. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02081>
- [23] Zhang, S., Wang, X., Liang, J., Gu, J., Feng, X. and Xu, C. (2022) Preparation of High Performance Lithium-Ion Battery Separators by Double-Needle Electrospinning. *ChemistrySelect*, **7**, e202203407. <https://doi.org/10.1002/slct.202203407>
- [24] Leng, X., Zeng, J., Yang, M., Li, C., Vattikuti, S.V.P., Chen, J., *et al.* (2023) Bimetallic Ni-Co MOF@PAN Modified Electrospun Separator Enhances High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **82**, 484-496. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.017>
- [25] Wang, J., Zhu, Y., Wu, N., Kan, Y. and Hu, Y. (2022) Designing Thermotolerant and Flame-Resistant Pan-Based Separator via Surface Engineering with Heteroatoms Doped Carbon Framework Encapsulated with CoS₂ Nanocatalysts towards Safe Lithium-Sulfur Batteries. *Composites Part B: Engineering*, **233**, Article ID: 109644. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109644>
- [26] Zhou, C., He, Q., Li, Z., Meng, J., Hong, X., Li, Y., *et al.* (2020) A Robust Electrospun Separator Modified with *in Situ* Grown Metal-Organic Frameworks for Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **395**, Article ID: 124979. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124979>
- [27] Zhu, Y., Zhang, Y., Jin, S., Li, M., Zhao, H., Cui, J., *et al.* (2023) Toward Safe and High-Performance Lithium-Sulfur Batteries via Polyimide Nanosheets-Modified Separator. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 1434-1447. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05999>
- [28] Luo, X., Lu, X., Chen, X., Chen, Y., Song, C., Yu, C., *et al.* (2020) A Robust Flame Retardant Fluorinated Polyimide Nanofiber Separator for High-Temperature Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 14788-14798. <https://doi.org/10.1039/d0ta00439a>
- [29] Li, L., Liu, P., Fu, Q.S., Gong, Y., Zhang, S.R., He, H.J., *et al.* (2019) Study on Preparation of Polyacrylonitrile/Polyimide Composite Lithium-Ion Battery Separator by Electrospinning. *Journal of Materials Research*, **34**, 642-651. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.8>
- [30] Ye, A., De Guzman, M.R., Ye, J., Xu, C., Zhou, F., Chen, X., *et al.* (2024) Mechanically Enhanced Battery Separator Prepared by Hot-Pressing Electrospun Polyvinylidene Fluoride@polymethyl Methacrylate Membranes with Different Fiber Orientations in Adjacent Layers. *Polymer Engineering & Science*, **64**, 1835-1847. <https://doi.org/10.1002/pen.26660>
- [31] Parsaei, S., Zebarjad, S.M. and Moghim, M.H. (2022) Fabrication and Post-Processing of PI/PVDF-HFP/PI Electrospun Sandwich Separators for Lithium-Ion Batteries. *Polymer Engineering & Science*, **62**, 3641-3651. <https://doi.org/10.1002/pen.26133>
- [32] Sun, X., Guo, J., Zhi, X., Xu, J., Bian, Y., Hou, K., *et al.* (2024) Improved Ionic Conductivity and Cycling Stability via Composite Separator Constructed by Coating Organic-Modified Sepiolite/PVDF Layer on PP via Electrospinning Technology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **691**, Article ID: 133925. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133925>
- [33] Feng, P., Dong, K., Xu, Y., Zhang, X., Jia, H., Prell, H., *et al.* (2024) Efficient and Homogenous Precipitation of Sulfur within a 3D Electrospun Heterocatalytic Rutile/Anatase TiO_{2-x} Framework in Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Fiber Materials*, **6**, 810-824. <https://doi.org/10.1007/s42765-024-00380-1>
- [34] Chan, T. and Chung, S. (2024) Stability Enhancement of Lithium-Sulfur Batteries Using Electrospun Separator/Electrolyte Membranes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **12**, 14230-14238. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c04531>