高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

# $MoS_2$纳米片功能化PAN锂金属电池隔膜的制备及锂枝晶抑制作用

董帮达[1]，翟云云[2]，刘海清[3]，黄振鹏[3]，李祖光[1]，李　蕾[3]
（1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 嘉兴学院分析测试中心, 嘉兴 314001;
3. 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴市分子识别材料与传感技术重点实验室, 嘉兴 314001）

**摘要**　引导锂离子流的均匀分布可以有效抑制锂枝晶的形成-生长, 推动锂金属电池的产业化应用. 本文采用化学插层法制备出单层或少层、结构完整的$MoS_2$纳米片, 将二维$MoS_2$纳米片喷涂到静电纺聚丙烯腈(PAN)纤维膜上, 制得$MoS_2$@PAN复合隔膜. $MoS_2$涂层的引入不仅提高了离子电导率(1.02 mS/cm)、$Li^+$迁移数(0.59)和电解液亲和性, 而且降低了复合隔膜的孔径, 使其孔径分布均一. 这些特性协同作用, 调控了通过$MoS_2$@PAN复合隔膜的$Li^+$流分布, 促进了$Li^+$在锂金属表面的均匀沉积, 抑制了锂枝晶的形成-生长. 因此, $MoS_2$@PAN复合隔膜组装的Li/Li电池在1 mA/cm$^2$电流密度下以14 mV的超低过电位可稳定循环长达500 h, 循环后的锂金属表面没有明显的枝晶生长. 此外, $MoS_2$@PAN复合隔膜组装的$LiFePO_4$/Li电池在2C倍率下循环550次后保持92%的初始容量, 表现出更稳定的循环性能. 通过隔膜调节$Li^+$通量实现了锂的均匀沉积, 为抑制锂枝晶的形成-生长提供了一种可行的策略.

**关键词**　二维材料; $MoS_2$纳米片; 锂金属电池隔膜; 调节$Li^+$通量; 抑制锂枝晶形成-生长
**中图分类号**　O646　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20230325

# Fabrication of $MoS_2$ Nanosheets Functionalized PAN Lithium Metal Battery Separator and Its Inhibition of Lithium Dendrite

DONG Bangda[1], ZHAI Yunyun[2], LIU Haiqing[3*], HUANG Zhenpeng[3], LI Zuguang[1*], LI Lei[3*]
(*1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou* 310014, *China*;
*2. Research Center for Analysis and Measurement, Jiaxing University, Jiaxing* 314001, *China*;
*3. Jiaxing Key Laboratory of Molecular Recognition and Sensing, College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing* 314001, *China*)

**Abstract**　Guiding the uniform distribution of $Li^+$ flux can effectively inhibit the formation and growth of lithium dendrites, promoting the industrial application of lithium metal batteries. In this study, $MoS_2$ nanosheets with single or few layers, completed structure were prepared by chemical intercalation method, then two-dimensional $MoS_2$ nanosheets were sprayed onto electrospun polyacrylonitrile(PAN) fiborus membrane to obtain $MoS_2$@PAN composite separator. The introduction of $MoS_2$ coating not only improved ion conductivity(1.02 mS/cm), $Li^+$ transfer number(0.59), and electrolyte affinity, but also reduced the pore size of the composite membrane, resulting in a uniform

收稿日期: 2023-07-14. 网络首发日期: 2023-11-06.
联系人简介: 刘海清, 男, 博士, 教授, 主要从事锂电池中关键材料方面的研究. E-mail: liuhaiqing@mail.zjxu.edu.cn
李祖光, 男, 博士, 教授, 主要从事有机功能材料方面的研究. E-mail: lzg@zjut.edu.cn
李　蕾, 男, 教授, 主要从事微纳功能材料方面的研究. E-mail: lei.li@zjxu.edu.cn
基金项目: 浙江省自然科学基金(批准号: LGF21E030003, LTGC23B050004)、国家自然科学基金(批准号: 51503079)和嘉兴市科技计划项目(批准号: 2021AD10012)资助.
Supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China(Nos.LGF21E030003, LTGC23B050004), the National Natural Science Foundation of China(No.51503079) and the Project of Jianxing Science and Technology, China(No.2021AD10012).

pore size distribution. Synergistic effect of these characteristics regulated the $Li^+$ flow through $MoS_2$@PAN separator and promoted the uniform Li deposition on the surface of lithium metal, inhibiting the formation and growth of lithium dendrites. Therefore, the Li/Li symmetric cell with $MoS_2$@PAN separator achieved a stable cycle with a low overpotential of 14 mV for 500 h at 1 mA/cm$^2$, and there was no obvious lithium dendrite growth on the Li anode surface after cycling. Moreover, the $LiFePO_4$/Li battery assembled with $MoS_2$@PAN separator maintained an initial capacity of 92% after 550 cycles at 2C, demonstrating more stable cycling performance. This study redistributes the $Li^+$ flux through a separator to achieve uniform Li deposition, providing a feasible strategy for suppressing the formation and growth of lithium dendrites.

**Keywords** Two-dimensional material; $MoS_2$ nanosheet; Lithium metal battery separator; Regulating $Li^+$ flux; Suppressing the formation and growth of lithium dendrites

锂离子电池具有循环寿命长、能量密度高及自放电低的优点，广泛应用于储能电池、消费类电池和动力电池行业[1]. 但随着人们对电池容量需求的不断增加，锂离子电池常用负极材料石墨的实际能量密度已接近其理论能量密度(372 mA·h/g)，迫切需要找到一种更高能量密度的负极材料[2~4]. 锂金属具有超高的能量密度(3860 mA·h/g)和最低的电化学电势(−3.04 V *vs.* SHE)，被认为是最理想的锂电池负极材料[5~8]. 然而，由于锂的不均匀剥离和沉积会引起锂枝晶的产生，导致不可逆的容量衰减，消耗电解质，还会刺破隔膜，造成短路，甚至引发火灾，大大限制了锂金属电池(LMB)的实际应用[9,10].

锂负极的粗糙表面和锂离子通量的不均匀分布是锂枝晶形成的主要原因[11]. 为了抑制锂枝晶的形成，研究人员已经进行了大量研究，包括构建三维结构的锂负极界面保护层[12,13]、设计固态电解质[14~16]和构筑三维集流体[17~19]. 这些策略都对抑制锂枝晶的形成起到了积极的作用，但由于通常涉及繁琐和危险的制作过程，不利于工业中大规模生产. 因此，亟需寻找一种安全可靠的抑制锂枝晶的方法. 隔膜作为电池的关键部件之一，其主要功能是确保离子的有效传输，并使电极绝缘以防止电池短路[20,21]. 隔膜在确保剧烈条件下电池的安全运行方面起着至关重要的作用. 研究发现，对隔膜进行改性是确保LMB稳定运行的有效方法[22,23]. 改性的复合隔膜可以通过机械阻挡、调节锂离子的均匀传输和锂的均匀沉积来抑制锂枝晶的生长. 目前，已经开发了一些陶瓷涂层材料，如$Al_2O_3$[24]、$Mg(OH)_2$[25]和勃姆石片[26]等作为隔离层. 然而，由于其高密度和厚涂层，限制了陶瓷涂层材料在LMB隔膜领域的实际应用. 近期研究发现：二维材料如石墨烯[27]、LiAl-LDH[28]等作为膜涂层，可以重新分配离子传输，引导锂离子均匀沉积，达到抑制锂枝晶的效果. 作为一种具有类石墨烯结构的二维材料，$MoS_2$纳米片因具有丰富的单层结构、缺陷位点和高离子电导率，在LMB领域备受关注. 但相关研究主要集中在锂金属负极保护方面[29~31]，至今还未发现其作为隔膜涂层的相关报道.

本文选择用芘-锂(Py-Li)作为化学插层试剂，通过化学插层法制备出$MoS_2$纳米片，然后在静电纺丝制备的聚丙烯腈(PAN)隔膜表面简单喷涂二维$MoS_2$纳米片，获得了一种功能化的复合隔膜($MoS_2$@PAN). 该复合隔膜不仅具有较高的耐热性和良好的电解质亲和性，而且可以利用$MoS_2$钝化锂金属的表面层，降低界面阻抗，促进$Li^+$在界面处的快速转移，让锂离子得到稳定的沉积/剥离. 因此，与传统的Celgard隔膜相比，使用$MoS_2$@PAN隔膜组装的LFP/Li电池实现了良好的循环性能和倍率性能，Cu/Li非对称电池表现出更高的库仑效率，Li/Li对称电池则可以保持14 mV的低过电位稳定循环500 h.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

芘(Py，纯度≥98%)、二硫化钼($MoS_2$，纯度≥98%)、乙二醇二甲醚(DME，纯度99%，水含量≤50 mg/kg)、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP，纯度≥99.5%)和无水乙醇(分析纯)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF，分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；P1361型聚丙烯腈(PAN)，斯百全化学试剂有限公司；磷酸铁锂正极粉末($LiFePO_4$，LFP，电池级)和2320型Celgard隔膜，东莞市科

路得新能源科技有限公司；炭黑，电池级，比利时Timical公司；聚偏氟乙烯(PVDF，电池级)，法国阿科玛公司；铜网，100目，航鹰丝网制品有限公司；CR2016型电池壳、不锈钢(SS)垫片、锂片、$LiPF_6$电解液[1 mol/L $LiPF_6$的EC/DMC/EMC(1/1/1，体积比)溶液]，苏州多多化学科技有限公司.

XRD-7000型X射线衍射仪(XRD)，日本岛津公司；S-4800型扫描电子显微镜(SEM)，日本日立公司；Talos F200型透射电子显微镜(TEM)，美国赛默飞公司；STA449F5型同步热分析仪(TGA)，德国耐驰公司；DSA25E型接触角测试仪，德国Kruss公司；IM6型光电测试系统，德国Zahner公司；CHI760型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；FM1205型静电纺丝机，上海东翔纳米科技有限公司；LAND CT3001A型电池测试系统，武汉蓝电电子股份有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 纳米片的制备 以Py-Li作为化学插层试剂，利用化学插层法制备$MoS_2$纳米片. 将茂和锂(1∶1，摩尔比)溶解在DME中，制备0.5 mol/L的Py-Li溶液；将0.8 g $MoS_2$粉末加入20 mL Py-Li溶液中并搅拌1 h；将混合物离心并弃去上清液以获得插层化合物，将插层化合物分散于水中，超声处理15 min来实现剥离；将制备的悬浮液在4000 r/min的转速下离心30 min以除去多层纳米片，得到纯化的悬浮液.

1.2.2 复合隔膜的制备 将8 g PAN粉末溶解在92 g DMF中，室温下搅拌12 h，获得纺丝液. 利用静电纺丝法制备PAN纤维膜，纺丝参数设置如下：外加电压30 kV，注射泵推进速度为1.5 mL/h，针头末端与收集器之间距离为20 cm，温度为(25±1) ℃，湿度控制在(45±4)%，得到的PAN纤维膜在60 ℃下干燥12 h. 将制备的$MoS_2$纳米片悬浮液与无水乙醇以体积比1∶1混合后(混合后悬浮液浓度为0.9 mg/mL)均匀地喷涂在PAN纤维膜上，$MoS_2$纳米片负载量为0.129 mg/cm$^2$(单面)，经过干燥、辊压及裁片后制成直径为19 mm的隔膜($MoS_2$@PAN复合隔膜).

1.2.3 扣式电池的组装及电化学性能测试 将LFP、炭黑(导电剂)、PVDF(粘结剂)以质量比7∶2∶1混合，加入NMP后研磨15 min得到浆料；将浆料均匀地涂覆在铝箔上，活性物质的负载量控制在0.98~1.04 mg/cm$^2$，然后于80 ℃下干燥12 h，裁剪辊压成直径12 mm的正极片. 在充满氩气的手套箱中组装扣式电池，$O_2$含量小于1 mg/kg，$H_2O$含量小于1 mg/kg. 以LFP为正极、锂片为负极、$LiPF_6$为电解液，分别组装了PAN隔膜、商品化隔膜(Celgard)、$MoS_2$@PAN复合隔膜的LFP/Li电池. 组装以锂片为正负极的Li/Li对称电池，以100目的铜网为正极、锂片为负极的Cu/Li非对称电池. 组装电解质浸渍隔膜组装的SS/SS对称电池，利用交流阻抗(EIS)测试不同隔膜的离子电导率，组装SS/Li电池进行线性扫描伏安法(LSV)测试. 在蓝电电池测试系统上对LFP/Li电池进行倍率和循环性能测试，对Li/Li对称电池进行锂沉积剥离测试，对Cu/Li非对称电池进行库仑效率测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $MoS_2$的XRD和TEM表征

将使用化学插层法制得的超薄$MoS_2$纳米片命名为PL-$MoS_2$，未剥离的大块$MoS_2$命名为Bulk-$MoS_2$，分别使用XRD和TEM进行详细的结构表征. 由图1(A)可见，所获得的PL-$MoS_2$和Bulk-$MoS_2$都显现出典型的六边形$MoS_2$(PDF# 06-0097)的特征峰，与Bulk-$MoS_2$相比，PL-$MoS_2$的(002)晶面特征峰显著减弱，表明存在丰富的单层结构[32]. 其中存在些许的杂峰，根据标准卡片PDF# 01-0330，这些峰主要是制备纳米片所用茂的衍射峰.

进一步离心分离大块的未剥离完全的$MoS_2$纳米片，得到纯净的悬浮液，获得TEM图像[图1(B)和(C)]. 由图1(B)可以看出，$MoS_2$纳米片呈现出平坦、几乎透明的超薄纳米片形状. 对比度的均匀性意味着$MoS_2$纳米片的厚度基本相同，并且很少观察到多层结构. 图1(B)插图显示了$MoS_2$纳米片悬浮液的丁达尔效应. 图1(C)示出了$MoS_2$纳米片的典型高分辨率TEM(HRTEM)图像，证明其为超薄的纳米片，并且仍然保持良好的六方对称单晶结构，没有损坏晶体结构. 相应的快速傅里叶变换(FFT)图像显示了一组六边形排列的斑点[图1(C)插图]，证明了所制备$MoS_2$纳米片的单晶性质[33].

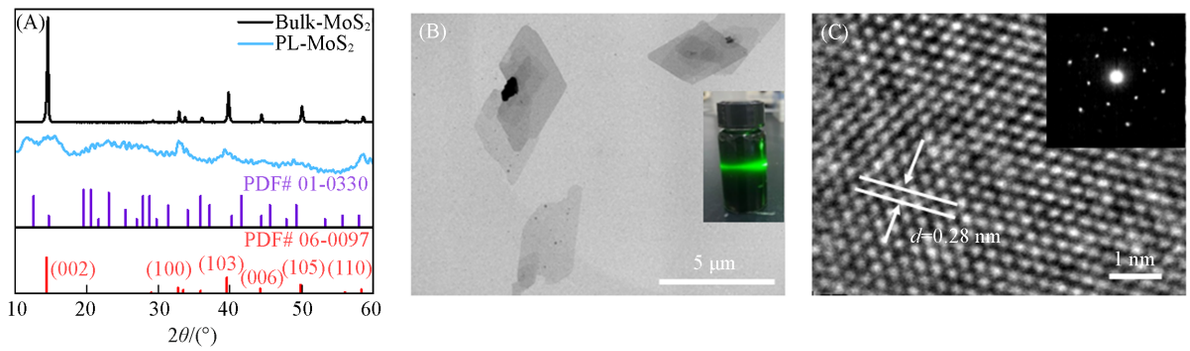



**Fig. 1 XRD patterns of Bulk-$MoS_2$ and PL-$MoS_2$(A), TEM image(B) and HRTEM image(C) of $MoS_2$ nanosheets**

Inset: (B) photograph of a $MoS_2$ nanosheet suspension; (C) corresponding Fast Fourier transform (FFT) patterns.

## 2.2 隔膜的形貌表征和理化性能

由图2(A)可以看出，$MoS_2$纳米片均匀地覆盖在PAN纤维上，但不可避免地出现了纳米片堆叠现象；在其放大图中可以看到超薄的$MoS_2$纳米片和光滑的纤维[图2(B)]，说明$MoS_2$纳米片成功附着在纤维上. 图2(C)示出了$MoS_2$@PAN复合隔膜的横截面SEM图像. 由于在液氮中淬断使得纤维层间出现分层现象，其厚度约为49 μm，表面有一层约1 μm厚的纳米片薄层.

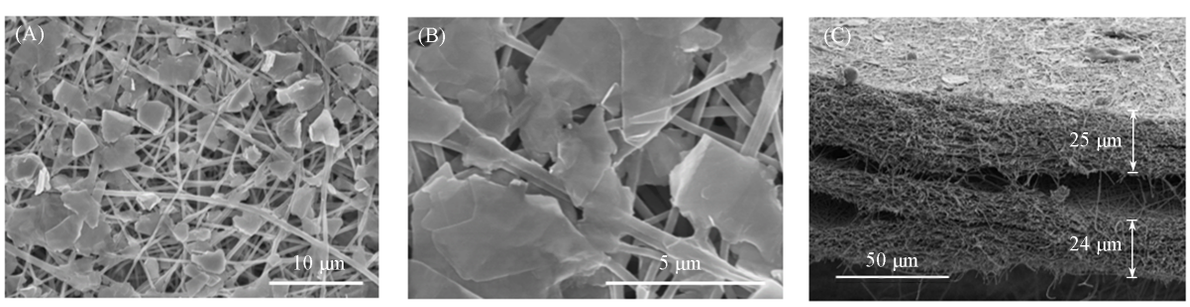



**Fig. 2 SEM images of the surface(A, B) and the cross-section(C) of the $MoS_2$@PAN separator**

与纯PAN隔膜在280 ℃左右开始表现出明显的质量损失相比，复合隔膜在330 ℃时才开始表现出明显的质量损失[图3(A)]，这可以解释为添加具有优异热稳定性的$MoS_2$可以提高复合隔膜的热稳定性. 孔径大小对锂枝晶的抑制有重要影响. 从孔径分布图[图3(B)]可知，纯PAN膜的平均孔径为510 nm，而$MoS_2$@PAN复合隔膜的平均孔径为330 nm，且孔径分布更均一. 复合隔膜孔径变小是由于$MoS_2$纳米片覆盖在纤维表面所致[图2(A)和(B)]，这可以防止电极材料或锂枝晶穿透隔膜. 喷涂$MoS_2$后，更小且更均一的孔径分布有利于$Li^+$通过复合膜时的均匀传输，抑制锂枝晶生成，从而降低电池的微短路.

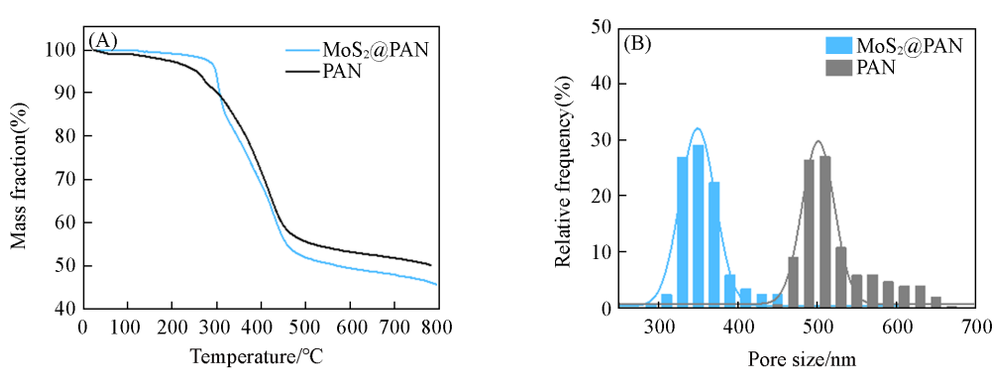



**Fig. 3 TGA curves(A) and pore size distribution(B) of $MoS_2$@PAN and PAN separators**

从隔膜电解液接触角测试结果[图4(A)~(C)]可以看出，$MoS_2$@PAN，Celgard和PAN隔膜的接触角分别为32.6°，63.8°和34.2°．$MoS_2$良好的电解液润湿性和亲和性可降低$Li^+$在复合隔膜内的转移阻抗．

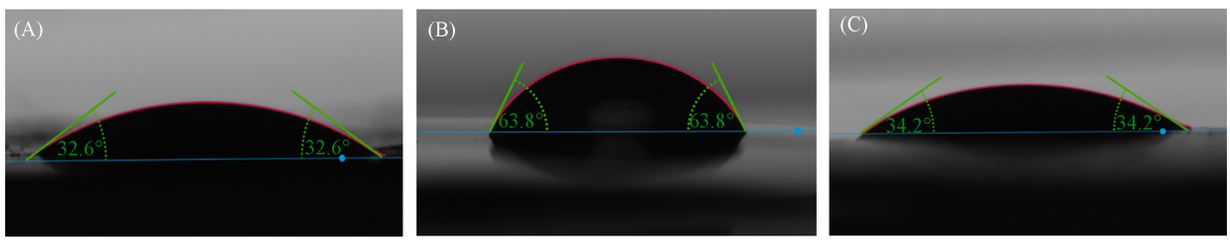



**Fig. 4　Contact angles of liquid electrolyte on the surface of $MoS_2$@PAN(A), Celgard(B) and PAN(C) separators**

将相关隔膜样品夹在两个玻璃片中，然后于250 ℃加热30 min，研究隔膜的热稳定性．由图5(A)可见，在250 ℃下加热30 min后，Celgard隔膜明显熔化，而PAN隔膜和复合隔膜则没有明显收缩．这是由于Celgard隔膜成分为聚烯烃，熔点低，热稳定性差；而PAN具有优异的热稳定性，$MoS_2$纳米片的加入可以进一步提高隔膜的热稳定性，这与隔膜的TGA曲线[图3(A)]结果相吻合．采用线性扫描伏安法(LSV)测试了不同隔膜组装的SS/Li电池的电化学稳定性．由图5(B)可见，直到电压增加到5.34 V(*vs.* $Li^+$/Li)，$MoS_2$@PAN隔膜才开始氧化分解，而Celgard和PAN隔膜的分解电压分别为5.14和5.21 V(*vs.* $Li^+$/Li)，这种改进归因于所制备的复合隔膜具有优异的电解质亲和力和吸收微量杂质的能力．$MoS_2$@PAN隔膜卓越的电化学稳定性显示出其在高压LMB中的潜在应用．图5(C)示出了电解质浸渍隔膜组装的SS/SS对称电池的Nyquist图，不同隔膜的离子电导率($\sigma$，mS/cm)可以利用下式计算：

$$\sigma = d/SR_b \tag{1}$$

式中：$R_b$(Ω)是隔膜的本体阻抗；$d$(cm)是隔膜厚度；$S$($cm^2$)是接触面积(本文中为2.06 $cm^2$)．

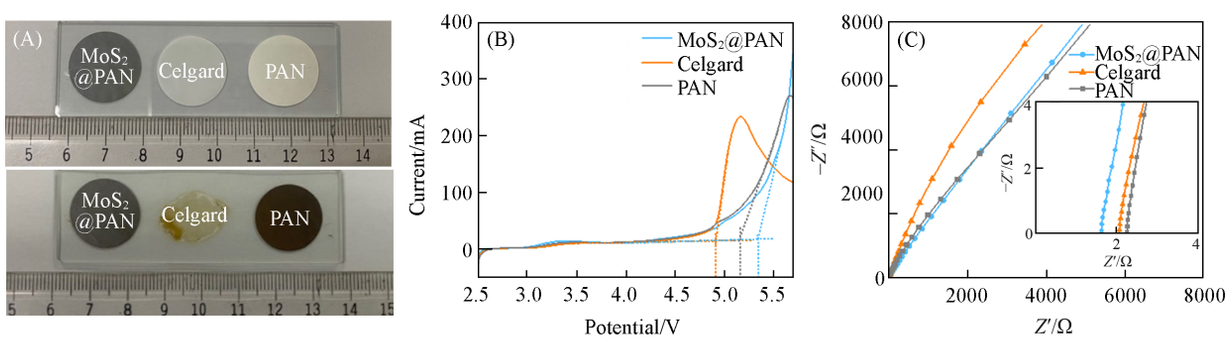



**Fig. 5　Optical photos before(up) and after(down) heating at 250 ℃ for 30 min(A), LSV curves(B) and AC impedance spectra(C) of $MoS_2$@PAN, Celgard and PAN separators**

Inset of (C): Nyquist plots at high-frequency.

$MoS_2$@PAN隔膜的离子电导率高达1.02 mS/cm，明显高于Celgard隔膜($\sigma$=0.42 mS/cm)和PAN隔膜($\sigma$=0.86 mS/cm)，这得益于$MoS_2$良好的电解液润湿性及亲和性．

此外，组装了Li/Li对称电池，利用恒电位极化结合交流阻抗法计算了$Li^+$迁移数($t_{Li^+}$)，计算公式如下：

$$t_{Li^+} = I_s(\Delta V - I_0R_0)/I_0(\Delta V - I_sR_s) \tag{2}$$

式中：$\Delta V$(mV)是施加的极化电压(本文中为10 mV)；$I_0$和$I_s$(A)分别是初始和稳态电流；$R_0$和$R_S$(Ω)分别为极化前后的界面电阻．由图6(A)~(C)可见，$MoS_2$@PAN隔膜的$t_{Li^+}$为0.590，高于Celgard隔膜($t_{Li^+}$=0.469)和PAN隔膜($t_{Li^+}$=0.515)，这主要是由于$MoS_2$的引入增加了复合隔膜的电解液润湿性及亲和性，更有利于$Li^+$的传输．

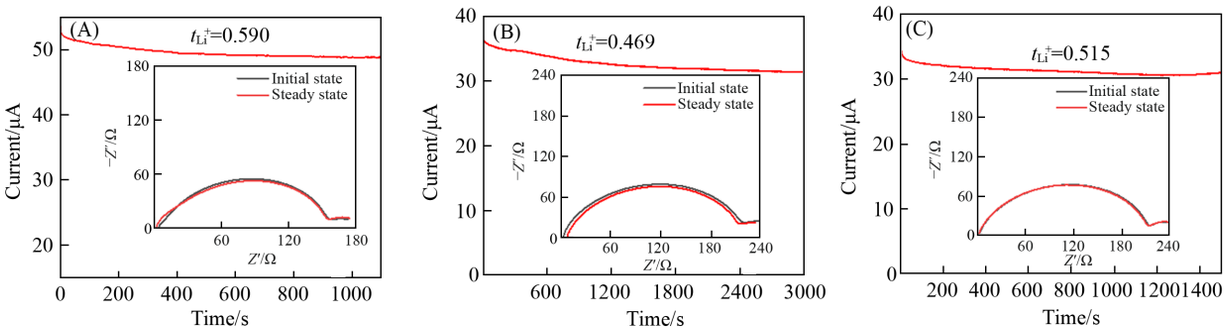



**Fig. 6 Results of potentiostatic polarization test of Li/Li symmetric cells with $MoS_2$@PAN(A), Celgard(B) and PAN(C) separators**

Insets: EIS spectra before and after polarization.

## 2.3 电池性能

众所周知，库仑效率(CE)是锂离子沉积/剥离可逆行为的一个重要表征．使不同隔膜的Cu/Li非对称电池在1.0 mA/cm²的电流密度下沉积1 h后完全脱出全部锂源(脱锂截止电压设置为0.5 V)，测试锂金属的可逆性．由图7(A)可见，Celgard和PAN隔膜组装的Cu/Li非对称电池的库仑效率分别在第50个循环和第40个循环后发生明显的衰减，然后库仑效率剧烈波动，表明此时电池已经短路．$MoS_2$@PAN隔膜组装的Cu/Li非对称电池表现出更稳定的循环，在经过80次循环后库仑效率仍保持在97%以上，这可以解释为$MoS_2$良好的电解质亲和性形成了对$Li^+$的整流作用，并诱导$Li^+$在集流体上均匀沉积，减少了死锂和锂枝晶的产生．

将不同隔膜组装的Li/Li对称电池在1 mA/cm²电流密度下充放电2 h，考察其循环稳定性．所有电池在最初的几次循环中都具有相对较高的电压极化[图7(B)]，这可归因于电极活化和固体电解质界面(SEI)膜的形成与分解．随着循环的进行，Celgard和纯PAN隔膜组装的对称电池在150 h的电势分别持续超过50 mV和70 mV，并且均在200 h后开始出现明显不稳定的电压波动，这可能是锂枝晶生长引起内部微短路导致的．相比之下，使用$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的对称电池表现出良好的循环性能，可稳定运行500 h，没有产生电位波动，这表明锂枝晶的生长得到了有效的抑制．

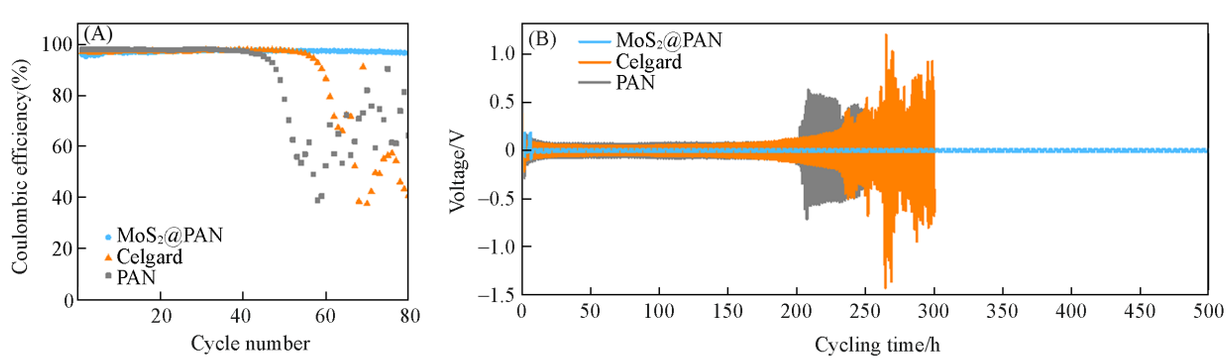



**Fig. 7 Coulomb efficiency of the Cu/Li cells(A) and cycling performance of symmetrical Li/Li cells(B) with $MoS_2$@PAN, Celgard and PAN separators**

此外，组装LFP/Li电池并测试了不同隔膜对电池倍率性能和循环性能的影响．由图8(A)可见，在2C的电流密度下，$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的电池在经过550次循环后，放电容量保持率高达90%；而Celgard隔膜组装的电池在经过100次循环后放电容量急剧下降，循环300次后放电容量保持率仅为58%；PAN隔膜组装的电池在循环150次后放电容量显著下降，循环500次后放电容量保持率为60%．$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的电池显示出更高的放电容量和循环稳定性．

倍率测试性能结果如图8(B)所示．使用$MoS_2$@PAN复合隔膜的电池在倍率恢复到2C后放电容量可以恢复，表明在高电流密度下，隔膜/锂负极界面在经历大的$Li^+$通量后仍可以自我调节来适应不同的电流密度．而使用Celgard和PAN隔膜的电池表现出较差的倍率性能．使用$MoS_2$@PAN复合隔膜的

电池表现出更好的循环性能和倍率性能可以解释为，$MoS_2$的存在提高了$Li^+$迁移数，降低了$Li^+$扩散电阻，提高了活性物质的利用率.

图8(C)和(D)示出了由不同隔膜组装的全电池循环测试前后的电化学阻抗谱，插图为相应的等效电路，其中$R_0$(Ω)为欧姆阻抗，$R_{int}$(Ω)为界面阻抗，$CPE_1$和$CPE_2$为恒相元件. 从图8(C)可以看出，$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的电池在循环前表现出与其优异的电化学性能一致的低界面阻抗(181 Ω)，而Celgard和PAN隔膜组装的电池循环前界面阻抗分别达到了237和304 Ω. 循环300次后，$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的电池界面阻抗降低为114 Ω，但Celgard和PAN隔膜组装的电池界面阻抗分别增大到了354和630 Ω[图8(D)]. $MoS_2$@PAN复合隔膜组装的电池具有较低的界面阻抗且循环后界面阻抗有所降低，可以解释为良好电解质亲和性$MoS_2$的存在提升了离子电导率和$Li^+$迁移数，这可以极大地促进电极-电解质界面的电荷转移，使锂离子得到了均匀的沉积/剥离，抑制了锂枝晶的形成. 相比之下，Celgard和PAN隔膜组装的电池在多次循环后SEI层不断被消耗，产生了锂枝晶和死锂，增加了电池电阻，这也与Cu/Li非对称电池和Li/Li对称电池的测试结果相符.

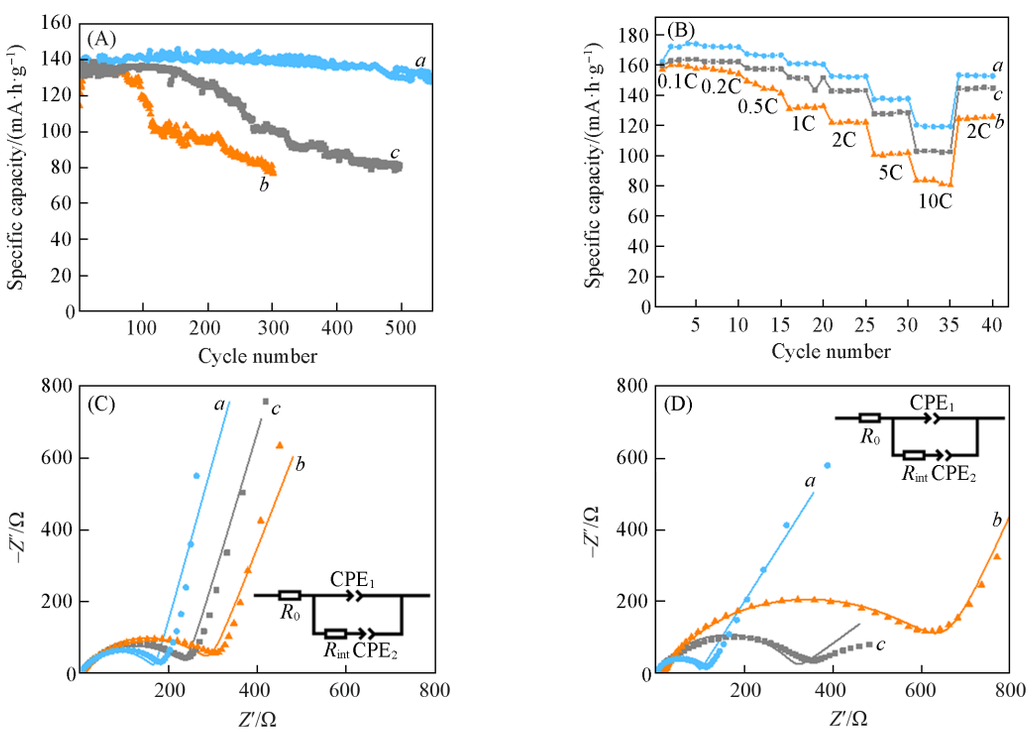



**Fig. 8 Cycling stability at 2C(A), rate capability(B), electrochemical impedance spectroscopy before (C) and after(D) 300 cycles at 2C of LFP/Li cells assembled with $MoS_2$@PAN(*a*), Celgard(*b*) and PAN(*c*) separators**

Insets of (C) and (D): equivalent circuit model.

为进一步验证$MoS_2$@PAN复合隔膜对锂枝晶生长的影响，拆解了循环后的Li/Li对称电池，并通过SEM观察了锂金属负极的表面形态. 可以清楚地观察到，使用Celgard和纯PAN隔膜的电池锂金属负极表面有不规则的凸起和凹陷[图9(A)和(B)]，产生类似苔藓状的死锂，这可归因于锂离子的不规则沉积. 相反，使用$MoS_2$@PAN复合隔膜的电池锂负极表面非常光滑平坦[图9(C)]，验证了$MoS_2$@PAN复合隔膜可以有效改善锂离子的不均匀沉积，进一步证明该隔膜对锂枝晶的形成和生长具有显著的抑制作用.

此外，本文还拆解了循环后的$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的LFP/Li电池，并对复合隔膜进行了SEM表征. 从图9(D)和(E)中可以清楚地看到，纤维和纳米片上有少许的白色点状物，这应该是电解液中的盐类残留. 与循环前相比，$MoS_2$纳米片的表面变得更加粗糙，边缘变得更加钝化，这可能是电解液

的溶胀作用及循环充放电过程中锂离子反复扩散、迁移导致的；PAN纤维的直径几乎未变，由于电解液的溶胀使纤维间的粘连结构增多，总体上复合隔膜的结构没有发生明显改变.

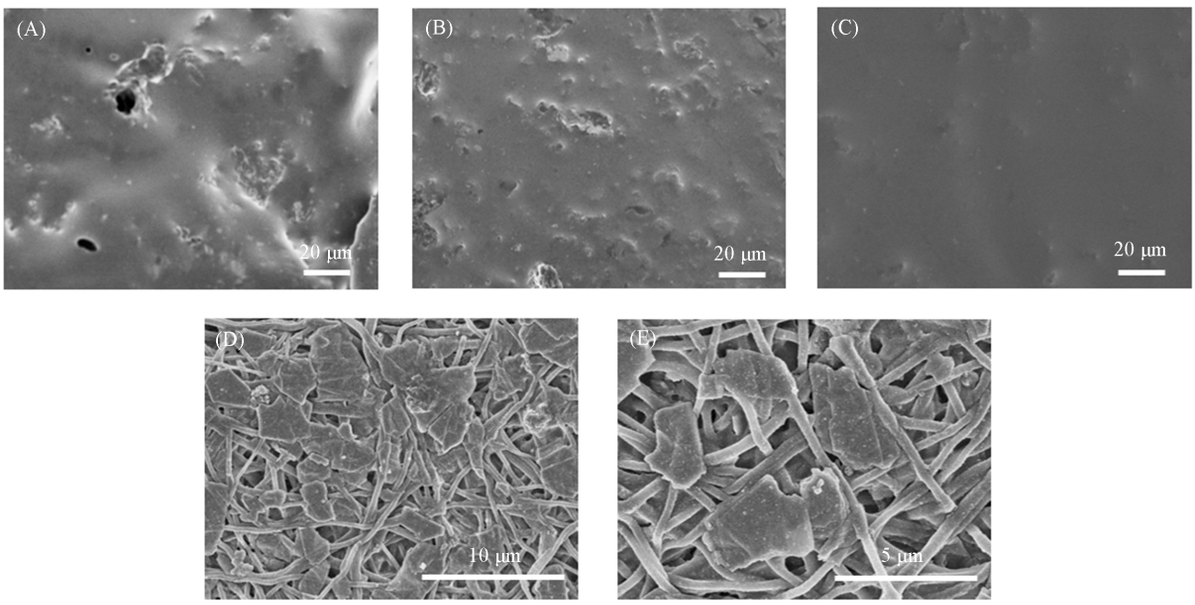



**Fig. 9 SEM images of Li anodes in Li/Li cells with Celgard(A), PAN(B) and $MoS_2$@PAN(C) separators after cycling for 500 h, and LFP/Li batteries equipped with $MoS_2$@PAN composite separators after cycling(D) and its enlarged view(E)**

图10为$MoS_2$@PAN复合隔膜和PAN隔膜的锂离子通量分布示意图. 由于复合隔膜优异的电解质亲和力有助于在循环过程中在整个锂金属区域上均匀分布锂离子通量，而且复合隔膜上的$MoS_2$纳米片的亲锂特性可以充当选择性离子筛，限制较大尺寸阴离子的扩散，这增加了$Li^+$的迁移数，有助于锂离子进行均匀的沉积/剥离. 相反，PAN隔膜由于没有这样的离子调节行为，在长期的锂沉积/剥离过程中导致不受控制的锂枝晶的形成.

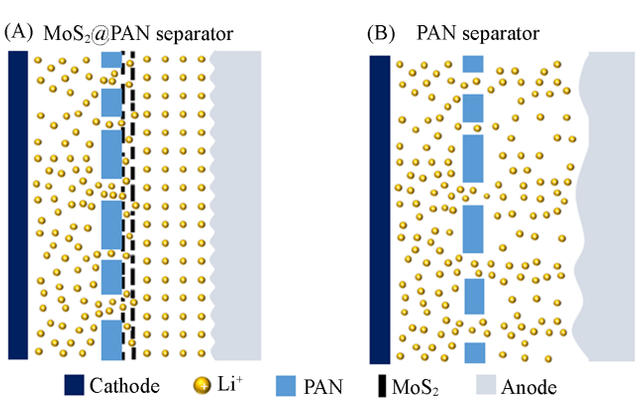



**Fig. 10 Schematic illustration of $Li^+$ flux distribution through $MoS_2$@PAN(A) and PAN(B) separators**

## 3 结　　论

分别利用化学插层法和静电纺丝技术制备$MoS_2$纳米片和PAN纤维膜，然后在PAN纤维膜上简单喷涂$MoS_2$纳米片来制备表面改性$MoS_2$@PAN复合隔膜. $MoS_2$可以提高离子电导率，促进$Li^+$在界面处的快速迁移，并重新分配锂离子流的分布，从而抑制锂枝晶的形成. 因此，使用这种复合隔膜组装的Li/Li对称电池可以在14 mV的低极化电压下稳定循环500 h，实现了无枝晶、均匀的锂沉积. 同时，$MoS_2$@PAN复合隔膜组装的LFP/Li电池在2C的倍率下循环550次后仍保持92%的初始容量. 该复合隔

膜的制备方法简单，适合大批量制备，为推动锂金属电池的产业化应用提供了一种新思路.

## 参 考 文 献

[1] Ye M., Xiao Y., Cheng Z., Cui L., Jiang L., Qu L., *Nano Energy*, **2018**, *49*, 403—410
[2] Choi N. S., Chen Z., Freunberger S. A., Ji X., Sun Y. K., Amine K., Yushin G., Nazar L. F., Cho J., Bruce P. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*(40), 9994—10024
[3] Zhang X., Yang Y., Zhou Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(10), 3040—3071
[4] Guan Y. B., Li W. L., Xie X. Y., Qu W., Shen J. R., Fu K., Guo C. J., Zhou S. Q., Fan H. J., Chu Y. J., Chen R. J., *Chem. J. Chinese Universitie*, **2019**, *40*(3), 536—541(管亦标, 李万隆, 谢潇怡, 曲薇, 沈进冉, 傅凯, 郭翠静, 周淑琴, 范红家, 褚永金, 陈人杰. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(3), 536—541)
[5] Kim H., Jeong G., Kim Y. U., Kim J. H., Park C. M., Sohn H. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*(23), 9011—9034
[6] Gao M., Li H., Xu L., Xue Q., Wang X., Bai Y., Wu C., *J. Energy Chem.*, **2021**, *59*, 666—687
[7] Li J., Kong Z., Liu X., Zheng B., Fan Q. H., Garratt E., Schuelke T., Wang K., Xu H., Jin H., *InfoMat*, **2021**, *3*(12), 1333—1363
[8] Cheng X. B., Zhang R., Zhao C. Z., Zhang Q., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*(15), 10403—10473
[9] Chi S. S., Liu Y., Song W. L., Fan L. Z., Zhang Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*(24), 1700348
[10] Xu Y., Zhou Y., Li T., Jiang S., Qian X., Yue Q., Kang Y., *Energy Storage Mater.*, **2020**, *25*, 334—341
[11] Kim J. K., Kim D. H., Joo S. H., Choi B., Cha A., Kim K. M., Kwon T. H., Kwak S. K., Kang S. J., Jin J., *ACS Nano*, **2017**, *11*(6), 6114—6121
[12] Chen C., Li S., Notten P. H. L., Zhang Y., Hao Q., Zhang X., Lei W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(21), 24785—24794
[13] Mo F., Chi X., Yang S., Wu F., Song Y., Sun D., Yao Y., Fang F., *Energy Storage Mater.*, **2019**, *18*, 423—428
[14] Duan H., Yin Y. X., Shi Y., Wang P. F., Zhang X. D., Yang C. P., Shi J. L., Wen R., Guo Y. G., Wan L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(1), 82—85
[15] Li J., Ma C., Chi M., Liang C., Dudney N. J., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*(4), 1401408
[16] Ren Z., Li J., Gong Y., Shi C., Liang J., Li Y., He C., Zhang Q., Ren X., *Energy Storage Mater.*, **2022**, *51*, 130—138
[17] Xu Y., Yu B., Wang Y., Tan F., Cheng G., Yang W., Gao H., Zhang Z., *Electrochim. Acta*, **2022**, *435*, 141337
[18] Cheng X., Ban J., Wang Q., Xu H., Shao G., Hu J., Cao G., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, *563*, 150247
[19] Li T., Gu S., Lin Q. W., Han J. W., Zhou G. M., Li B. H., Kang F. Y., *Chem. J. Chinese Universitie*, **2021**, *42(5)*, 1480—1500(李曈, 谷思辰, 林乔伟, 韩俊伟, 周光敏, 李宝华, 康飞宇. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(5), 1480—1500)
[20] Zhai P., Liu K., Wang Z., Shi L., Yuan S., *J. Power Sources*, **2021**, *499*, 229973
[21] Zhong S., Yuan B., Guang Z., Chen D., Li Q., Dong L., Ji Y., Dong Y., Han J., He W., *Energy Storage Mater.*, **2021**, *41*, 805—841
[22] Yao X., Song X., Zhang F., Ma J., Jiang H., Wang L., Liu Y., Ang H. E., Xiang H., *ChemElectroChem*, **2022**, *9*(12), e202200390
[23] Mo Y., Xiao K. K., Wu J. F., Liu H., Hu A P., Gao P., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2022**, *38*(6), 2107030(莫英, 肖逵逵, 吴剑芳, 刘辉, 胡爱平, 高鹏. 物理化学学报, **2022**, *38*(6), 2107030)
[24] Wang W., Yuan Y., Wang J., Zhang Y., Liao C., Mu X., Sheng H., Kan Y., Song L., Hu Y., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *2*(6), 4167—4174
[25] Han D. H., Zhang M., Lu P. X., Wan Y. L., Chen Q. L., Niu H. Y., Yu Z. W., *J. Energy Chem.*, **2021**, *52*, 75—83
[26] Feng K., Zhu Y., Zhang K. Q., Chen C., Liu Y., *J. Inorg. Mater.*, **2022**, *37*(9), 1009—1015(冯锟, 朱勇, 张凯强, 陈长, 刘宇. 无机材料学报, **2022**, *37*(9), 1009—1015)
[27] Chen Y., Li J., Ju Y., Cheng R., Zhai Y., Sheng J., Liu H., Li L., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *592*, 153222
[28] Lei Q. K., Zhang Q., Wu X. Y., Wei X., Zhang J., Wang K. X., Chen J. S., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *395*, 125187
[29] Yu L., Su Q., Li B., Huang L., Du G., Ding S., Zhao W., Zhang M., Xu B., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *429*, 132479
[30] Wen J., Song X., Li X., Yan C., Zou J., Wu H., Zhang Q., Zeng X., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2022**, *622*, 347—356
[31] Li B., Cao W., Wang S., Cao Z., Shi Y., Niu J., Wang F., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(32), e2204232
[32] Li Y., Chang K., Sun Z., Shangguan E., Tang H., Li B., Sun J., Chang Z., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, *3*(1), 998—1009
[33] Zhu X., Su Z., Wu C., Cong H., Ai X., Yang H., Qian J., *Nano Lett.*, **2022**, *22*(7), 2956—2963

(Ed.: W, K, M)