

锂硫电池 S@pPAN 正极用柔性黏结剂研究

李婷婷^{1,2}, 张阳², 陈加航², 闵宇霖¹, 王久林^{2,3}

(1. 上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 200090; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240; 3. 郑州大学 化学系, 郑州 450001)

摘要: 硫化聚丙烯腈(S@pPAN)作为锂硫电池正极材料实现了固-固转化反应机制, 没有多硫离子溶解现象, 但电化学循环过程中出现明显的体积变化, 其表面特性对电化学性能具有重要影响。本研究以单壁碳纳米管(SWCNT)与羧甲基纤维素钠(CMC)复配作为 S@pPAN 正极黏结剂, 调控 S@pPAN 表界面并缓解充放电过程中的体积变化。在 2C(1C=1672 mA·g⁻¹)电流密度下, 电池循环 140 圈后容量保持率为 84.7%, 在 7C 的大电流密度下仍能维持 1147 mAh·g⁻¹ 的高比容量。加入 SWCNT 后复配黏结剂薄膜的极限拉伸强度提升了 41 倍, 并且复配黏结剂能在循环中维持更加稳定的正极界面, 有效提升了锂硫电池的循环稳定性。

关键词: 锂硫电池; S@pPAN 正极; 羧甲基纤维素钠; 黏结剂; 界面稳定

中图分类号: TM911 文献标志码: A

Flexible Binder for S@pPAN Cathode of Lithium Sulfur Battery

LI Tingting^{1,2}, ZHANG Yang², CHEN Jiahang², MIN Yulin¹, WANG Jiulin^{2,3}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 3. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Sulfurized pyrolyzed poly(acrylonitrile) (S@pPAN) composite as cathode material of Li-S battery realizes a solid-solid conversion reaction mechanism without dissolution of polysulfides. However, its surface and interface characteristics influence the electrochemical performance significantly, and there are also obvious volume changes during electrochemical cycling. In this study, single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) were used as binder for S@pPAN cathode to regulate the surface of S@pPAN and alleviate volume changes during charging and discharging. At a current density of 2C, capacity retention rate of the batteries after 140 cycles was 84.7%, and a high specific capacity of 1147 mAh·g⁻¹ can still be maintained at a high current density of 7C. The ultimate tensile strength for the film of the composite binder increases by 41 times after adding SWCNT, and the composite binder guarantees a more stable electrode interface during operation, thereby effectively improves the cycle stability of the assembled lithium-sulfur batteries.

Key words: lithium-sulfur battery; S@pPAN cathode; sodium carboxymethyl cellulose; binder; stable interface

传统的锂离子电池有制备工艺简单、使用方便 等优势, 但是其能量密度低(一般低于 250 Wh·kg⁻¹)、

收稿日期: 2021-05-12; 收到修改稿日期: 2021-08-17; 网络出版日期: 2021-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(U1705255); 上海市优秀学术带头人计划(20XD1401900); 广东省重点研发计划(2019B090908001) National Natural Science Foundation of China (U1705255); Program of Shanghai Academic Research Leader (20XD1401900); Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (2019B090908001)

作者简介: 李婷婷(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: ltt190829@163.com

LI Tingting(1994-), female, Master candidate. E-mail: ltt190829@163.com

通信作者: 王久林, 研究员. E-mail: wangjiulin@sjtu.edu.cn

WANG Jiulin, professor. E-mail: wangjiulin@sjtu.edu.cn

成本高等问题依然突出^[1]。锂硫电池拥有更高的理论比能量密度($2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),被认为是极具发展潜力的下一代二次可充电电池。而且单质硫具有储量丰富、成本低、理论比容量达 $1672 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[12]等优势。但是传统的单质硫正极在充放电过程中会产生体积变化大(约 80%)^[3-4],极片粉化等问题,导致电池寿命缩短;且会生成可溶性的多硫化物,产生穿梭效应^[5-6],最终导致活性物质利用率低和电池循环稳定性差等一系列问题。

为了减小穿梭效应对电池性能的影响,研究者开发了許多硫基复合正极材料,以提高锂硫电池性能,如碳硫复合材料^[7-11],导电聚合物^[12-14]及金属氧化物^[15-17]与硫形成的复合材料等。王久林等^[18]将单质硫和聚丙烯腈(PAN)的混合物加热到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,反应制得硫化聚丙烯腈复合材料(S@pPAN),其在电极反应过程中发生固-固转化,从根源上解决了多硫化物的迁移扩散问题。之后,王久林课题组对 S@pPAN 复合材料进行了多方面的改进工作,比如提高硫利用率^[19]($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 95.6%),提高导电性^[20]($10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),延长循环寿命^[21](6C, 4000 圈),几乎无自放电现象^[22-23]。但是正极体积变化引起的界面问题严重影响了电池的循环稳定性。黏结剂是锂硫电池正极的重要组成部分,起到维持活性物质和紧密结合导电剂与集流体的重要作用。传统的油系黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)黏结强度差,且溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)对人体和环境都有不良影响,所以本研究试图开发水性黏结剂替代传统的油系黏结剂。此外,不可再生资源迅速减少促使人们采用环保和可持续的生物衍生原材料用于储能设备。生物衍生黏结剂通常是水溶性的,相对于聚丙烯酸(PAA)、聚醚酰亚胺(PEI)等合成黏结剂具有安全性高和成本低的优势。羧甲基纤维素钠(CMC)是纤维素的线性聚合衍生物,由不同羧甲基取代水平的 *D*-吡喃葡萄糖,通过 β -(1 \rightarrow 4)苷键连接组成^[24],通常在食品工业领域用作增稠剂、分散剂和稳定剂,也可以作为锂离子电池硅负极黏结剂,是一种可降解的生物类水性黏结剂。在电池第1圈循环过程中,正极黏结剂与电解液反应,在活性物质表面形成一层正极电解液界面(CEI)膜,该膜对电极具有良好的保护性,但是 CMC 的柔韧性和弹性较差,电极材料在充放电过程中发生明显体积变化,黏结剂不能有效应对这种体积变化,最终导致 CEI 膜破裂。修补裂痕需要黏结剂参与,随着电池循环持续进行,黏结剂含量逐渐降低,黏结效果大打折扣,电极表面出现微裂纹,并且活性物质和导电剂从集流体上脱落,

电极片的结构完整性难以维持,导致电池容量快速衰减,循环寿命缩短^[25-26]。鉴于 CMC 黏结剂韧性较差、易断裂,将 CMC 与特殊功能性材料进行复配可以提高其黏结效果并增加柔韧性,以维持电极结构和正极/电解液界面稳定,延长电池循环寿命。常用丁苯橡胶(SBR)与 CMC 复配作为电池黏结剂,SBR 的弹性可以起到缓冲电极体积变化的作用,这种复配黏结剂通常用于锂离子电池硅负极材料改性。近几年,将 SBR/CMC 用作锂硫电池正极黏结剂也时有报道。王魏文等^[27]研究发现以 SBR/CMC 用作黏结剂,循环后电极表面仍有明显裂痕,且由于硫的团聚以及硫与导电骨架接触效率较低,因此硫的利用率和可逆比容量不佳。本研究进一步探索适用于锂硫电池的 CMC 复配黏结剂体系,并选用 S@pPAN 作为硫正极材料,以期获得黏结性、柔韧性以及分散性良好的黏结剂,提高 S@pPAN 电极的循环稳定性,实现长循环寿命的 Li/S@pPAN 电池。

单壁碳纳米管(SWCNT)是一种通用添加剂,具有密度小、质量轻、导电性好等优势。本研究通过加入 SWCNT 对羧甲基纤维素钠进行修饰,增强黏结剂的韧性和极限拉伸强度。将该复合黏结剂(记为 SCMC)应用于 S@pPAN 作为正极材料的锂硫电池中,可以显著提高电池的循环稳定性。

1 实验方法

1.1 材料合成

按质量比 1:8 称取一定量的聚丙烯腈($M_w=1.5\times 10^5$, Aldrich)和单质硫,加入适量无水乙醇作为分散剂,在密封玛瑙球磨罐中均匀混合,球磨 6 h 后放入 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风烘箱干燥。烘干后,将块状混合物充分研磨。然后称取一定量的混合粉末置于石英舟中,在管式炉中氮气保护气氛下升温至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 6.5 h,得到硫质量分数为 41%的 S@pPAN 黑色粉末。

称取 20 mg SWCNT 置于样品瓶中,再加入 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 十二烷基苯磺酸钠(SDBS),超声处理 10 h 后,将 CMC($M_w=7\times 10^5$, Aldrich)添加到 SWCNT 悬浮液中(CMC 和 SWCNT 的质量比为 2:1)搅拌 2 h,得到 SCMC,其中固含量质量分数为 1%。另外,作为对照实验中使用的 CMC,与上文 SCMC 合成中使用的 CMC 完全一样,未经过其他处理。将 CMC 溶解在去离子水中,CMC 质量分数为 1%,样品标记为 CMCP。

1.2 电极制备及电池组装

将 S@pPAN、Super P 和黏结浆料(SCMC 或

CMCP)按照质量比 8 : 1 : 1 称量,置于聚四氟乙烯罐中球磨 2 h,其中黏结浆料质量按固相组分质量计算。用涂膜器把浆料涂在涂炭铝箔上,室温干燥后,用切片机制为 $\phi 12$ mm 的圆片,放入 70 °C 鼓风烘箱中干燥 6 h,经预烘干后,用压片机在 12 MPa 的压力下对极片进行处理,降低极片厚度,提高极片的压实密度。继续在 70 °C 真空干燥 6 h。待真空烘箱温度降到室温后,将极片迅速转移到手套箱中称量,待用。本研究中正极的活性物质单位面积载量约为 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。基于 SCMC 和 CMCP 制成的电极分别表示为 S@pPAN/SCMC 和 S@pPAN/CMC。

1.3 电化学性能测试

按照正极壳、正极片、隔膜、锂片的顺序组装成 2016 型扣式电池。电解液为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC) (体积比为 1 : 1)溶液+质量分数 10% 氟代碳酸乙烯酯(10% FEC),隔膜为聚乙烯(PE)隔膜。

使用新威电池测试系统对组装的电池进行恒流充放电测试。电池循环前静置 4 h,使电解液充分浸润隔膜和电极。充放电截止电压范围为 1.0~3.0 V,循环过程中保持 25 °C 恒定温度。在 2C 电流密度下进行长循环测试,并测试电池在 0.5C、1C、3C、5C、7C 电流密度下的倍率性能。通过 CHI 760E 电化学工作站进行循环伏安测试(CV),扫描速度为 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。比容量基于活性组分硫计算。

1.4 物理性能表征

采用日本岛津 Kratos 公司 AXIS UltraDLD 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)对电池循环后的锂片进行表面元素分析,在手套箱中完成制样。采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测试 S@pPAN 材料的 XRD 谱图。

用动态热机械分析仪(DMA Q850)测试黏结剂的应力-应变曲线。样品制备过程为:将 CMCP 和 SCMC 滴在平整洁净的聚四氟乙烯板表面,放入 55 °C 鼓风烘箱中干燥 8 h 成膜,切成条形后进行测试,分别记为 CMC 膜和 SCMC 膜。

循环后的极片在手套箱中用适量的 DMC 溶剂清洗三次,去除表面残余的电解液,自然干燥。采用日本 Hitachi 公司的 S-2150 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 物理性能表征

利用 XRD 研究 S@pPAN 材料中硫的存在形式。

在复合材料中,嵌入的硫可能是尺寸小于 10 nm 的微小颗粒,甚至在分子水平上,形成非晶态复合材料^[28]。图 1 中 $2\theta=25.2^\circ$ 处的特征峰对应于石墨化晶面(002),且复合材料中不存在硫的衍射峰,这表明硫在 S@pPAN 中呈非晶态。

对 SCMC 膜和 CMC 膜分别进行拉伸强度测试,其应力-应变曲线如图 2 所示。SWCNT 对聚合物复合材料的力学性能增强效果主要依赖于 SWCNT 与聚合物界面间较高的应力传递效率。SWCNT 与聚合物材料之间形成化学键并改善复合材料的界面黏结力,从而增强复合材料的应力传递能力,本研究中 SCMC 复合膜的极限拉伸强度提升了 41 倍。SWCNT 在提高复合材料韧性方面也有其自身优势。应力-应变曲线的积分面积对应材料断裂韧性,图 2 中 SCMC 膜的积分面积显著增大,说明其抗断裂韧性明显增强。这是由于 SWCNT 的桥联机制,在材料受到外力变形断裂过程中,复合材料中的 SWCNT 可以有效地连接微裂纹并延缓裂纹扩展,起到了增韧作用^[29]。

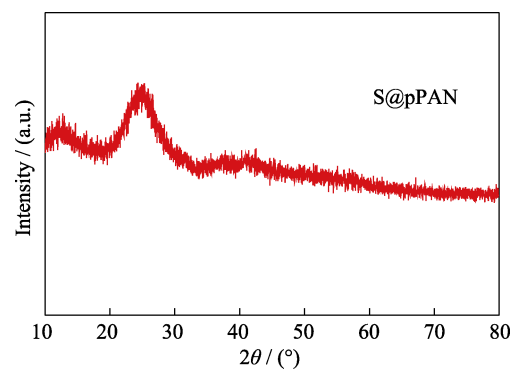


图 1 S@pPAN 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of S@pPAN

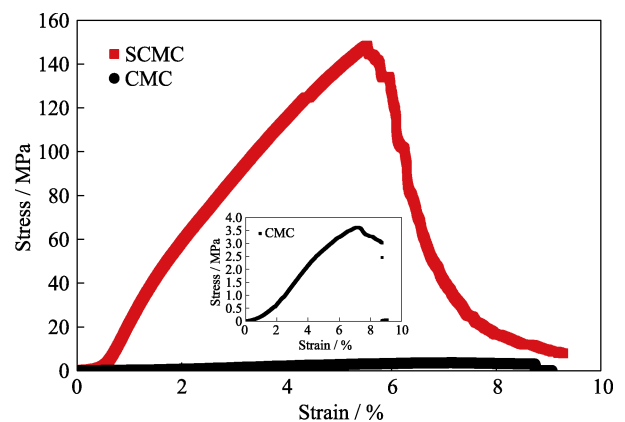


图 2 SCMC 膜和 CMC 膜的应力-应变曲线,插图为 CMC 膜相应的放大图
Fig. 2 Stress-strain curves of SCMC and CMC films with inset showing the corresponding magnified curve of CMC film

2.2 电化学性能

在 2C 的电流密度下分别测试两组电池的循环性能, 其中正极活性物质的面密度为 $0.64 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 结果如图 3 所示。两种电池在初始的 15 圈循环中放电比容量非常接近, 随后 S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li 电池的比容量开始快速衰减, 而 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池则可以继续保持稳定, 二者的放电比容量差距逐渐扩大。在循环 140 圈后, S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池的放电比容量为 $1195.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的比容量保持率为 84.7%, 而 S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li 电池的比容量仅有 $1012.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 比容量保持率为 71.7%, 远低于前者。循环性能测试结果表明加入 SWCNT 有效改善了电池的循环稳定性, 其原因是 SWCNT 优异的力学性能和优良的导电性不仅提升了电极的界面稳定性而且增强了其电子导电性。与表 1 中其它黏结剂相比, S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池循环稳定性突出, 说明 SCMC 在实用锂硫电池黏结剂中具有较强的竞争力。

在导电梯形结构中接枝的短链硫的 S@pPAN, 直接实现了固-固转化反应机制, 避免了多硫化物的

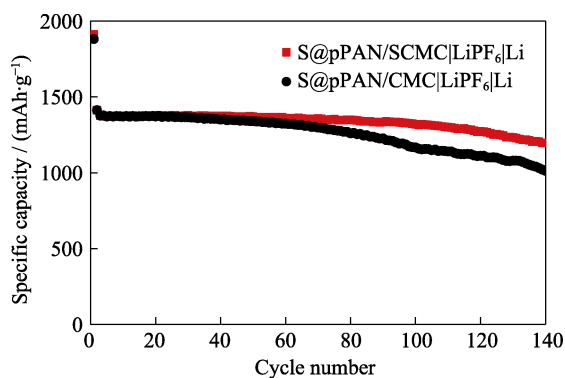


图 3 在 2C 倍率下 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 和 S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li 的电池循环性能曲线
Fig. 3 Cycling performances of S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li and S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li at 2C rate

表 1 不同黏结剂对硫正极电化学性能的影响

Table 1 Comparison of the electrochemical performances of sulfur-based cathodes with different binders

Binder	Cathode material	Active materials : Binder : Conductive agent	Cyclability/ (mAh·g ⁻¹)
GA ^[30]	S/C	8 : 0 : 2	1090(50th, 0.2C)
PAA ^[31]	S-CPAN	8 : 1 : 1	735(100th, 0.5C)
LA132 ^[32]	S-KB	8 : 1 : 1	885(50th, 0.2C)
SBR/CMC ^[33]	CNF-S	7 : 2 : 1	586(60th, 0.05C)
C-β-CD ^[34]	S@pPAN	8 : 1 : 1	1456(50th, 0.2C)
GG ^[35]	S@pPAN	8 : 1 : 1	1375(50th, 0.2C)
This work	S@pPAN	8 : 1 : 1	1170(147th, 2C)

溶解和穿梭。为验证 S@pPAN/SCMC 电极在电化学反应过程中没有多硫化物穿梭, 本研究对循环 50 圈后的 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池锂负极进行 XPS 分析, 如图 4 所见, XPS 谱图上显示出氧、氟、碳、磷等元素特征峰, 其中氟和磷来源于电解液中残留的锂盐(LiPF₆), 碳、氧源自有机溶剂的部分残留。在锂负极上未检测出硫相关的特征峰, 表明电池在充放电过程中没有出现多硫化物的溶解穿梭。

图 5(a, b)是 2C 倍率下两组电池在第 1、2、10、20、

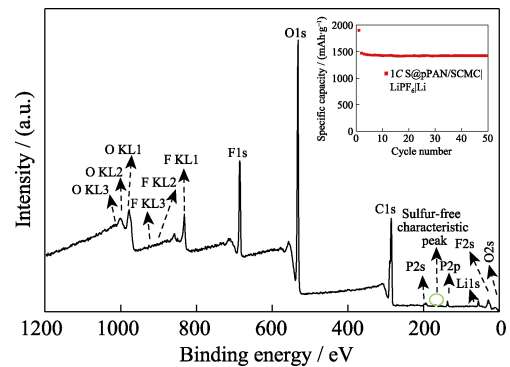


图 4 在 1C 循环 50 圈后 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池锂负极的 XPS 总谱, 插图为该电池在 1C 电流密度下 50 圈的循环性能曲线

Fig. 4 XPS total spectrum of lithium anode for S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li battery after 50 cycles at 1C rate with inset showing its corresponding cycling performance for 50 cycles

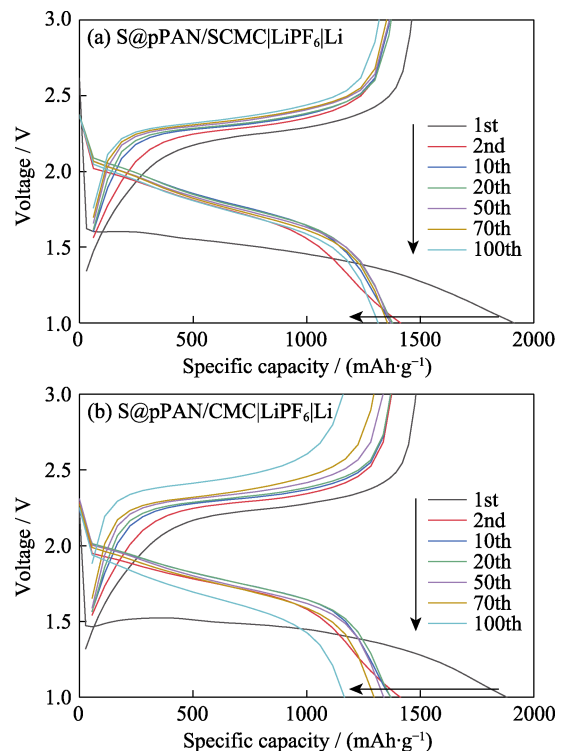


图 5 在 2C 倍率下(a)S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 和(b)S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li 的充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of (a) S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li and (b) S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li at 2C rate

50、70 和 100 圈的特征充放电曲线。放电平台是反映硫正极内反应机理的重要特征。 $S@pPAN$ 复合材料在第一个放电周期中电压滞后显著, 初次循环后, 电极的电导率得到改进, 导致放电过程的平台升高^[26]。 $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 和 $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池的第 2 圈放电平台都为 1.72 V, 充电平台都在 2.29 V 附近, 与文献[36]相符。 $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 电池从第 2 圈到 70 圈充放电曲线重合度较高, 说明在循环过程中电池内部极化的变化较小, 电极/电解液界面非常稳定。而与之对应的 $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池充放电曲线重合度较低, 充电曲线的电压平台明显上升, 随着循环次数增加电池内部极化明显增大, 导致 $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池的循环稳定性较差。

图 6 为两组电池分别以 0.5C、1C、3C、5C、7C、0.5C 的电流密度进行倍率性能测试的结果。小电流密度充放电时两组电极的放电比容量没有明显差别, 但随着电流密度增大, $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池的可逆比容量越来越低, 到 7C 时仅有 $971.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而此时 $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 电池仍能保持 $1147 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量, 当电流密度回到 0.5C 后两组电池的比容量都基本恢复。倍率性能测试结果显示大电流快速充放电时 $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 电池仍有较高的比容量, 这是因为加入 SWCNT 使得电极内部的体相电子电导率提高, 电极片形成导电网络, 可以有效分散电流密度, 并且循环过程中硫与 SWCNT 形成的导电骨架充分接触, 电极表面的硫转化动力学明显提升, 硫的利用率更高。

为探究加入 SWCNT 对硫正极性能的影响, 分别对两组电池进行循环伏安测试, 结果如图 7(a, b) 所示。循环伏安曲线显示, 在前三次循环过程中, 两组电池的氧化还原峰都没有明显偏移, 但是

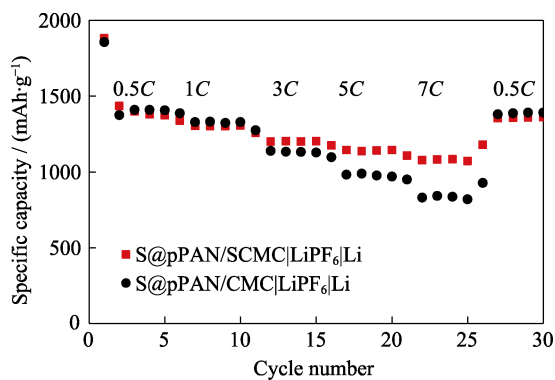


图 6 $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 和 $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池的倍率性能图

Fig. 6 Rate performance of $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ and $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$

$S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 电池的峰型更加尖锐且峰值电流(I_p)更大, 说明该电池的电极反应动力学更好。这是由于加入 SWCNT 增加了极片导电性, 有效提升了电池的电化学性能。

为了进一步分析 $S@pPAN/SCMC$ 电极的电化学性能的机理, 本研究利用 SEM 观察循环 100 圈后两组正极极片的表面形貌。从图 8(a, c)中可见, 两组电池中 $S@pPAN/CMC$ 正极表面有大量裂痕, 甚至出现了肉眼可见的粉化现象, 而 $S@pPAN/SCMC$

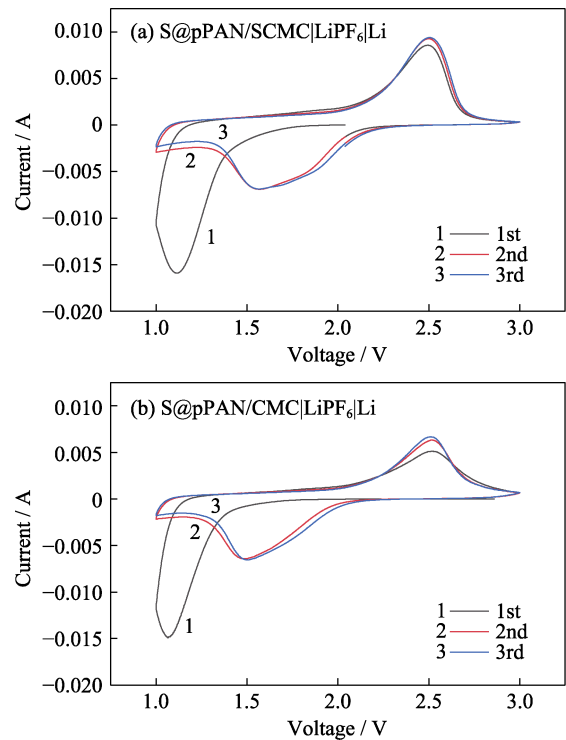


图 7 (a) $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ 和 (b) $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$ 电池的循环伏安曲线

Fig. 7 CV curves of (a) $S@pPAN/SCMC|LiPF_6|Li$ and (b) $S@pPAN/CMC|LiPF_6|Li$

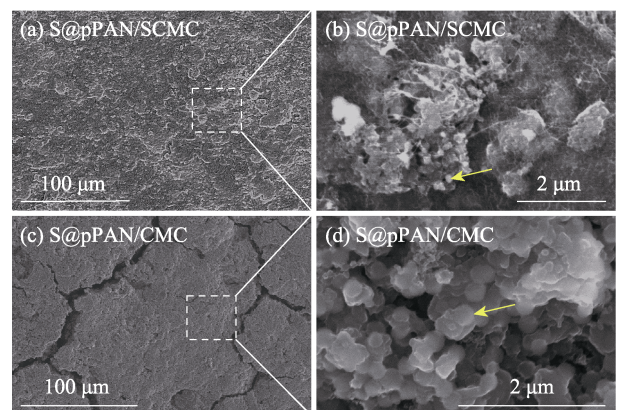


图 8 100 圈循环后(a, b) $S@pPAN/SCMC$ 和(c, d) $S@pPAN/CMC$ 电极的表面形貌 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of surface morphologies of (a, b) $S@pPAN/SCMC$ and (c, d) $S@pPAN/CMC$ electrodes after 100 cycles

正极的结构仍然保持完整, 表面没有出现明显的裂痕。图 8(b, d) 中黄色箭头处可以看到球形的 S@pPAN。值得注意的是, 在图 8(b) 中可见 SWCNT 能够有效覆盖活性物质颗粒的表面, 为整个电极构建了高速的电子传导通道。并且电极可以在电化学循环过程中保持结构完整, 证实 SWCNT 能够缓解充放电过程中的体积变化, 提高电极的机械稳定性。

2.3 失效分析

为了验证电池的失效机理, 本研究用循环后的正极重新组装电池, 更换负极、隔膜和电解液。值得注意的是, S@pPAN/CMC|LiPF₆|Li 电池循环 118 圈后, 其正极结构坍塌甚至从集流体上脱落, 这一现象可以通过 SEM 进一步确认。结构坍塌的 S@pPAN/CMC 正极片无法搭配新的锂片和电解液装配成纽扣电池。首次组装的 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池在 1C 电流密度下循环 105 圈(比容量为 1286.4 mAh·g⁻¹) 后容量突然下降, 结果如图 9 所示。循环 122 圈后更换电解液和锂片, 重新组装扣式电池, 其中电解液种类和添加量与首次组装电池保持一致。重新组装的 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池在同样的测试条件下继续进行充放电测试。测试结果表明, 重新组装后的电池, 循环 18 圈时比容量可以达到 1282.6 mAh·g⁻¹, 比容量恢复到 91.3%(以第二圈放电比容量 1405.1 mAh·g⁻¹ 为基准)。由此证实电池容量损失主要归因于负极稳定性不佳, 枝晶和界面反应导致电解液消耗和内部阻抗增大^[37]。

3 结论

本研究设计了一种新型三维网络黏合剂, 通过添加 SWCNT, 黏结剂韧性明显增加, 极限拉伸强度增加至未改性样品的 41 倍, 可以实现 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li

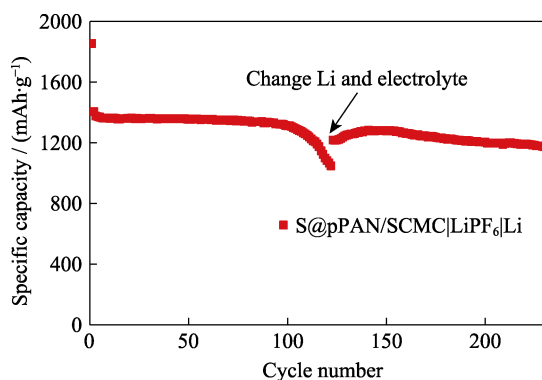


图 9 1C 倍率下 S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li 电池在重新组装前后的循环性能

Fig. 9 Cycling performance of S@pPAN/SCMC|LiPF₆|Li at 1C rate before and after reassembling

电池在 2C 电流密度下稳定循环 140 圈, 电池比容量保持率为 84.7%, 在 7C 大电流密度下仍能维持 1147 mAh·g⁻¹ 的高比容量, 并且循环后电极无裂纹, 说明 CMC 与 SWCNT 复配, 在提高黏结效果的同时, 可以加快充放电过程中的反应动力学, 并有效缓解 S@pPAN 正极体积变化。本研究的黏结剂改性方法简单环保, 不仅可以应用于高载量和高压实密度的锂硫电池正极, 还可以用于其它适用水性黏结剂的二次电池体系。

参考文献:

- [1] KUMAR R, LIU J, HWANG J Y, *et al.* Recent research trends in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(25)**: 11582–11605.
- [2] NOORDEN R V. The rechargeable revolution: a better battery. *Nature*, 2014, **507**: 26–28.
- [3] ZHANG Q, WAN H L, LIU G Z, *et al.* Rational design of multi-channel continuous electronic/ionic conductive networks for room temperature vanadium tetrasulfide-based all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 2019, **57**: 771–782.
- [4] SEH Z W, SUN Y M, ZHANG Q F, *et al.* Designing high-energy lithium-sulfur batteries. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(20)**: 5605–5634.
- [5] ZHANG L, LING M, FENG J, *et al.* Effective electrostatic confinement of polysulfides in lithium/sulfur batteries by a functional binder. *Nano Energy*, 2017, **40**: 559–565.
- [6] CHEN W, LEI T Y, QIAN T, *et al.* A new hydrophilic binder enabling strongly anchoring polysulfides for high-performance sulfur electrodes in lithium-sulfur battery. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(12)**: 1702889.
- [7] ZHU Q Z, QIAN Z, AN Y B, *et al.* Ultra-microporous carbons encapsulate small sulfur molecules for high performance lithium-sulfur battery. *Nano Energy*, 2017, **33**: 402–409.
- [8] FANG R P, ZHAO S Y, PEI S F, *et al.* Toward more reliable lithium-sulfur batteries: an all-graphene cathode structure. *ACS Nano*, 2016, **10(9)**: 8676–8682.
- [9] PARK S K, LEE J K, KANG Y C. Yolk-shell structured assembly of bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes embedded with Co nanocrystals and their application as cathode material for Li-S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(18)**: 1705264.
- [10] SHE Z W, LI W Y, CHA J, *et al.* Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1331.
- [11] YANG Y S, YAN S, CAO Z X, *et al.* Preparation of hierarchical porous carbon/sulfur composite based on lotus-leaves and its property for Li-S batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(2)**: 135–140.
- [12] WANG J, CHEN J, KONSTANTINOV K, *et al.* Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, **51(22)**: 4634–4638.
- [13] YANG H J, CHEN J H, YANG J, *et al.* Dense and high loading sulfurized pyrolyzed poly (acrylonitrile)(S@pPAN) cathode for rechargeable lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **31**: 187–194.
- [14] CHAI E Y, PAN J A, YUAN G L, *et al.* Preparation and electrochemical property of polyaniline coated opal shale/sulfur composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(11)**: 1165–1170.
- [15] LU L L, ZHANG Y, PAO Z, *et al.* Lithiophilic Cu-Ni core-shell

- nanowire network as a stable host for improving lithium anode performance. *Energy Storage Materials*, 2017, **9**: 31–38.
- [16] FAN Q, LIU W, WENG Z, *et al.* Ternary hybrid material for high-performance lithium-sulfur battery. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(40)**: 12946–12953.
- [17] MA G Q, WEN Z Y, WANG Q S, *et al.* Effects of CeO₂ nano-crystal on electrochemical properties of lithium/sulfur batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(9)**: 913–918.
- [18] WANG J L, YANG J, XIE J Y, *et al.* A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 2002, **14**: 963–965.
- [19] YANG H J, GUO C, CHEN J H, *et al.* An intrinsic flame-retardant organic electrolyte for safe lithium sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(3)**: 791–795.
- [20] YIN L C, WANG J L, LIN F J, *et al.* Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5(5)**: 6966–6972.
- [21] YANG H J, NAVEED A, LI Q Y, *et al.* Lithium sulfur batteries with compatible electrolyte both for stable cathode and dendrite-free anode. *Energy Storage Materials*, 2018, **15**: 299–307.
- [22] XU Z X, WANG J L, YANG J, *et al.* Enhanced performance of a lithium-sulfur battery using a carbonate-based electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**: 10372–10375.
- [23] WANG J L, HE Y S, YANG J. Sulfur-based composite cathode materials for high-energy rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 2015, **27(3)**: 569–575.
- [24] LI J, LEWIS R B, DAHN J R. Sodium carboxymethyl cellulose-a potential binder for Si negative. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, **10(2)**: A17–A20
- [25] KARKAR Z, GUYOMARD D, ROUE L, *et al.* A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes. *Electrochimica Acta*, 2017, **258**: 453–466.
- [26] YANG H J, CHEN J H, WANG J L, *et al.* Prospect of sulfurized pyrolyzed poly(acrylonitrile) (S@pPAN) cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(19)**: 7306–7318.
- [27] WANG W W, YUE X Y, MENG J K, *et al.* Comparative study of water-based LA133 and CMC/SBR binders for sulfur cathode in advanced lithium-sulfur batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **123(1)**: 250–257.
- [28] WANG J L, YANG J, WAN C R, *et al.* Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2003, **13(6)**: 487–492.
- [29] 高颖, 潘莉. 碳纳米管/聚合物基复合材料研究进展. 材料导报 A: 综述篇, 2014, **28(1)**: 59–78.
- [30] LI G R, LING M, YE Y F, *et al.* Acacia Senegal-inspired bifunctional binder for longevity of lithium-sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(21)**: 1500878.
- [31] LI G C, LI G R, YE S H, *et al.* A polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2(10)**: 1238–1245.
- [32] HONG X H, JIN J, WEN Z Y, *et al.* On the dispersion of lithium-sulfur battery cathode materials effected by electrostatic and stereo-chemical factors of binders. *Journal of Power Sources*, 2012, **324**: 455–461.
- [33] RAO M M, SONG X Y, LIAO H G, *et al.* Carbon nanofiber-sulfur composite cathode materials with different binders for secondary Li/S cells. *Electrochimica Acta*, 2012, **65**: 228–233.
- [34] WANG J L, YAO Z D, MONROE, *et al.* Carbonyl- β -cyclodextrin as a novel binder for sulfur composite cathodes in rechargeable lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(9)**: 1194–1201.
- [35] LI Q Y, YANG H J, XIE L S, *et al.* Guar gum as a novel binder for sulfur composite cathodes in rechargeable lithium batteries. *Chemical Communications*, **52(92)**: 13479–13482.
- [36] YIN L C, WANG J L, YU X L, *et al.* Dual-mode sulfur-based cathode materials for rechargeable Li-S batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48(63)**: 7868–7870.
- [37] CHEN J H, ZHANG H M, YANG H J, *et al.* Towards practical Li-S battery with dense and flexible electrode containing lean electrolyte. *Energy Storage Materials*, 2020, **27**: 307–315.