

文章编号:1671-6833(2022)06-0070-07

# 黏结剂对钾硫电池正极材料性能的影响研究

员紫梦,刘单单,黄佳佳

(郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001)

**摘要:**针对钾硫(K-S)电池中硫化聚丙烯腈(SPAN)正极在循环过程中因结构不稳定易发生容量衰减问题,以黏结剂为研究对象,比较了羧甲基纤维素钠(CMC)和聚偏二氟乙烯(PVDF)黏结剂对 SPAN 正极电化学性能的影响,并进一步通过动力学测试和电极形貌微观测试阐明黏结剂结构对电池性能的影响机理。倍率性能测试结果表明:使用 CMC 黏结剂制备的 SPAN 电极在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、3C 倍率下分别具有 1 256、1 161、1 058、946、716、538 mAh/g 的放电比容量,之后再以 0.1C 倍率充放电所得放电比容量仍保持为 1 253 mAh/g,明显优于 PVDF 黏结剂制备的 SPAN 电极的倍率性能。此外,循环性能测试结果表明:使用 CMC 黏结剂制备的 SPAN 电极在 0.5C 电流密度下经过 100 次循环后仍具有 822 mAh/g 的放电比容量,容量保持率高达 75.6%,明显优于 PVDF 黏结剂制备的 SPAN 电极的循环性能。机理测试结果表明:CMC 黏结剂性能优异的原因在于其结构中大量的含氧活性官能团,一方面可以与活性物质颗粒之间形成较强的化学相互作用,显著提高黏附强度,从而能够承受循环过程中 SPAN 正极巨大的体积变化,维持电极内部导电网络的稳定,防止电极结构坍塌,提高电池的循环稳定性;另一方面,—COONa 可以提高电极的钾离子扩散系数,促进钾离子传输,改善电池的倍率性能。

**关键词:**硫化聚丙烯腈;钾硫电池;羧甲基纤维素钠;聚偏二氟乙烯;黏结剂

**中图分类号:** TQ028.2; O611.6 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2022.03.015

## 0 引言

目前,锂离子电池(LIBs)因其能量密度高、环境友好等优点在电化学储能市场中一直占据主导地位。但是,锂资源的低储量和高成本阻碍了 LIBs 在大规模储能系统中的应用。为了解决这一问题,研究者们积极研发了各种新型非 LIBs 技术,例如钾离子电池(KIBs)、钠离子电池(SIBs)、镁离子电池(MIBs)以及铝离子电池(AIBs)等。其中,KIBs 因其丰富的原材料储量(质量分数为 1.5%)、低成本和较低的标准电极电势(K: -2.93 V; Na: -2.71 V; Mg: -2.27 V; Al: -1.67 V)而备受关注。然而,目前已知的 KIBs 正极材料比容量较低( $\leq 200$  mAh/g)<sup>[1]</sup>,亟待进一步提高。

硫具有理论比容量高(1 675 mAh/g)、元素丰度高、成本低廉、环境友好等诸多优势,已被广泛用作锂/钠硫(Li/Na-S)电池的正极材料<sup>[2-3]</sup>。因此,结合硫正极和 KIBs 两者的优势,室温钾硫(K-S)电池在大规模储能系统中具有巨大的应用

潜力。然而,自 2014 年首次报道<sup>[4]</sup>以来,K-S 电池中 C/S<sub>8</sub> 正极材料的发展却遇到了极大的挑战:一方面,中间产物可溶性多硫化钾的穿梭效应会导致电池库伦效率低下、循环寿命较差;另一方面,S<sub>8</sub>/K<sub>2</sub>S 的低导电性导致氧化还原动力学缓慢,容易形成死硫物质,大大降低硫的利用率。为了克服 C/S<sub>8</sub> 材料的上述缺点,研究者们提出了各种策略,比如在封装 S<sub>8</sub> 的碳骨架中引入具有催化功能的 Co 纳米簇<sup>[5]</sup>、在电解液中添加 Cu<sup>2+</sup> 催化剂<sup>[6]</sup>等,穿梭效应虽然得到了有效抑制,但硫利用率依然较低。

与 C/S<sub>8</sub> 材料不同,硫化聚丙烯腈(SPAN)中,硫以短链 S<sub>x</sub>( $x \leq 4$ )的形式与导电碳氮骨架共价相连<sup>[7]</sup>,在酯类电解液中可以避免可溶性多硫化钾的产生。因此,SPAN 是极具发展前景的 K-S 电池正极材料。在 2019 年,Liu 等<sup>[8]</sup>首次将 SPAN 作为 K-S 电池正极使用,在 0.5C 的电流密度下表现出 710 mAh/g 的高可逆容量,远远高于已报道的 C/S<sub>8</sub> 材料。然而,与 Li/Na-S 电池相

收稿日期:2022-05-10;修订日期:2022-07-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51873198)

通信作者:黄佳佳(1986—),男,河南洛阳人,郑州大学副教授,博士,博士生导师,主要从事功能高分子材料研究,

E-mail:huangjiajia@zzu.edu.cn。

比,SPAN在K-S电池中表现出的电化学性能仍处于较低水平,其主要原因是 $K^+$ 尺寸过大( $Li^+$ :  $0.76 \text{ \AA}$ ;  $Na^+$ :  $1.02 \text{ \AA}$ ;  $K^+$ :  $1.38 \text{ \AA}$ ),在充放电过程中电极发生剧烈的体积变化,导致电极结构坍塌、电池性能恶化。

黏结剂作为正极的重要组成部分,是维持电极结构在循环过程中稳定的重要因素之一。目前,硫正极常用的黏结剂为聚偏二氟乙烯(PVDF)。但是PVDF通常依靠链间的范德华力来连接电极中的各个部分,当电极发生显著的体积变化时,范德华力太弱无法维持电极结构完整性<sup>[9]</sup>。羧甲基纤维素钠(CMC)是纤维素的聚合物衍生物,其结构中富含含氧官能团,能够与硅颗粒表面形成较强的化学相互作用,从而表现出较好的黏附效果,已被广泛应用于锂离子电池硅负极。本文从黏结剂的角度出发,比较了CMC和PVDF两种商业化黏结剂对K-S电池中SPAN正极电化学性能的影响,并进一步通过动力学测试和电极微观形貌测试探究了黏结剂的结构对电池性能的影响机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

升华硫(AR,Aladdin),聚丙烯腈( $150\,000 \text{ g/mol}$ , Sigma-Aldrich),甲苯(AR,国药),无水乙醇(AR,国药),CMC(电子级,Daicel),PVDF(Kynar HSV900,法国阿克玛公司),Super P(电子级,瑞士特密高公司),N-甲基吡咯烷酮(NMP)(电子级,Aladdin),KPF<sub>6</sub>电解液(电池级,苏州多多化学科技有限公司)。

采用TENSOR27傅里叶变换红外光谱仪和HORIBA Lab ARAMIS拉曼光谱仪表征材料的化学结构。采用德国Elementar Unicube元素分析仪测定材料的元素含量。采用D8 Advance X射线衍射仪测试材料的结晶性能。采用STA2500 Regulus热重分析仪分析材料的热稳定性。采用Auriga扫描电子显微镜观察材料和电极片的微观形貌。使用CHI-660E电化学工作站和CT2001A蓝电测试系统对电池进行电化学性能测试。

### 1.2 SPAN的制备

称取1 g的聚丙烯腈(PAN)和3 g的升华硫( $S_8$ )于球磨罐中,加入适量无水乙醇溶液,以 $300 \text{ r/min}$ 的转速球磨6 h,随后将所得混合物于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥24 h,然后置于石英舟内,放入管式炉中,在氩气氛围下加热至 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率:

$5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ),保持6 h,结束后自然冷却至室温,得到粗产物。将粗产物用甲苯抽提24 h后,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥24 h,即得到SPAN。

### 1.3 电极制备和电池组装

将活性物质(SPAN)、导电剂(Super P)和黏结剂(CMC)按照质量比7:2:1分散在去离子水中手动研磨成均匀浆液,随后涂覆在直径为12 mm的碳纸上,干燥后得到目标电极,记为CMC-SPAN电极。对比电极只改变黏结剂(PVDF)和分散剂(NMP),记为PVDF-SPAN电极。其中,电极有效活性成分的质量=SPAN的质量(碳纸上涂覆物质的总质量 $\times 0.7$ ) $\times$ SPAN中S元素的质量分数。以金属钾薄片为负极,玻璃纤维GF/D为隔膜, $0.8 \text{ mol}$ 的KPF<sub>6</sub>溶于EC和DEC的混合溶剂中(体积比为1:1)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成CR-2032型纽扣电池。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPAN的形貌表征

SPAN由不规则球形颗粒堆积而成(图1(a))。元素分布图像(图1(b)~1(d))显示,C、N、S这3种元素均匀分布,说明S元素均匀地分散在富N碳骨架中。元素分析测试测得SPAN中S元素质量分数为44.17%。

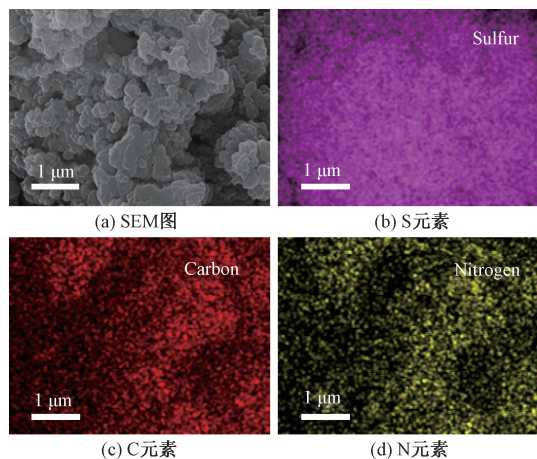


图1 SPAN的SEM图和元素分布图

Figure 1 SEM and the corresponding EDS mapping images of SPAN

### 2.2 SPAN的结构表征

从PAN、SPAN的红外光谱图(图2(a))中可以看出,高温硫化后PAN的 $C\equiv N$  ( $2\,241 \text{ cm}^{-1}$ )基团消失,SPAN中出现了 $C=N$ 特征峰( $1\,424$ 、 $1\,233 \text{ cm}^{-1}$ )、 $C=C$ 特征峰( $1\,495 \text{ cm}^{-1}$ )、 $C-C$ 特征峰( $1\,358 \text{ cm}^{-1}$ )以及芳环的振动特征峰( $801 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10-11]</sup>,说明PAN在 $S_8$ 的作用下通过

脱氢环化反应生成聚吡啶环。另外,SPAN 中 C—S 键( $665\text{ cm}^{-1}$  和  $940\text{ cm}^{-1}$ )和 S—S 键( $511\text{ cm}^{-1}$ )的形成说明了 S 以共价键的形式与聚吡啶环相连。SPAN 的拉曼谱图(图 2(b))可以进一步证明 S—S 键( $471\text{ cm}^{-1}$  和  $933\text{ cm}^{-1}$ )和 C—S 键( $310$ 、 $368$ 、 $806\text{ cm}^{-1}$ )的存在。此外,在  $1\,324$ 、 $1\,544\text{ cm}^{-1}$  处可以看到碳材料的无定型 D 峰和石墨化 G 峰,说明 SPAN 发生了部分碳化。

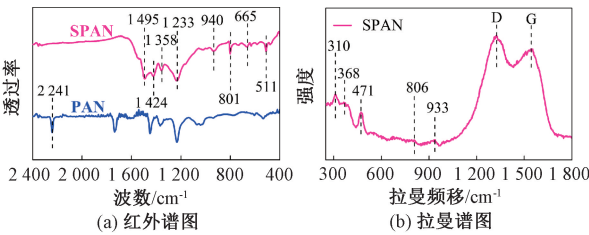


图 2 PAN、SPAN 的红外谱图和 SPAN 的拉曼谱图  
Figure 2 FTIR spectrum of PAN, SPAN and Raman spectrum of SPAN

通过 XRD 分析了  $S_8$  和 SPAN 的晶体结构(图 3(a)),SPAN 中  $S_8$  尖锐的衍射峰消失,说明 S 元素以非晶相的形式存在。热失重曲线(图 3(b))显示,SPAN 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前几乎没有质量损失,说明 SPAN 中不存在  $S_8$  单质且热稳定性优异。

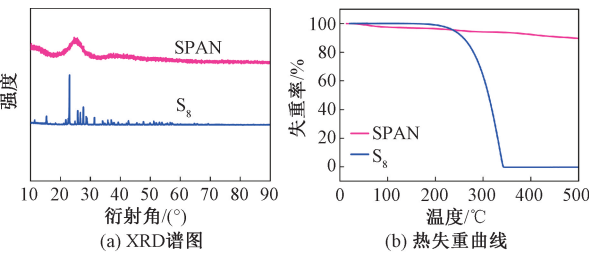


图 3  $S_8$ 、SPAN 的 XRD 谱图和热失重曲线  
Figure 3 XRD patterns and TGA curves of  $S_8$ , SPAN

2.3 黏结剂和 SPAN 电极的红外表征

从 CMC 和 PVDF 的化学结构(图 4)中可以看出,CMC 结构中含有大量的含氧官能团( $-\text{COONa}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ),而 PVDF 结构中仅存在 C—F 键。

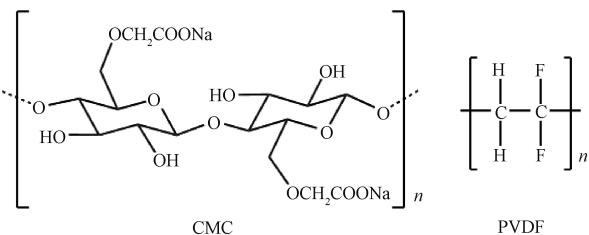


图 4 CMC 和 PVDF 的化学结构  
Figure 4 Chemical structures of CMC and PVDF

通过红外测试比较 CMC、PVDF 这 2 种黏结剂与活性物质 SPAN 之间的化学作用力强弱(图 5)。与 CMC 相比,CMC-SPAN 电极的红外谱图中  $-\text{OH}$  ( $3\,289\text{ cm}^{-1}$ )、 $-\text{COO}^-$  ( $1\,589\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,413\text{ cm}^{-1}$ )、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  ( $1\,019\text{ cm}^{-1}$ ) 等特征峰<sup>[12]</sup>均消失,说明 CMC 与活性物质 SPAN 之间存在较强的化学作用力<sup>[13]</sup>。然而,与 PVDF 相比,PVDF-SPAN 电极的红外谱图中仍可以观察到 C—F 特征峰( $872\text{ cm}^{-1}$ ),说明 PVDF 与活性物质 SPAN 之间的化学作用力较弱<sup>[13]</sup>。

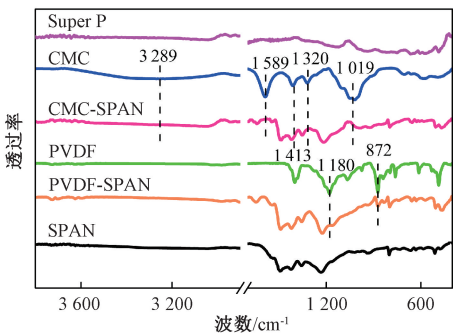


图 5 Super P、SPAN、CMC 和 PVDF 黏结剂、CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的红外谱图  
Figure 5 FTIR spectra of Super P, SPAN, CMC, PVDF, CMC-SPAN and PVDF-SPAN

2.4 电化学性能测试

通过 CV 测试分析 CMC-SPAN、PVDF-SPAN 电极的电化学行为如图 6 所示,其中, $c_1$  表示第 1 圈 CV 曲线, $c_2$  表示第 2 圈 CV 曲线, $c_3$  表示第 3 圈 CV 曲线。

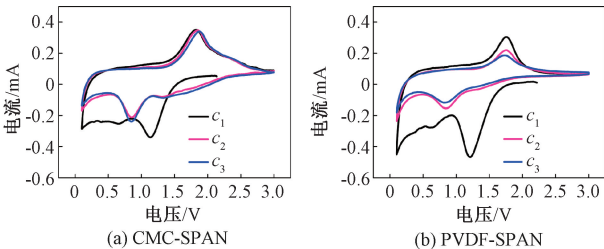


图 6 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极扫速为  $0.1\text{ mV/s}$  的 CV 曲线

Figure 6 CV curves of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes at  $0.1\text{ mV/s}$

2 种电极的 CV 曲线形状相似,说明 2 种电极中 SPAN 活性物质发生相同的氧化还原反应。 $c_1$  曲线与后续放电过程的 CV 曲线明显不同,说明第 1 圈放电过程中有 SEI 形成<sup>[14]</sup>。从第 2 圈开始, CV 曲线只显示出 1 对氧化还原峰,说明 SPAN 材料为“固-固”反应机制,与传统  $S_8$  基材料的“固-液-固”多步电化学反应机制不同。首次放电过程完成后,在之后的循环过程中



CMC-SPAN 电极的 CV 曲线基本重合,氧化还原峰电流保持相对稳定,说明其具有较高的氧化还原可逆性;而 PVDF-SPAN 电极的 CV 曲线重叠性较差,氧化还原峰电流在循环过程中快速下降,说明其氧化还原可逆性较差。

倍率性能和循环性能是评价电池性能的 2 个重要标准。图 7 为 0.5C 电流密度下的 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的倍率性能。由图 7 可以看出,在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 和 3C ( $1\text{C}=1\,675\text{ mA/g}$ ) 的电流密度下,CMC-SPAN 电极的比容量分别为 1 256、1 161、1 058、946、716、538 mAh/g,而 PVDF-SPAN 电极的比容量分别为 1 117、698、375、225、120、46 mAh/g。经过倍率性能测试重新回到 0.1C 时,CMC-SPAN 电极仍然保持 1 253 mAh/g 的高放电比容量,而 PVDF-SPAN 电极的放电比容量仅为 843 mAh/g。以上结果表明,CMC-SPAN 电极具有更好的倍率性能。

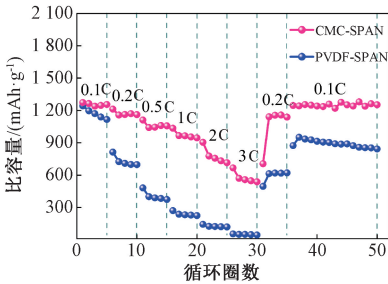


图 7 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的倍率性能  
Figure 7 Rate performance of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes

图 8 为 0.1C 和 0.5C 电流密度下 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的循环性能。在 0.1C 的电流密度下循环 100 圈后,CMC-SPAN 电极的放电比容量为 1 058 mAh/g,容量保持率为 90.7%;而 PVDF-SPAN 电极的放电比容量为 715 mAh/g,容量保持率仅为 62.8%,远低于前者。即使在 0.5C 的高电流密度下,CMC-SPAN 电极循环 100 圈后仍具有 822 mAh/g 的放电比容量,容量保持率高达 75.6%;而 PVDF-SPAN 电极仅具有 287 mAh/g 的放电比容量,容量衰减严重,保持率仅为 45.5%。循环性能测试结果表明,相较于 PVDF 黏结剂,CMC 黏结剂可以显著提高 SPAN 材料的比容量和循环稳定性。

2.5 动力学测试

采用循环伏安法分别测定 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的钾离子扩散系数( $D_{K^+}$ ),以探究黏结剂对 SPAN 电化学反应动力学的影响。图 9

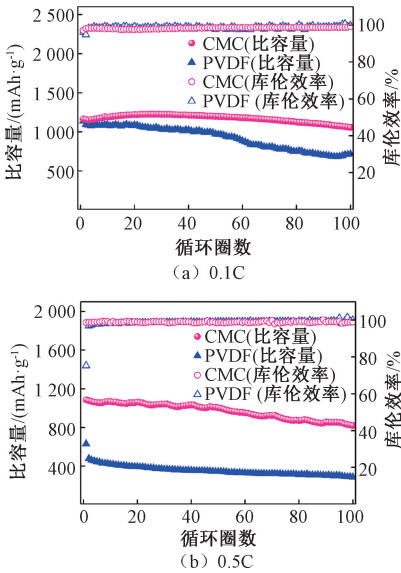


图 8 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的循环性能  
Figure 8 Cycling performance of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes

为 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 在不同扫描速度 (0.20、0.25、0.30、0.40 mV/s) 下的 CV 曲线。

按照 Randles-Sevcik 公式<sup>[15]</sup>计算  $D_{K^+}$ ,  $I_p = 2.65 \times 10^5 N^{1.5} A D_{K^+}^{0.5} V^{0.5} C_{K^+}$ 。其中,  $I_p$  为 CV 曲线中的峰值电流, mA;  $N$  为电极反应的得失电子数 (SPAN 材料取 2);  $A$  为电极面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$  为扫速,  $\text{mV/s}$ ;  $C_{K^+}$  为电解液中的钾离子浓度 (取 0.8),  $\text{mol/L}$ ;  $D_{K^+}$  为需计算的钾离子扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ 。

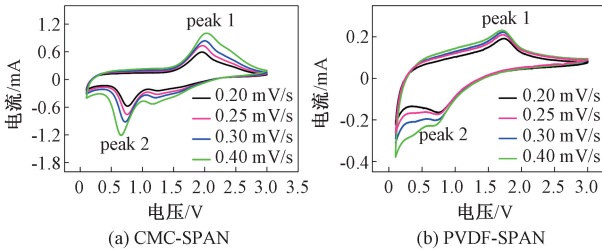


图 9 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极在不同扫速下的 CV 曲线  
Figure 9 CV curves of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes at different scan rates

如图 10 所示,将图 9 中得到的 CV 曲线数据按照式(1)以峰值电流  $I_p$  为纵轴、相对应的扫速的平方根  $V^{0.5}$  为横轴进行线性拟合。由式(1)可知,  $D_{K^+}$  值与拟合曲线的斜率呈正相关。线性拟合图中各曲线的斜率对比结果表明,CMC-SPAN 电极的氧化峰和还原峰对应的  $D_{K^+}$  值均远远高于 PVDF-SPAN 电极对应的  $D_{K^+}$  值,说明在 CMC-SPAN 电极中  $K^+$  的扩散速度更快。这归因于 CMC 黏结剂结构中含有大量的含氧官能团,这些



含氧官能团可以吸引阴离子,从而充当位点,使  $K^+$  进行快速跳跃,加速  $K^+$  迁移<sup>[16]</sup>。

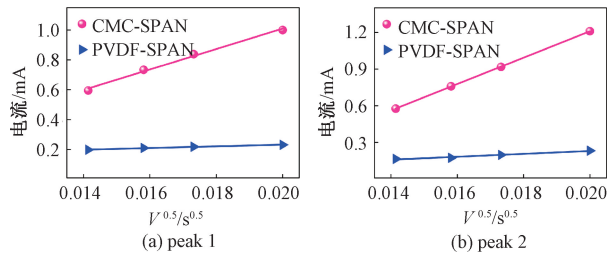


图 10 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极峰电流和扫速平方根的线性拟合  
Figure 10 Linear fitting of peak currents versus square root of scan rates for CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes

图 11 为电极的 Nyquist 曲线,其中,等效电路图(图 11(b))由 EIS 谱图拟合得到。其中  $R_s$  代表电池的欧姆阻抗,其值为  $x$  轴的截距; $R_{ct}$  代表电池的电荷转移阻抗,其值为半圆区域的直径; $W_o$  代表 Warburg 阻抗,其值为尾部斜线的斜率; $CPE$  代表恒定电子元件。循环前后 CMC-SPAN 电极的电荷转移阻抗均小于 PVDF-SPAN 电极,说明 CMC-SPAN 电极的电极/电解质界面处的  $K^+$  和电子的迁移速度更快。此外,图 11 中的尾部斜线与  $K^+$  在电极中的固态扩散过程有关,循环前后 CMC-SPAN 电极的尾部斜线的斜率明显大于 PVDF-SPAN 电极,说明  $K^+$  在 CMC-SPAN 电极中扩散更快。

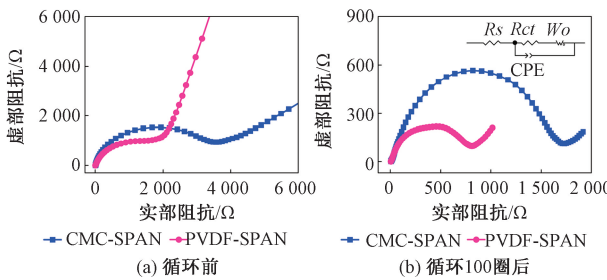


图 11 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极的 Nyquist 曲线  
Figure 11 Nyquist plots of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes

2.6 电极微观形貌测试

图 12 为 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极循环前的 SEM 图。循环前 PVDF-SPAN 电极表面粗糙且出现了较多裂纹(图 12(b)),而 CMC-SPAN 电极表面平整光滑均匀(图 12(a)),说明 CMC 黏结剂具有更强的黏结能力,可以将活性物质和导电剂牢固地黏结在一起,形成机械强度高、均匀性好的电极结构。高分辨率 SEM 图像(图 12(c)~12(d))显示, PVDF-SPAN 电极中颗粒分散不均

匀且发生了堆积现象,容易导致部分活性物质无法充分接触到电解液,降低活性物质的利用率;而 CMC-SPAN 电极中颗粒分散更均匀,有利于电解液的均匀浸润,提高活性物质的利用率。

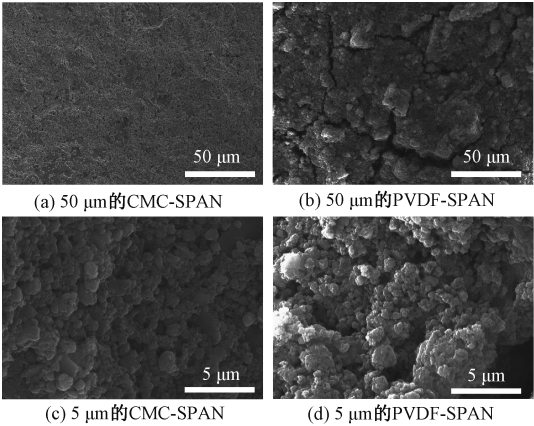


图 12 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极循环前的 SEM 图  
Figure 12 SEM images of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes before cycle

循环 100 圈后两种电极的颗粒表面均有固体产物生成(图 13(a)、13(b)),在充放电过程中, CMC-SPAN 电极的结构一直保持疏松稳定,而 PVDF-SPAN 电极的结构遭到严重破坏且表面堆积了大量的固体产物。此外,高分辨率 SEM 图像显示(图 13(c)、13(d)), CMC-SPAN 电极颗粒表面形成的固体产物层较薄且在颗粒间均匀分布,而 PVDF-SPAN 电极颗粒表面形成的固体产物层较厚且非常致密,几乎将活性物质颗粒完全覆盖。

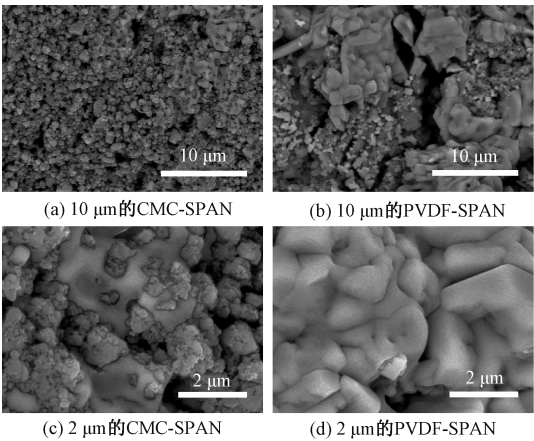


图 13 CMC-SPAN 和 PVDF-SPAN 电极循环 100 圈后的 SEM 图

Figure 13 SEM images of CMC-SPAN and PVDF-SPAN electrodes after 100 cycles

进一步通过 EDS Mapping 测试确定循环 100 圈后 PVDF-SPAN 电极表面产物的元素含量及分布情况,如图 14 所示。元素分布图像显示, S、K 这 2 种元素均匀分布,且 S 和 K 元素的原子比约

为 1:2,说明电极表面的放电产物主要为  $K_2S$ 。

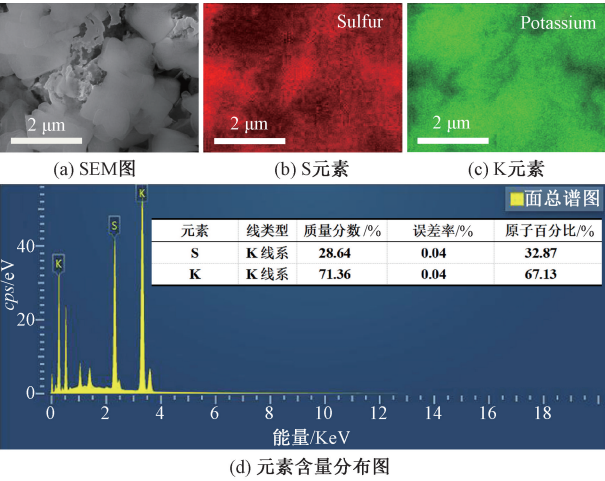


图 14 PVDF-SPAN 电极循环 100 圈后的 SEM、EDS Mapping 图以及元素含量分布图

Figure 14 SEM, the corresponding EDS Mapping images and element content distribution image of PVDF-SPAN electrode after 100 cycles

以上结果表明,在循环过程中,SPAN 电极中大部分 S 完全放电生成  $K_2S$  产物,导致电极发生剧烈的体积变化。PVDF 黏结剂仅靠弱的分子间作用力进行黏附,无法缓解由于  $K_2S$  生成引起的体积膨胀,导致电极结构坍塌并加速  $K_2S$  产物的聚集。 $K_2S$  产物具有绝缘性,在电极表面大量堆积时,容易堵塞孔道,破坏导电路径,阻碍离子/电子的传递,出现大量绝缘失活区域,最终导致电池性能恶化。而 CMC 黏结剂结构中存在大量的含氧活性官能团,黏附作用较强,可以有效缓解电极循环过程中的体积膨胀,维持电极导电网络的稳定,促进绝缘产物  $K_2S$  的转化,提高电池的电化学性能。

3 结论

本文分别以 CMC 和 PVDF 为黏结剂,研究了其对 K-S 电池中 SPAN 正极电化学性能的影响机制。研究表明,与 PVDF-SPAN 电极相比,以 CMC-SPAN 为正极的 K-S 电池具有更好的倍率性能(在 3C 的电流密度下,可逆比容量为 538 mAh/g)和循环性能(在 0.5C 的电流密度下,循环 100 圈后可逆比容量为 822 mAh/g,容量保持率高达 75.6%)。CMC-SPAN 电极的优异性能主要是因为 CMC 结构中富含含氧活性官能团,黏附作用较强,能够有效缓解电极在循环过程中的体积膨胀,提高电池的循环稳定性,同时,—COONa 可以提高电极内部的离子导电性,提高

$K^+$  扩散系数,改善电池的倍率性能。

参考文献:

[1] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Recent progress in rechargeable potassium batteries[J]. Advanced functional materials, 2018, 28(43): 1802938.

[2] FAN L, MA R F, YANG Y H, et al. Covalent sulfur for advanced room temperature sodium-sulfur batteries [J]. Nano energy, 2016, 28: 304-310.

[3] LUO L, MANTHIRAM A. Rational design of high-loading sulfur cathodes with a poached-egg-shaped architecture for long-cycle lithium-sulfur batteries [J]. ACS energy letters, 2017, 2(10): 2205-2211.

[4] ZHAO Q, HU Y X, ZHANG K, et al. Potassium-sulfur batteries: a new member of room-temperature rechargeable metal-sulfur batteries[J]. Inorganic chemistry, 2014, 53(17): 9000-9005.

[5] GE X L, DI H X, WANG P, et al. Metal-organic framework-derived nitrogen-doped cobalt nanocluster inlaid porous carbon as high-efficiency catalyst for advanced potassium-sulfur batteries [J]. ACS nano, 2020, 14(11): 16022-16035.

[6] LAI N C, CONG G T, LU Y C. A high-energy potassium-sulfur battery enabled by facile and effective imidazole-solvated copper catalysts[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(36): 20584-20589.

[7] ZHANG S. Understanding of sulfurized polyacrylonitrile for superior performance lithium/sulfur battery[J]. Energies, 2014, 7(7): 4588-4600.

[8] LIU Y, WANG W G, WANG J, et al. Sulfur nanocomposite as a positive electrode material for rechargeable potassium-sulfur batteries[J]. Chemical communications, 2018, 54(18): 2288-2291.

[9] SUN R M, HU J, SHI X X, et al. Water-soluble cross-linking functional binder for low-cost and high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Advanced functional materials, 2021, 31(42): 2104858.

[10] JIN Z Q, LIU Y G, WANG W K, et al. A new insight into the lithium storage mechanism of sulfurized polyacrylonitrile with no soluble intermediates[J]. Energy storage materials, 2018, 14: 272-278.

[11] WANG X F, QIAN Y M, WANG L N, et al. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(39): 1902929.

[12] HIDAYAT S, ARDIAKSA P, RIVELI N, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose (CMC) from salak-fruit seeds as anode binder for lith-

- iumion battery[J]. Journal of physics: conference series, 2018, 1080: 012017.
- [13] 赵林静, 赵庆, 牛志强, 等. 海藻酸钠粘结剂用于钠离子电池红磷-碳负极[J]. 无机化学学报, 2016, 32(6): 929-934.
- ZHAO L J, ZHAO Q, NIU Z Q, et al. Sodium alginate binder for red phosphorus-carbon anode of sodium ion batteries[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2016, 32(6): 929-934.
- [14] MA R F, FAN L, WANG J, et al. Confined and covalent sulfur for stable room temperature potassium-sulfur battery[J]. Electrochimica acta, 2019, 293: 191-198.
- [15] WANG H, ZHENG P T, YI H, et al. Low-cost and environmentally friendly biopolymer binders for Li-S batteries [J]. Macromolecules, 2020, 53 ( 19 ): 8539-8547.
- [16] FU X W, SCUDIERO L, ZHONG W H. A robust and ion-conductive protein-based binder enabling strong polysulfide anchoring for high-energy lithium-sulfur batteries[J]. Journal of materials chemistry A, 2019, 7(4): 1835-1848.

## Effect of Binders on the Performance of SPAN Cathode for Potassium-sulfur Batteries

YUN Zimeng, LIU dandan, HUANG Jiajia

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Owing to the large radius of potassium ions, the SPAN cathode suffers large volume change during the cycling process, which causes structure collapse and serious capacity fade. Herein, the effects of sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinylidene fluoride (PVDF) on the electrochemical performance of SPAN cathode in K-S battery were investigated, and the reason of CMC binder improving the electrochemical performance of SPAN cathode was further explored by kinetic test and SEM test. The rate performance test results showed that the SPAN electrode prepared by CMC binder displayed capacity of 1 256, 1 161, 1 058, 946, 716, 538 mAh/g at 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 3C. And the capacity remained 1 253 mAh/g when the current density returns to 0.1C, which was far better than the rate performance of SPAN electrode prepared by PVDF binder. Besides, the cycle performance test results showed that the SPAN electrode prepared by CMC binder could deliver a high reversible capacity of 822 mAh/g after 100 cycles at 0.5C, corresponding to a high capacity retention of 75.6%. The mechanism test results showed that benefit from the abundant oxygen-containing active functional groups in the CMC structure which could not only strengthen chemical interactions with active materials, alleviate the volume change of SPAN cathode during the charge/discharge process, but also accelerate the transport of potassium ion. The SPAN electrode prepared by CMC binder demonstrated a high rate performance and cycle performance compared to the case of PVDF binder. The finding of this study provided an effective strategy to restrain the volume expansion of potassium-sulfur batteries, to maintain the stability of the conductive network inside the electrode, thereby to improve the rate performance and cycle stability.

**Keywords:** sulfurized polyacrylonitrile; potassium-sulfur batteries; sodium carboxymethyl cellulose; polyvinylidene fluoride; binder