

# 一种水性多功能黏结剂对锂硫电池性能的影响

王天宇<sup>1,2</sup>, 齐舵<sup>2\*</sup>, 史颖<sup>1</sup>, 刘立志<sup>1</sup>, 蔡逸飞<sup>2</sup>

(1. 沈阳化工大学 高分子产业高端制造研究院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**以海藻酸钠(SA)与聚乙烯亚胺(PEI)为原料,制备了一种具有交联网络结构的SAPEI多功能锂硫电池正极水性黏结剂。采用FTIR对其进行了表征,考察了SAPEI黏结剂的黏结性、多硫离子吸附能力及对锂硫电池正极结构和电化学性能的影响。结果表明,SAPEI黏结剂的黏结强度高于传统商用聚偏氟乙烯(PVDF)黏结剂,反应过程中产生的酰胺键对多硫离子具有吸附作用。使用SAPEI黏结剂的锂硫电池在循环后硫正极呈现出更加均匀的微观形貌结构及更优的电化学性能。在0.2 C倍率下充放电200次后,其放电比容量仍保持在620 mA·h/g,容量保持率可达到72.6%,高于使用PVDF黏结剂的锂硫电池。

**关键词:** 锂硫电池; 水性黏结剂; 聚乙烯亚胺; 循环性能; 多硫离子吸附; 电子化学品

**中图分类号:** TQ430.7; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2023)12-2676-06

## Effect of a water-based multifunctional adhesive binder on the performance of lithium-sulfur battery

WANG Tianyu<sup>1,2</sup>, QI Duo<sup>2\*</sup>, SHI Ying<sup>1</sup>, LIU Lizhi<sup>1</sup>, CAI Yifei<sup>2</sup>

(1. *Advanced Manufacturing Institute of Polymer Industry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China*; 2. *School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China*)

**Abstract:** A multifunctional sodium alginate (SA) crosslinked polyethyleneimine (PEI) water-based adhesive binder SAPEI with cross-linked network structure for lithium sulfide battery cathode was prepared from SA and PEI and characterized by FTIR. The adhesion and polysulfide adsorption of SAPEI binder as well as its influence on the structure and electrochemical performance of the lithium sulfur battery cathode were further investigated. The results demonstrated that the SAPEI binder displayed a stronger binding capacity than conventional commercial polyvinylidene difluoride (PVDF) binder with the amide bond produced during the reaction showing an adsorption effect on polysulfide ions. After cycling, the lithium-sulfur battery with SAPEI binder had a more consistent microstructure and improved electrochemical performance. The specific discharge capacity was still 620 mA·h/g after 200 cycles of charging and discharging at a rate of 0.2 C, and the capacity retention rate could reach 72.6%, which was higher than that of a lithium-sulfur battery with PVDF binder.

**Key words:** lithium-sulfur batteries; water-based binders; polyethylene imine; cycling performances; polysulfide adsorption; electronic chemicals

随着人们对便携式电子设备和电动汽车等先进储能设备需求的不断增长,锂硫电池因其优异的理论能量密度和单质硫资源丰富、成本低的优势而引

起了广泛关注<sup>[1]</sup>。然而,在电池运行过程中产生的可溶性多硫化物的穿梭效应、单质硫和最终产物Li<sub>2</sub>S的绝缘性质以及硫正极在充放电过程中的巨大

收稿日期: 2022-02-17; 定用日期: 2023-03-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230111

基金项目: 国家自然科学基金项目(51903164)

作者简介: 王天宇(1998—),男,硕士生, E-mail: 850982481@qq.com。联系人: 齐舵(1988—),女,副教授, E-mail: qiduo2016@163.com。

体积变化, 导致锂硫电池容量快速衰减和循环寿命较差<sup>[2-4]</sup>。

为了解决上述问题, 许多研究者对硫正极进行了改性, 包括制备复合电极材料<sup>[5-6]</sup>、硫正极结构化构筑<sup>[7]</sup>、组装纳米结构电流收集器<sup>[8]</sup>等。聚合物黏结剂是硫正极不可缺少的组成部分, 主要作用为将硫单质与集流体上的导电剂黏结在一起, 保持硫正极结构的完整性, 缓解正极材料的体积膨胀<sup>[9-10]</sup>; 若黏结剂同时能够具备吸附多硫离子、促进锂离子传导等功能, 将显著提升电池性能<sup>[11-12]</sup>。目前, 商用的黏结剂为聚偏氟乙烯 (PVDF), PVDF 具有较宽的电化学稳定窗口和抗氧化能力, 但是其黏结性能有限, 并且对多硫化物吸附能力较弱。另外, PVDF 需要溶解在有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, NMP 成本高且具有毒性。因此, 开发新型、环保、高效多功能的水性黏结剂将有助于锂硫电池的进一步发展。聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种水溶性高分子聚合物, 其分子链段上大量的伯胺、仲胺和叔胺等强极性的含氮官能团使其具有优异的黏附性能<sup>[13]</sup>。但是 PEI 存在分子链柔性强、力学性能不佳的问题, 难以限制硫正极的体积膨胀。因此, 研究者通过结构改性或与其他黏结剂复合的方法对 PEI 黏结剂进行改性研究<sup>[14-16]</sup>, 不但赋予了 PEI 黏结剂良好的力学强度和黏合能力, 还能够通过黏结剂体系中的极性官能团与多硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}_6$ ) 的相互作用, 在电池运行过程中限制多硫化锂的溶解和扩散, 抑制穿梭效应, 延长锂硫电池的循环寿命。

海藻酸钠 (SA) 是一种生物基高分子, 具有良好的稳定性、水溶性和黏结性, 且安全环保、价格低廉。本工作利用 SA 对 PEI 进行交联改性, 制备了一种具有交联网络结构的 PEI 基 SAPEI 黏结剂, 并采用 SAPEI 黏结剂制备硫正极, 应用于锂硫电池, 对黏结剂的化学结构、多硫吸附性能、电池性能、循环后电极结构稳定性等进行了详细表征。本工作为锂硫电池高性能环保型黏结剂的开发提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

超级导电炭黑 (Super P), 电池级, TIMCAL 公司; PEI、SA、升华硫、 $\text{Li}_2\text{S}$ , AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; PVDF、隔膜 Celgard 2400、涂炭铝箔, 电池级, 科路得实验器材科技有限公司; NMP, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 金属锂片, 电池级, 兴化市贝诺特电池材料有限公司; 锂硫电池电解液 LS002、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、1,3-二氧戊环 (DOL)、乙二醇二甲醚 (DME), 电池级, 苏州多多试剂有限公司。

ZKX 型真空手套箱, 米开罗那 (中国) 有限公司; Autolab 电化学工作站, 瑞士万通中国有限公司; Land CT2001A 电池测试系统, 武汉蓝电电子有限公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国尼高力公司; Thermo K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; HD-B609B-S 型电子拉力仪, 东莞市海达仪器有限公司; Tescan 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克泰思肯公司。

### 1.2 SAPEI 黏结剂及硫正极极片的制备

称取 0.5 g SA 粉末溶解在 18 mL 去离子水中, 置于磁力搅拌台上搅拌 3 h 得到均匀的 SA 水溶液; 加入 SA 与 PEI 质量比分别为 7 : 3、6 : 4、5 : 5 和 4 : 6 的 PEI 进行超声, 使 SA 与 PEI 能充分混合, 得到 SAPEI 溶液, 按照 SA 与 PEI 质量比将样品分别标记为 SAPEI-73、SAPEI-64、SAPEI-55 和 SAPEI-46。

将升华硫与 Super P 按 6 : 4 的质量比球磨均匀, 在 155 °C 的烘箱加热 12 h, 降至室温后干燥保存得到硫碳复合物。以质量比 8 : 1 : 1 称取硫碳复合物、Super P、SAPEI 黏结剂, 硫碳复合物的质量为 120 mg。首先, 按比例称取硫碳复合物和导电剂, 将二者放入研钵进行充分研磨, 然后加入 280 mg 的 SA 与 PEI 质量比分别为 7 : 3、6 : 4、5 : 5 和 4 : 6 的 SAPEI 溶液制备浆料。最后, 将混合均匀的浆料用刮刀均匀涂布在涂炭铝箔上, 移入真空干燥箱中 60 °C 干燥约 12 h 得到极片。其制备流程示意图 1。为了进行比较, 采用相同的方法分别制备了 PVDF、SA 和 PEI 黏结剂的极片。其中, PVDF 以 1 mL NMP 为溶剂; SA 和 PEI 配制成质量浓度为 50 g/L 的水溶液。制备的正极片载硫量均约为 1 mg/cm<sup>2</sup>。

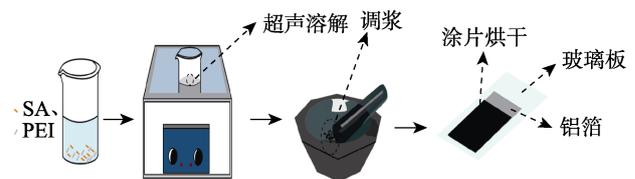


图 1 SAPEI 黏结剂用于制备极片流程示意图

Fig. 1 Flow chart of SAPEI binder used to prepare polar sheets

### 1.3 电池的制备

在氩气气氛的真空手套箱中, 以 1.2 节中制备的电极片为正极、隔膜 Celgard 2400 为隔膜、金属锂为负极, 装配 CR2032 扣式电池, 所用的电解液为 1 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) DME+DOL [V(DOL) : V(DME)=1 : 1] 溶液。装配好的电池在测试前经过 12 h 常温的静置。

### 1.4 剥离强度测试

剥离强度测试参照文献<sup>[17]</sup>的方法。将测试极

片剪切成 30 mm、宽 10 mm 的样条，并用双面胶固定在铝板上。然后用透明胶带黏附在样品条上，使用电子拉力仪以 10 mm/min 的拉伸速度在 180° 下拉伸透明胶带，直到胶带脱离样品条，得到剥离强度数据。

1.5 多硫化物吸附测试

在充满氩气的真空手套箱中，将质量为 38 mg 的 Li<sub>2</sub>S 和单质硫粉末以 1 : 5 的物质的量比溶解在 DOL+DME [ V(DOL) : V(DME)=1 : 1 ] 溶剂中，在 70 °C 下搅拌 12 h 得到 1 mol/L 的 Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 溶液。取 5 mL Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 溶液并分别加入 15 mg 的 SA、PEI、PVDF 和 SAPEI-64 黏结剂，静置 12 h 观察其颜色变化，若溶液颜色变浅，说明黏结剂对多硫化物具有吸附作用。

1.6 电化学性能测试与表征

通过傅里叶变换红外光谱仪表征黏结剂的化学结构。采用电池测试系统测试电池的循环性能，测试电压范围为 1.7~2.8 V，倍率 0.2 C。采用电化学工作站测试电池的循环伏安 (CV) 曲线，电压区间为 1.7~2.8 V，扫描速率为 0.1 mV/s。采用电化学工作站进行电化学阻抗 (EIS) 测试，测试频率范围为 0.01~100 kHz，交流电压振幅为 5 mV。通过 SEM 分析电极的形貌。通过 XPS 分析黏结剂对多硫化物的吸附性能。

2 结果与讨论

2.1 SAPEI 黏结剂化学结构分析

图 2 为 SA、PEI 和 SAPEI 的红外谱图。

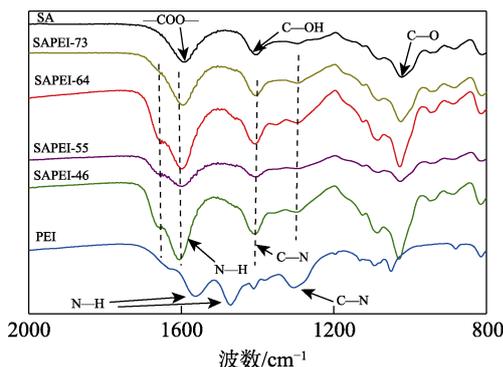


图 2 SA、PEI 和 SAPEI 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of SA, PEI and SAPEI

从图 2 可以看出，1560 和 1471 cm<sup>-1</sup> 处为 PEI 中的 N—H 弯曲振动吸收峰，1304 cm<sup>-1</sup> 处为 PEI 中 C—N 的伸缩振动吸收峰<sup>[14]</sup>。SA 的 FTIR 光谱在 1591、1405 和 1021 cm<sup>-1</sup> 处出现特征峰，分别对应于 SA 中的 C=O 伸缩振动、C—OH 伸缩振动和 C—O 伸缩振动吸收峰<sup>[18]</sup>。而 SAPEI 的红外光谱在 1653、1410 和 1297 cm<sup>-1</sup> 处出现新峰，分别为酰胺的 C=O 拉伸振动、C—N 的伸缩振动和酰胺 III 带吸收峰<sup>[19]</sup>，

1598 cm<sup>-1</sup> 处对应伯酰胺中 N—H 的伸缩振动吸收峰，同时 PEI 中氨基的 N—H 峰明显消失，证明氨基发生了反应。综上，SAPEI 的红外谱图显示了酰胺的 C=O 键、N—H 键、C—N 键的存在，证明 SA 与 PEI 成功发生了反应。

2.2 锂硫电池电化学性能分析

为了观察电池的循环稳定性，在 0.2 C 倍率下进行 200 次的充放电循环测试。图 3 是以 PVDF、SA、PEI 和 SAPEI 为黏结剂的硫正极循环性能曲线。以 PVDF、SA、PEI、SAPEI-73、SAPEI-64、SAPEI-55 和 SAPEI-46 为黏结剂的锂硫电池的首次放电比容量分别为 815、696、597、729、854、750 和 781 mA·h/g。在充放电循环 200 次以后，放电比容量分别为 360、466、406、502、620、526 和 541 mA·h/g，容量保持率分别为 44.2%、67.0%、68.0%、68.9%、72.6%、70.1% 和 69.3%。相比于 PVDF、SA 和 PEI，以 SAPEI 为黏结剂的锂硫电池不仅放电比容量高，而且容量保持率也更高，循环稳定性更好，说明 SA 和 PEI 反应生成新的酰胺键交联网络对锂硫电池的性能提升有明显的促进作用。另外，在 SAPEI 体系中，电池性能随 SA 与 PEI 比例的不同而发生了变化。以 SAPEI-73 为黏结剂的电池放电比容量较低，其库仑效率也低于其他比例，可能是由于 SA 含量较多，无法与 PEI 充分交联，导致强度较弱，影响正极结构的稳定。随着 PEI 用量的提高，SAPEI-64 为黏结剂的电池的放电比容量、容量保持率和库仑效率均达到最高水平。而继续增加 PEI 用量，SAPEI-55 和 SAPEI-46 为黏结剂的电池性能有所下降。这可能是因为 SAPEI-64 在正极中能够形成最佳的交联网络结构。下文以 SAPEI-64 为研究对象，研究共混黏结剂样品在电化学性能、电极黏结性、多硫离子吸附性能等方面的表现，探讨其对锂硫电池性能的影响，并采用 SA、PEI 以及商品化 PVDF 黏结剂作为对照。

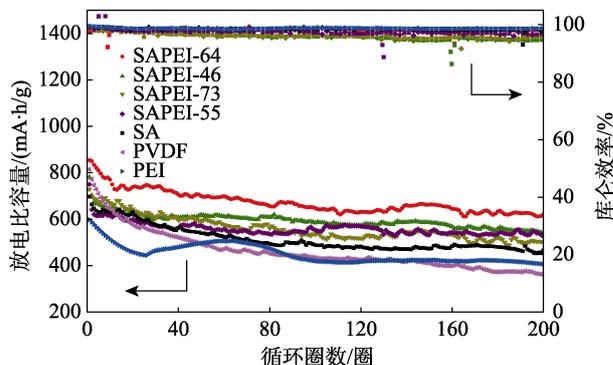


图 3 不同黏结剂制备的电极的循环性能曲线  
Fig. 3 Cycling performance curves of electrodes prepared with different binders

图 4 是分别以 PVDF、SA、PEI 和 SAPEI-64 为黏结剂的锂硫电池在 0.2 C 倍率下第 100 圈的充放电曲线。图中的 4 条曲线均有两个放电平台, 对应于放电过程中单质硫的两步还原过程。相比于 PVDF 黏结剂、SA 黏结剂和 PEI 黏结剂, SAPEI-64 黏结剂制备的硫正极有更长的放电平台, 经过 100 圈循环后放电比容量为 662 mA·h/g, 并且采用 SAPEI-64 黏结剂的电池具有更小的极化电压, 表明其具有更快的氧化还原动力学。这可能是由于 SAPEI-64 黏结剂对溶解在电解质中的多硫化物具有很好的化学亲和力, 易溶于电解液的多硫化物, 能够在正极区域被固定, 并完全还原为  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ , 所以氧化还原反应快, 电化学稳定性更高。而 PVDF 黏结剂、SA 黏结剂和 PEI 黏结剂对多硫化物的吸附能力较弱, 导致在循环时多硫化物穿梭效应严重<sup>[20]</sup>, 造成了活性物质的流失以及电池极化的增大。

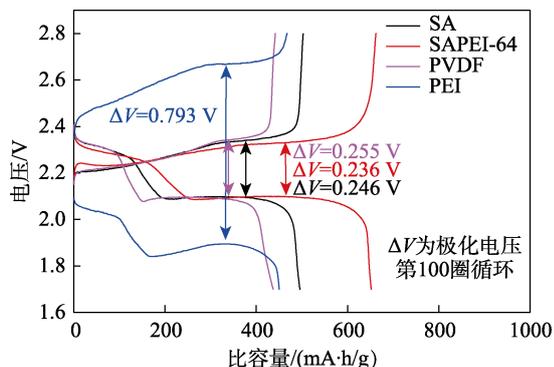


图 4 分别以 PVDF、SAPEI-64、SA 及 PEI 为黏结剂的锂硫电池在 0.2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge and discharge curves of lithium-sulfur batteries with PVDF, SAPEI-64, SA and PEI as binders at 0.2 C rate, respectively

为了进一步研究 SAPEI-64 锂硫电池的电化学性能, 进行了 CV 测试, 结果见图 5。如图 5 所示, 4 种黏结剂的 CV 曲线均显示出锂硫电池的氧化还原特征峰。两个还原峰对应单质硫 ( $\text{S}_8$ ) 被还原为长链多硫化物及将长链多硫化物还原为短链多硫化物, 最终得到  $\text{Li}_2\text{S}$  的过程。一个氧化峰对应  $\text{Li}_2\text{S}_6$  逐渐被氧化成多硫离子, 并最终转化为  $\text{S}_8$  的过程<sup>[21]</sup>。相比于 PVDF 黏结剂, SA 黏结剂制备的硫正极氧化峰和还原峰的电位差较小, 而 PEI 黏结剂制备的硫正极氧化峰与还原峰电位差较大, 说明 SA 黏结剂制备的硫正极在循环过程中具有较小的极化。与 PVDF、SA、PEI 黏结剂制备的硫正极相比, SAPEI-64 黏结剂制备的硫正极氧化电流峰值更大, 氧化还原峰更尖锐清晰, 且氧化峰和还原峰的电压差更小, 表明以 SAPEI-64 黏结剂制备的硫正极具有更快的氧化还原反应和更高的电极反应活性。

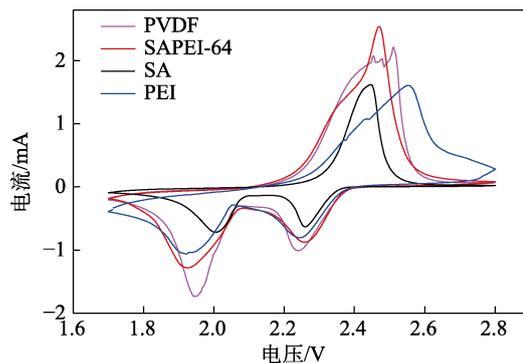


图 5 分别以 PVDF、SAPEI-64、SA 及 PEI 为黏结剂的锂硫电池的 CV 曲线

Fig. 5 CV curves of lithium-sulfur batteries with PVDF, SAPEI-64, SA and PEI as binders, respectively

图 6 是分别以 PVDF、SA、PEI 和 SAPEI-64 为黏结剂的锂硫电池频率范围在 0.01~100 kHz 的交流阻抗谱和等效电路模型,  $R_e$  为电解质电阻,  $\Omega$ ;  $R_{ct}$  为界面电荷转移电阻,  $\Omega$ ; CPE 为代替电容的恒相元件;  $W_o$  为锂的多硫化物扩散引起的韦伯阻抗,  $\Omega$ 。图 6 中的 4 条曲线均由高频区的半圆及低频区的倾斜直线构成。低频区直线与锂离子在电池内部固相活性物质的扩散有关, 而电荷迁移电阻主要从阻抗谱中高频段半圆表现出来<sup>[22]</sup>。从图 6 可以看出, 使用 SAPEI-64 作为黏结剂的电池的阻抗较小, 说明以 SAPEI-64 为黏结剂的硫正极在循环的过程中能提供有效的电子导电网络及稳定的界面结构。这是因为, SAPEI-64 黏结剂的交联网络结构能够维持硫和导电剂的稳定接触。

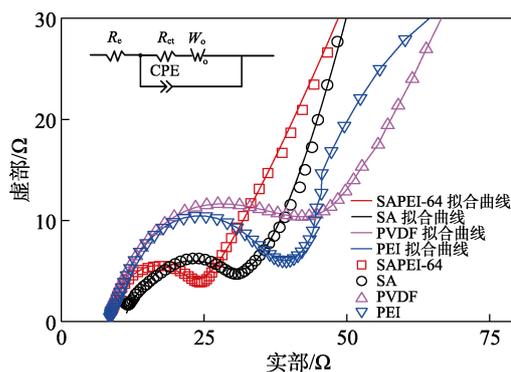


图 6 分别以 PVDF、SAPEI-64、SA 及 PEI 为黏结剂的锂硫电池的 EIS 曲线

Fig. 6 EIS curves of lithium-sulfur batteries with PVDF, SAPEI-64, SA and PEI as binders, respectively

### 2.3 黏结性能和极片结构稳定性分析

为了进一步研究 PVDF、SA、PEI 和 SAPEI-64 黏结剂的黏结性能, 通过 180°剥离实验对它们的黏结力进行了表征, 结果见图 7。黏结剂优异的黏结性能也可以进一步提高硫正极的电化学性能。如图 7 所示, SAPEI-64 黏结剂表现出优异的黏结性能,

其剥离力比 PVDF、PEI、SA 黏合剂制备的电极的剥离力高 100%左右。这与前文电化学性能对应,证实 SAPEI-64 黏合剂的优异黏结性能在保持硫正极的结构完整性和提高电极的循环稳定性方面发挥了重要作用。更强的黏附力可归因于 SAPEI-64 黏结剂中的交联网络结构。

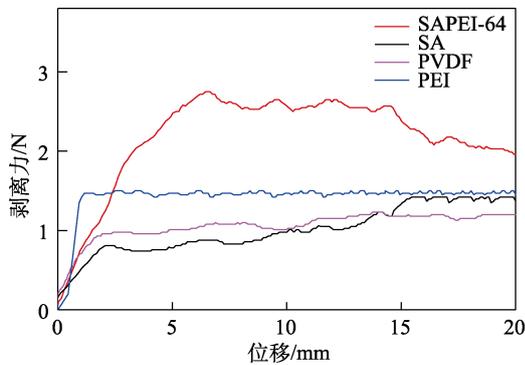


图 7 不同黏结剂的黏结性能

Fig. 7 Bonding properties of different binders

采用 SEM 对循环后 PVDF、SA、PEI 和 SAPEI-64 黏结剂的硫正极极片进行了测试,结果见图 8。如图 8a 所示,采用 SAPEI 黏结剂的硫正极在电池循环 100 次后仍保持完整的表面形态,几乎没有大的裂纹。从该极片的 SEM 图也可以看出,导电剂和活性材料通过黏合剂牢固地结合在一起,证明该水性聚合物黏合剂具有优异的黏合性能。采用 PEI 黏结剂的硫正极在 100 次循环后,极片表面存在轻微裂痕(图 8d)。更明显地,采用 PVDF、SA 黏结剂的硫正极在 100 次循环后(图 8b 和 c),由于在循环期间其体积的连续膨胀和收缩,活性材料的表面严重开裂,裂纹遍布整个电极,大多数电极区域失去了导电连接。进一步证明 SAPEI-64 黏结剂可以保持硫正极的结构完整性,并提高电极的循环稳定性。

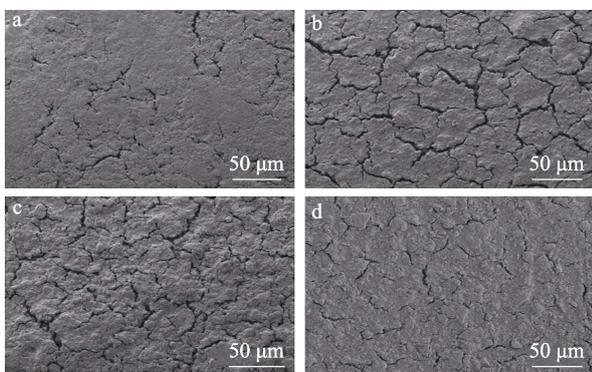


图 8 SAPEI-64 极片(a)、PVDF 极片(b)、SA 极片(c)和 PEI 极片(d)循环后的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of SAPEI-64 pole plate (a), PVDF pole plate (b), SA pole plate (c) and PEI pole plate (d) after cycling

## 2.4 多硫化物吸附性能分析

SAPEI 黏结剂对多硫化物的吸附作用示意图如图 9 所示。SAPEI-64 黏结剂中形成的酰胺基交联位点不仅使正极黏结剂形成交错的弹性网络,提供足够的强度和黏结性,同时还能够吸附多硫化物,起到抑制多硫离子溶解穿梭的作用。多硫化物吸附实验可以为黏结剂抑制穿梭的作用提供直观证据。图 10 显示了黏结剂在多硫化物溶液浸泡 12 h 的数码照片。可以看出,含有 SAPEI-64 黏结剂的多硫化物溶液的颜色更浅,说明 SAPEI-64 黏结剂吸附了更多的多硫化物。

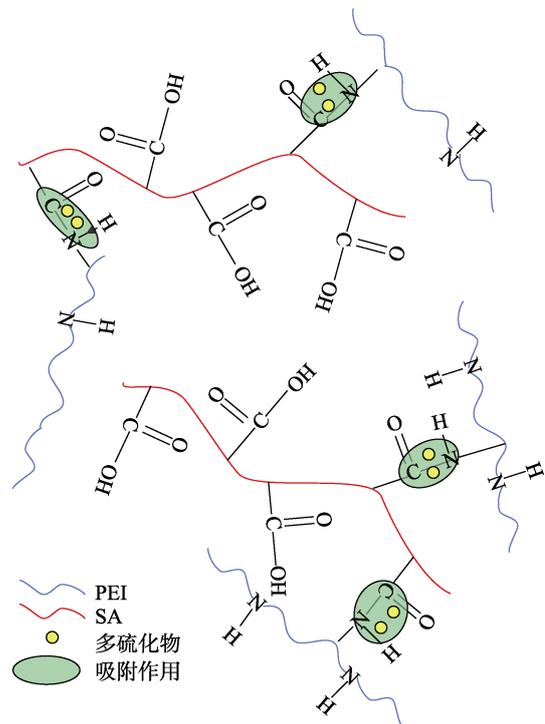


图 9 SAPEI 黏结剂对多硫化物的吸附机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of mechanization of polysulfide adsorbed by SAPEI binder

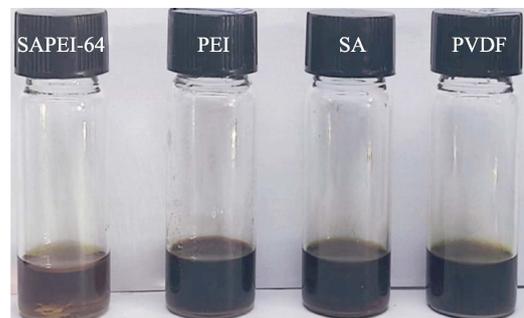


图 10 多硫化物吸附照片

Fig. 10 Polysulfide adsorption photos

通过 XPS 进一步验证了 SAPEI-64 黏结剂对多硫离子的强吸附作用。图 11 分别是未浸泡  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液和浸泡  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液 12 h 后,用 DME+DOL[V(DOL) :

$V(\text{DME})=1:1$  溶剂充分洗涤至溶剂无色透明, 并在手套箱室温干燥 12 h 的 SAPEI-64 黏结剂的 XPS 谱图。由图 11 可知, 浸泡样品 S 2p 谱中出现的硫酸盐信号可能是由于  $\text{Li}_2\text{S}$  的湿度敏感性产生的, 同时对比未处理的 SAPEI-64, 浸泡  $\text{Li}_2\text{S}_6$  的 SAPEI-64 在 161 和 163 eV 处出现明显的  $\text{Li}_2\text{S}_n$  峰, 其中,  $n=4$  和 6。因为样品已充分洗涤以保证完全除去物理吸附的  $\text{Li}_2\text{S}_6$ , S 2p 谱中仍出现了明显的  $\text{Li}_2\text{S}_6$  峰, 这说明黏结剂与放电产物之间存在很强的化学吸附作用, SAPEI-64 黏结剂与 LiPS 之间的这种相互作用可以有效地吸附多硫化物, 并抑制多硫化物的穿梭, 因此提供了更优异的电池循环稳定性。

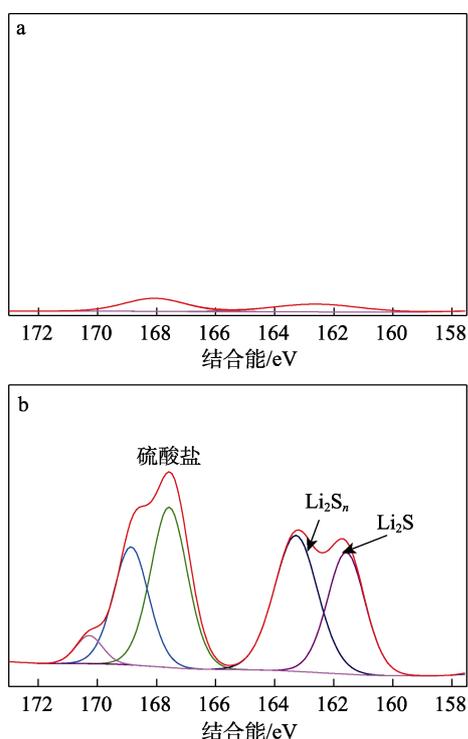


图 11 未浸泡  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液的 SAPEI-64 黏结剂 (a) 和浸泡  $\text{Li}_2\text{S}_6$  溶液的 SAPEI-64 黏结剂 (b) 的 XPS 谱图  
Fig. 11 XPS spectra of SAPEI-64 binder without immersion in  $\text{Li}_2\text{S}_6$  solution (a) and SAPEI-64 binder immersed in  $\text{Li}_2\text{S}_6$  solution (b)

### 3 结论

(1) FTIR 谱图分析表明, 成功制备了含有酰胺键交联结构的 SAPEI 水溶性黏结剂。

(2) 通过剥离测试和 SEM 测试证明, 相比于 PVDF、SA、PEI, SAPEI 黏结剂具有优异的黏结强度, 在电池长循环后能够有效保持电极结构的稳定。在多硫化物吸附实验中发现, SAPEI 黏结剂可以有效吸附多硫化物。进一步通过 XPS 分析验证了 SAPEI 黏结剂对多硫化物的化学吸附作用, 可有效抑制多硫化物的穿梭效应。

(3) 电化学及电池性能测试结果表明, SAPEI 黏结剂制备的硫正极表现出优异的循环性能与电化学稳定性, 使用 SAPEI-64 黏结剂的锂硫电池首次放电比容量能达到  $854 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 且在 200 次循环后仍有  $620 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  的放电比容量, 容量保持率为 72.6%, 性能优于 PVDF 黏结剂。

SAPEI 作为一种水性多功能黏结剂, 具有优异的黏结性和抑制多硫化物穿梭的功能, 可有效提高锂硫电池性能, 是一种具有潜在应用价值的锂硫电池正极黏结剂材料。

### 参考文献:

- [1] ZOU S L (邹树良), LIU Y H (刘云花), MA X G (马先果), *et al.* Research progress of advanced multifunctional binders for lithium-sulfur batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(3): 462-471.
- [2] ZHANG L, LING M, FENG J, *et al.* Effective electrostatic confinement of polysulfides in lithium/sulfur batteries by a functional binder[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 559-565.
- [3] ZHAO H J, DENG N P, YAN J, *et al.* A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 343-365.
- [4] CHENG X B, HUANG J Q, ZHANG Q. Review-Li metal anode in working lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(1): A6058-A6072.
- [5] YANG Y Y (杨媛媛), YAN Y L (燕映霖), ZHAO Y J (赵颖娟), *et al.* Preparation and electrical property of eucommia bark residue-based porous C/S composite[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2022, 50(8): 141-146.
- [6] CHENG R G, XIAN X Y, LIU J X, *et al.* Carbon coated metal-based composite electrode materials for lithium sulfur batteries: A review[J]. *The Chemical Record*, 2022, 22(10): e202200168.
- [7] DUAN X B (段旭彬), LI Q F (李庆福), WEI H K (卫慧凯). Research progress in inhibiting shuttle effect of lithium-sulfur battery and its solving countermeasures[J]. *Battery Bimonthly (电池)*, 2019, 49(5): 427-430.
- [8] XIONG R D (熊润荻), XIANG J W (向经纬), LI X (李想), *et al.* Synergistic improvement of the overall performance of lithium-sulfur batteries[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2022, 67(11): 1072-1087.
- [9] ZUO Y, LIU R L, ZHANG X C, *et al.* A new supramolecular binder strongly enhancing the electrochemistry performance for lithium-sulfur batteries[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(92): 13924-13927.
- [10] RAZZAQ A A, YAO Y Z, SHAH R, *et al.* High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 194-202.
- [11] MIROSHNIKOV M, DIVYA K P, BADU G, *et al.* Power from nature: Designing green battery materials from electroactive quinone derivatives and organic polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2016, 4: 12370-12386.
- [12] MATTHEW J L, VIKING S, ANDREAS B, *et al.* A robust water-based functional binder framework for high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1-10.
- [13] DENG P (邓攀), CHEN C (陈程), ZHANG L Z (张立志). Application of polyethyleneimine/polyacrylamide composite crosslinked water-based binder in Si/C anode of lithium-ion battery[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2021, 52(11): 1473-1480.
- [14] ZHU K S (朱康帅). Self-healing polyethyleneimine as binder for lithium sulfur batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2021.
- [15] SUN H, LI Z Q, XIA S X, *et al.* High-performance lithium-sulfur battery enabled by jointing cobalt decorated interlayer and polyethyleneimine functionalized separator[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161459.