

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.06.004

硫正极中硝酸盐和黏结剂的种类对 锂硫电池性能的影响

曾芳磊¹, 李 宁¹, 周心宇¹, 常世晔¹, 袁宁一¹, 丁建宁^{1,2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏大学 智能柔性机械电子研究院, 江苏 镇江 212013)

摘要:系统研究了正极中使用不同种类的硝酸盐和黏结剂对锂硫电池电化学性能的影响。通过对比锂硫电池的循环性能和库伦效率,发现以硝酸镁为正极添加剂的锂硫电池的库伦效率最高,且其最适合的质量分数为10%。在研究硫正极中硝酸盐和黏结剂的协同效应对锂硫电池电性能的影响时,发现使用 β -环糊精聚合物(β -CDP)黏结剂的锂硫电池电化学性能最好。在此基础上,使用含硝酸锂的电解液可进一步提高了锂硫电池库伦效率($>98\%$),说明硫正极中的硝酸镁和黏结剂以及电解液中的硝酸锂之间有协同作用,可共同抑制穿梭效应,有助于进一步提高锂硫电池的放电比容量和库伦效率。

关键词:锂硫电池;穿梭效应;硝酸锂;硝酸盐;黏结剂

中图分类号:TM 911

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)06-0022-09

Effects of Different Kinds of Nitrates and Binders in Sulfur Electrodes on the Performance of Lithium-Sulfur Batteries

ZENG Fanglei¹, LI Ning¹, ZHOU Xinyu¹, CHANG Shiye¹, YUAN Ningyi¹, DING Jianning^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Institute of Intelligent Flexible Mechatronics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The effects of different kinds of nitrates and binders on the electrochemical performance of lithium sulfur batteries were systematically studied. By comparing the cycle performance and coulombic efficiency of lithium-sulfur battery, it was found that the lithium-sulfur battery using magnesium nitrate as the sulfur electrode additive has the highest coulomb efficiency. And the most suitable addition amount of magnesium nitrate is 10%. In investigating the influence of the synergistic effect of ni-

收稿日期:2021-03-08。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21805016);江苏省自然科学基金资助项目(BK20180961);江苏省高等学校自然科学研究基金资助项目(18KJD530001)。

作者简介:曾芳磊(1987—),女,山东聊城人,博士,讲师。E-mail: fangleizeng@cczu.edu.cn

引用本文:曾芳磊,李宁,周心宇,等. 硫正极中硝酸盐和黏结剂的种类对锂硫电池性能的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(6): 22-30.

trates and binders in sulfur electrodes on the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, it was found that the lithium-sulfur battery using the β -cyclodextrin polymer (β -CDp) binder delivered the best electrochemical performance. On this basis, by using the electrolyte containing lithium nitrate, the coulombic efficiency of lithium-sulfur batteries was further improved ($>98\%$), indicating that there is a synergistic effect among the magnesium nitrate, the β -CDp binder in the sulfur cathode and the lithium nitrate in the electrolyte, which could suppress the shuttle effect of polysulfides and further improve the discharge capacity and coulombic efficiency of lithium-sulfur batteries.

Key words: lithium sulfur battery; shuttle effect; lithium nitrate; nitrates; binder

锂硫电池由于具有理论比容量高($2\ 600\ \text{W}\cdot\text{h/kg}$)、价格低廉、环境友好等优势,被认为是下一代最具发展潜力的高比能量电池体系之一,近年来受到研究者的广泛关注^[1-3]。但是由于锂硫电池的充放电中间产物-多硫化锂极易在电解液中溶解和扩散,导致锂硫电池存在非常严重的“穿梭效应”^[4-6],使得其循环寿命短,阻碍了它的规模化应用。

为了解决锂硫电池的“穿梭”问题,在电解液中添加硝酸锂(LiNO_3)是目前最为常用的办法^[7]。研究发现,在循环过程中电解液中的硝酸锂会在锂片表面形成一层致密的钝化层(Li_xNO_y)^[8-9],阻止了多硫化物和锂金属的反应,抑制穿梭效应并延长电池的循环寿命和提高电池的库伦效率。不过,在循环过程中硝酸锂的分解反应不可逆,当电解液中的硝酸锂被消耗殆尽时,电池会表现出明显的穿梭效应^[10-12]。因此,不少研究者们开始寻找其他无需硝酸锂的电解液^[13-15],不过目前所取得的进展有限。而ZHANG^[10]发现在正极部分加入适量不溶于电解液的硝酸盐可在一定程度上抑制穿梭效应,并且若同时使用含硝酸锂的电解液,硝酸锂与正极中的不溶性硝酸盐的协同作用不但可以在金属锂片表面形成稳定的钝化层(SEI)进而抑制穿梭效应,而且还可以催化中间产物多硫化锂(Li_2S_n)向单质硫转化进而抑制穿梭效应。随后GUAN等^[16]在常用隔膜朝向硫正极的一面涂覆了一层混有硝酸盐和氧化铝、导电碳的涂层,隔膜中掺入的硝酸盐可补充循环过程中被消耗的硝酸根,维持整体硝酸根离子浓度的平衡,进而抑制穿梭效应的发生。以上研究均表明在正极区域引入硝酸锂可催化中间产物多硫化锂(Li_2S_n)向单质硫转化进而抑制穿梭效应,但以上工作均是针对正极中引入的硝酸盐中硝酸根离子展开研究的,硝酸盐中金属阳离子的不同是否也会影响锂硫电池性能还未见详细报道。

因此主要针对硝酸盐中阳离子的不同对锂硫电池性能的影响进行详细研究。首先验证了硝酸锂对硫正极中多硫化锂的催化作用,然后通过优化硫正极中硝酸盐的种类和添加量,考察不同种类的硝酸盐对锂硫电池性能的影响,最后探讨了锂硫电池硫正极中硝酸盐和黏结剂的协同效应对锂硫电池电性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用化学试剂均为分析纯试剂。硝酸铝、硝酸镁、硝酸镍、海藻酸钠、正丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)购于国药集团化学试剂有限公司;1,3-二氧戊环(DOL)、乙二醇二甲醚(DME)、导电剂(乙炔黑)、双三氟甲基磺酸酰亚胺锂(LiTFSI)和硝酸锂(LiNO_3)购于苏州佛赛新材料有限公司;黏结剂LA133购于成都茵地乐电源科技有限公司; β -环糊精聚合物(β -CDp)根据文献^[17]制得。

电池组装在单面双工位手套箱(PX-LB-A2,上海米开罗那机电技术有限公司)中完成;利用纽扣电池封口机(MSK-110,深圳市科晶智达科技有限公司)完成电池密封步骤;组装好的扣式电池通过新威电

池测试仪(CT4008,深圳新威电子有限公司)进行循环性能等测试;通过真空干燥箱(DHG-9030,上海一恒科技有限公司)完成真空干燥步骤。

1.2 正极极片的制备

首先按照一定的质量比称取活性物质(单质硫)、导电剂(乙炔黑)和黏结剂,加入适量分散剂($V(\text{正丙醇}):V(\text{高纯水})=1:3$),在磁力搅拌下混合 12 h 制作电极浆料。浆料混合均匀后,将电极浆料均匀地涂覆在铝箔集流体上。自然晾干后再在 60 °C 真空干燥 24 h,最后用切片机将极片裁成直径 14 mm 的圆形极片,即为正极极片。

本文共制备 2 种极片,1 种是不含硝酸盐的硫正极极片(CS),1 种是含有硝酸盐的硫正极极片(CS with $M_x(\text{NO}_3)_y$)。

1)不含硝酸盐的硫正极极片(CS):由 65%单质硫、25%乙炔黑和 10% LA133 组成。

2)含有硝酸盐的硫正极极片(CS with LiNO_3):在以上不含硝酸盐的硫正极极片的制备过程中,额外添加 2%,5%,10%和 15%的硝酸盐。用到的硝酸盐主要有: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

另外,为了探讨不同黏结剂和不同硝酸盐的协同作用对电池电化学性能的影响,以相同的方法,分别以海藻酸钠(Alg,10%)、 β -环糊精聚合物(β -CDp,10%)和聚偏氟乙烯(PVDF,10%)为黏结剂制备了 Alg, β -CDp 和 PVDF 极片,除黏结剂成分不同以外,其余组分及原料配比皆与上述一致。不同的是,以 PVDF 为黏结剂时,分散剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

1.3 锂硫电池组装

在 Ar 气氛的手套箱中,采用前面制备的硫正极极片、Celgard2325 隔膜(直径 19 mm,厚 20 μm)和金属锂负极(直径 16 mm,厚 2 mm)装配 CR2025 扣式模拟电池。所使用的电解液有 2 种:一种为含有硝酸锂的醚类电解液,即为溶有 1.0 mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂(LiTFSI)和 0.1mol/L 硝酸锂(LiNO_3)的 $V(\text{DOL}):V(\text{DME})=1:1$ 溶液;一种为不含硝酸锂的醚类电解液,即为仅溶有 1.0 mol/L 双三氟甲基磺酸酞亚胺锂(LiTFSI)的 $V(\text{DOL}):V(\text{DME})=1:1$ 溶液。

1.4 恒电流充放电测试

装配好的扣式锂硫电池在充放电测试前静置 12 h。在室温下采用深圳新威电子有限公司生产的 CT4008 电池测试系统对电池进行恒流充放电测试,充放电截止电压范围为 1.7~2.8 V,电流密度为 0.1 C,其中 C 为充放电倍率,1 C 为 1 675 mA/g。电池的比容量按硫计算。

2 结果与讨论

2.1 电解液中硝酸锂对锂硫电池性能的影响

为了验证硝酸锂在抑制穿梭效应方面的作用,硫正极(CS)和金属锂负极分别与含有硝酸锂电解液和不含硝酸锂电解液组装成扣式锂硫电池,并进行电化学性能测试,如图 1 所示。由图 1(a)所示,当电解液中含有硝酸锂时,锂硫电池的首次放电容量达到 1 120 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$,经过 100 次循环后,其仍能发挥 586 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的放电比容量。更重要的是其库仑效率比较高,始终大于 95%,充电比容量曲线和放电比容量曲线基本重合,主要是因为硝酸锂可抑制穿梭效应的发生。图 1(b)为使用硝酸锂电解液的锂硫电池的充放电曲线,从图 1(b)可发现该电池充放电曲线表现出经典的锂硫电池正极的双平台充放电曲线。

其中,2.30 V 的放电平台对应的是单质硫被氧化为长链多硫离子的反应过程。2.03 V 处的放电平台对应的是长链的多硫离子继续被氧化成短链多硫离子,并进一步被氧化成硫化锂的反应过程。而对于放电过程来说,2.55 V 处的充电曲线主要经历硫化锂逐渐被还原成多硫离子,并最终转化为单质硫的过程。值得注意的是,在该充放电曲线中,放电比容量和充电比容量非常接近,同样说明硝酸锂的添加有助于抑制穿梭效应,从而提高库伦效率。但遗憾的是,硝酸锂在循环过程中会不断消耗,并且随着硝酸锂的不断消耗其库伦效率逐渐降低,当循环 100 次时,其库伦效率从初始的 99% 降到 95% 左右。

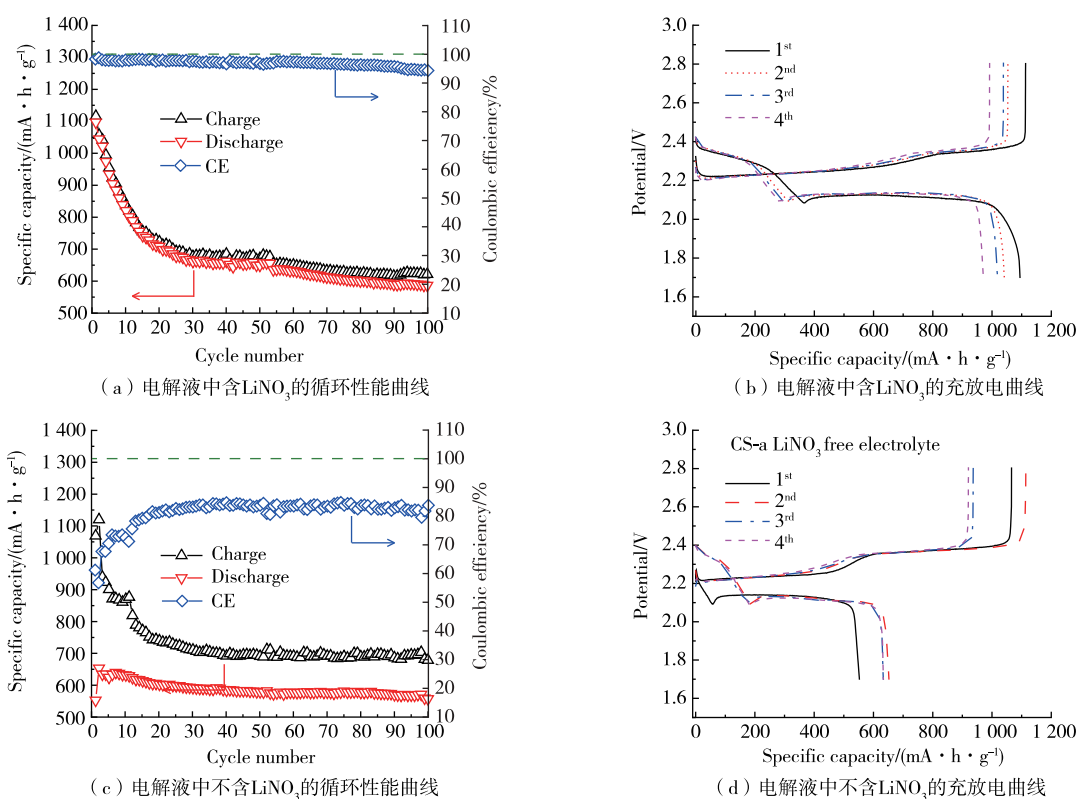


图1 锂硫电池的循环性能曲线和充放电曲线

Fig.1 Cycling performance and discharging/charging curves of Li-S

图 1(c)和图 1(d)分别为使用不含硝酸锂的电解液组装的电池的循环性能曲线和充放电曲线。从图 1(c)可发现,当电解液中不含有硝酸锂时,所组装的扣式锂硫电池的充电比容量曲线与放电比容量曲线没有重合,其中充电比容量远高于放电比容量,相应的库伦效率较低,初始库伦效率仅有 61%,若干次循环后库伦效率也仅保持在 80% 左右,说明该扣式锂硫电池的穿梭效应非常严重。由于电解液中不含硝酸锂,使得在金属锂负极表面没有能够保护锂负极免遭腐蚀的保护层(Li_xNO_y)生成。当中间产物多硫化锂穿梭到金属锂负极表面时,多硫化锂与金属锂发生反应导致电池锂负极的腐蚀,同时正极活性物质在锂负极表面也产生较大的损耗。在电池性能上的最直接表现即为出现明显过充行为,放电容量降低,进而导致库伦效率的降低^[18]。不过由于电解液也会与金属锂反应原位生成一层保护膜附着在锂负极表面,因此随着循环的进行,穿梭效应会得到一定的抑制,因此锂硫电池的过充现象得到一定程度的抑制,库伦效率也逐渐提升。但是由于电解液在金属锂表面形成的保护膜并不稳定,且不能完全阻止多硫化锂与金属锂的反应,因此锂硫电池的库伦效率也仅有 80%,与使用含有硝酸锂电解液的锂硫电池的电化学性能存在较大差距。此外,从图 1(d)的充放电曲线中发现,当电解液中不含硝酸锂时,其首次放电曲线的第一平台远低于后面几次放电曲线的第一平台,说明当电解液不含硝酸锂时锂硫电池有严重的自放电现象。而且其充电曲线远远长于放电曲线,相应的充电容量远高于放电容量,同样说

明当电解液不含硝酸锂时锂硫电池有非常严重的穿梭效应。与电解液含硝酸锂的锂硫电池的电化学性能对比可知,硝酸锂可有效地抑制穿梭效应的发生。

2.2 不同种类硝酸盐掺杂硫正极对锂硫电池性能的影响

ZHANG^[10]研究发现硝酸根能够催化多硫化锂向硫化锂的转化,进而抑制多硫化锂穿梭效应的发生。为了进一步验证硝酸根对正极的催化作用,在正极中掺入 10% 硝酸镁,然后将其与锂片及不含硝酸锂的电解液组装成扣式锂硫电池进行测试,所装配锂硫电池的循环性能曲线和充放电曲线如图 2 所示。

从图 2(a)中可发现当电解液中不含硝酸锂且仅有正极中添加部分硝酸镁时,装配的锂硫电池的库伦效率约为 91%~95%,高于图 1(c)和图 1(d)中在电解液和正极中均不添加硝酸盐的锂硫电池。而且从图 2(b)中的充放电曲线可发现仅在正极中添加硝酸镁没有明显的自放电现象。这也从侧面说明了正极中添加不溶于电解液的硝酸镁在一定程度上也可以起到抑制穿梭效应的作用。

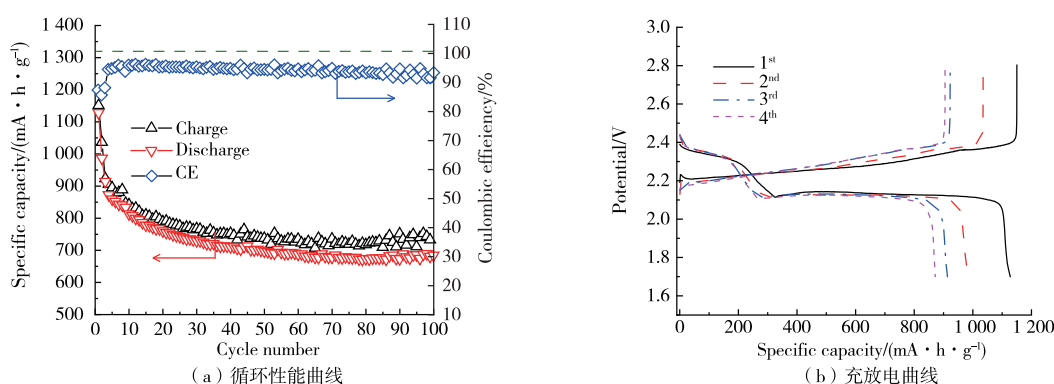


图 2 含硝酸镁的锂硫电池的循环性能和充放电曲线

Fig.2 Cycling performance and discharging/charging curves of Li-S battery with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -containing sulfur electrode

为了进一步探讨在正极中添加硝酸盐时,硝酸盐的种类是否也对锂硫电池性能有影响,制备了添加 10% 硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)和 10% 硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的硫正极,与添加了硝酸镁的硫正极进行对比,探究硝酸盐种类的不同是否会影响对锂硫电池的电化学性能,如图 3 所示。

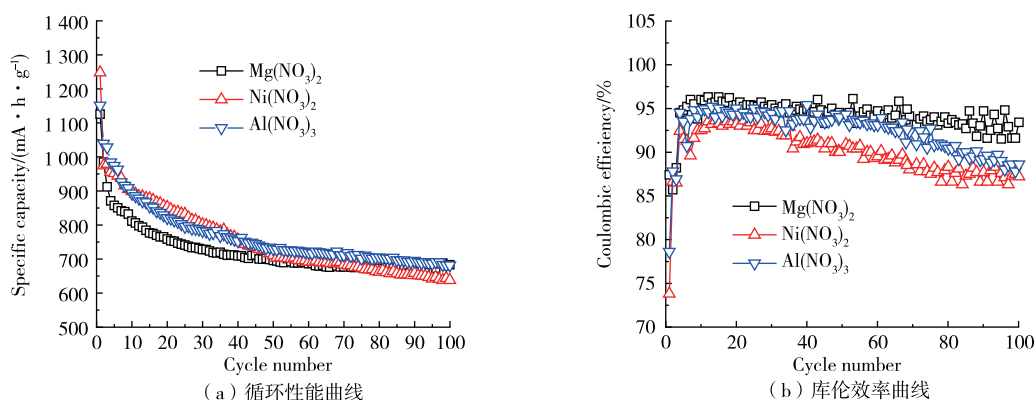


图 3 含不同种类硝酸盐硫正极的锂硫电池的循环性能和库伦效率曲线

Fig.3 Cycling performance and coulombic efficiency curves of Li-S batteries with different kinds of nitrate-containing sulfur electrodes

从图 3(a)可发现,硫正极中添加了不同种类的硝酸盐的锂硫电池的放电比容量相差不大,100 次循环后,硫正极中添加了硝酸镁、硝酸镍和硝酸铝的锂硫电池的放电比容量分别为 684, 644,

682 mA · h/g。值得注意的是,3种电池的库伦效率相差较大,如图3(b)所示,正极中添加了硝酸镁的电池的库伦效率最高,100次循环后,库伦效率约为91.6%,而正极中添加了硝酸镍和硝酸铝的锂硫电池的库伦效率较低,分别只有88.6%和87.2%。因此硫正极中添加硝酸镁的综合性能更好,这可能与硝酸盐中金属阳离子种类、硝酸盐的溶解度以及硝酸盐中结晶水含量等有关。

2.3 硫正极中添加不同质量分数硝酸镁对锂硫电池性能的影响

为了进一步了解不同用量的硝酸镁对电池电化学性能的影响,分别制备了硝酸镁质量分数为2%,5%,10%和15%的硫正电极片,并使用不含硝酸锂的电解液组装扣式锂硫电池进行恒电流充放电测试。图4是硫正极中添加了不同质量分数硝酸镁的锂硫电池的循环性能曲线和库伦效率曲线,可以明显看出当电解液中不含硝酸锂时,随着硫正极中硝酸镁质量分数的增加,锂硫电池的放电比容量和库伦效率逐渐提高。当硝酸镁质量分数为2%时,相应的锂硫电池的放电比容量和库伦效率衰减较快,100次循环后的放电比容量仅有572.1 mA · h/g,库伦效率约为84.1%。当硝酸镁质量分数为5%时,电池的放电比容量和库伦效率依然衰减较快,100次循环后的放电比容量和库伦效率分别为627 mA · h/g和88.0%。当硝酸镁质量分数为10%时,相应的锂硫电池的放电比容量和库伦效率衰减变缓,在100次循环后的放电比容量和库伦效率分别提升至684 mA · h/g和91.6%。当硝酸镁质量分数增加到15%时,相应的锂硫电池在100次循环后的放电比容量最高为694 mA · h/g,同时库伦效率衰减最缓慢,保持在95%~96%,说明硝酸镁较为稳定,不易被迅速消耗。需要注意的是,当硝酸镁质量分数增加到10%以后,相应锂硫电池的放电比容量增加较小,而且硝酸镁质量分数的增加会降低整体电池的能量密度,因此后面的研究主要使用硝酸盐质量分数为10%的硫正极。

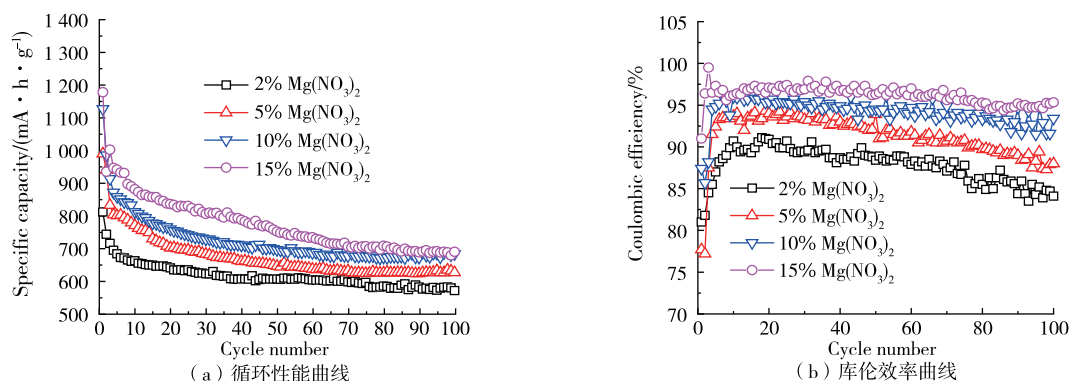


图4 硫正极中添加不同质量分数硝酸镁锂硫电池的循环性能和库伦效率曲线

Fig.4 Cycling performance and coulombic efficiency curves of Li-S batteries with different contents of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -containing sulfur electrodes

2.4 硫正极中添加的硝酸镁与电解液中添加的硝酸锂之间的协同作用

由于电解液中添加的硝酸锂在充放电过程中存在消耗过快导致穿梭效应的再次发生的问题,而在硫正极中添加的不溶性硝酸盐虽然具有消耗缓慢优势,但相应的锂硫电池库伦效率不高,因此为了提高锂硫电池的循环性能,将添加了硝酸镁的硫正极与锂负极及含有硝酸锂的电解液组装成扣式锂硫电池进行电化学性能测试,探讨电解液中的硝酸锂和硫正极中的不溶性硝酸盐之间的协同效应。图5为硫正极中添加了硝酸镁并在电解液添加了硝酸锂的锂硫电池的循环性能曲线和库伦效率曲线。从图5(a)的循环性能曲线和图5(b)库伦效率曲线可发现,当硫正极中添加硝酸盐的同时使用含硝酸锂的电解液时,其放电比容量以及库伦效率都较只在正极添加硝酸盐或者只在电解液添加硝酸锂的锂硫电

池高,其首次放电比容量可达 $1\,160\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,100 次循环后容量保持在 $725\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右,而且其库伦效率始终保持在 98% 以上。而只在硫正极中添加硝酸盐的锂硫电池在 100 次循环后放电比容量约 $684\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率在 91.6% 左右。只使用含硝酸锂电解液的扣式锂硫电池的放电比容量在 100 次循环后只有 $586\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,库伦效率保持在 95% 左右。可知,硫正极中添加的硝酸盐和电解液中硝酸锂之间有协同作用,可共同作用抑制穿梭效应,进而提高锂硫电池的放电比容量和库伦效率。

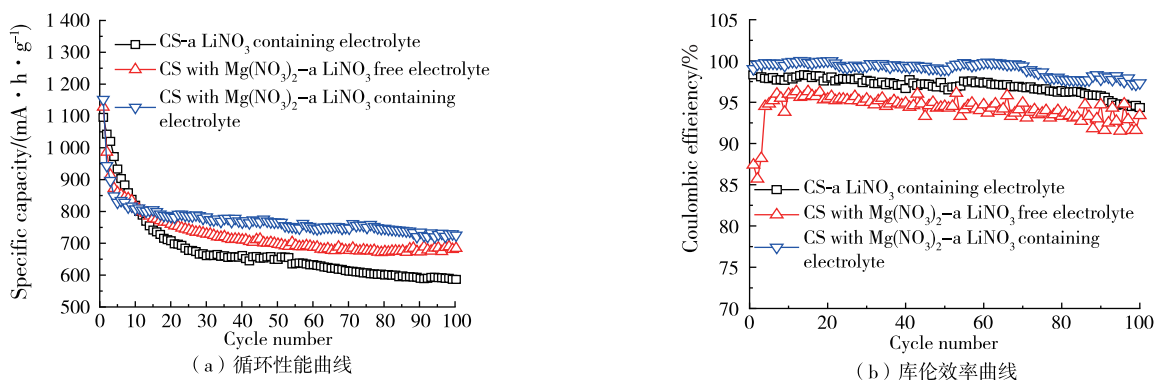


图5 硫正极中的硝酸镁与电解液中的硝酸锂之间的协同作用测试

Fig.5 Synergetic tests between $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in sulfur electrode and LiNO_3 in electrolyte

2.5 硝酸盐以及不同种类黏结剂对锂硫电池性能的影响

2.5.1 电解液中不添加硝酸锂对锂硫电池性能的影响

在电极中,黏结剂的主要作用在于黏结和保持活性物质。目前商业常用的黏结剂有聚偏氟乙烯(PVDF)、海藻酸钠(Alg)、LA133(多元丙烯酸类共聚物)等。另外还使用了以 β -环糊精为基础合成出 β -环糊精聚合物(β -CDp)作为黏结剂^[17],其具有较好的黏结性能和抵抗电极体积变化的能力。由于黏结剂中多含有大量的羰基、羟基等官能团,如 Alg, LA133 和 β -CDp。若在正极中添加硝酸盐,那么在制备浆料过程中,硝酸盐中的阳离子有可能会与羰基、羟基等官能团发生络合作用,使得硝酸根更容易催化多硫化锂的转化过程。为了探讨当正极中添加了硝酸镁而电解液中不添加硝酸锂时,不同种类的黏结剂对锂硫电池的影响,分别选用 PVDF, β -CDp, Alg 和 LA133 为黏结剂制备硫正极极片,并组装电池进行循环性能测试,如图 6 所示。

从图 6(a)中循环性能曲线可以得知,当电解液中不含硝酸锂时,100 次循环后,以 β -CDp 作黏结剂的电池的放电比容量($830\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)要远远高于使用其他 3 种黏结剂的电池。其中使用 LA133 和 PVDF 作黏结剂的电池在 100 次循环后放电比容量仅分别为 $684, 639\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。而以 Alg 为黏结剂的锂硫电池在前 60 次循环时放电比容量与以 β -CDp 作黏结剂的锂硫电池相差不大,但是 60 次循环后其容量下降的很快,在第 100 次循环时,其容量只剩下 $641\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。从图 6(b)的库伦效率曲线中可以发现以 Alg 为黏结剂的锂硫电池,虽然其库伦效率较高,10 次循环后的库伦效率在 93%~97%,但其十分不稳定,波动起伏较大,说明当电解液中不含硝酸锂仅在正极中添加硝酸镁时,使用 Alg 为黏结剂的锂硫电池稳定性较差。另外,从图 6(b)还可以发现,使用 PVDF 黏结剂的电池的库伦效率最低,仅有 87.2%,远低于其他 3 种电池。而以 β -CDp 用作黏结剂的电池,不但放电比容量最高而且库伦效率最高,以上结果说明当电解液中不含硝酸锂仅在正极中添加硝酸镁时,以 β -CDp 作黏结剂的锂硫电池电化学性能最好。

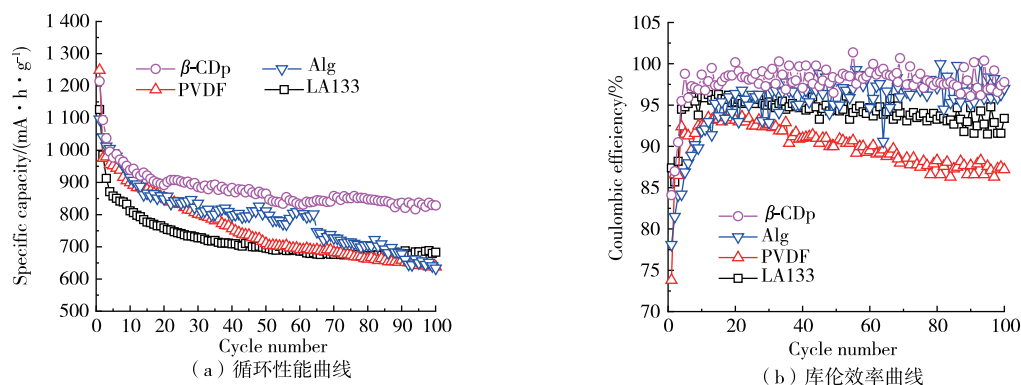


图6 使用不同种类黏结剂的锂硫电池的循环性能和库伦效率曲线

Fig.6 Cycling performance and coulombic efficiency curve of Li-S batteries using different binders

2.5.2 电解液中添加硝酸锂对锂硫电池性能的影响

与上述实验类似,为了验证硝酸镁和黏结剂之间的协同效应,分别选用 PVDF, β -CDp, Alg 和 LA133 为黏结剂,并以 10% 硝酸镁作正极添加剂,制备硫正极极片,最后使用添加了硝酸锂的醚类电解液组装电池,通过恒电流充放电测试探究硝酸镁和不同黏结剂之间的协同效应,测试结果如图 7 所示。

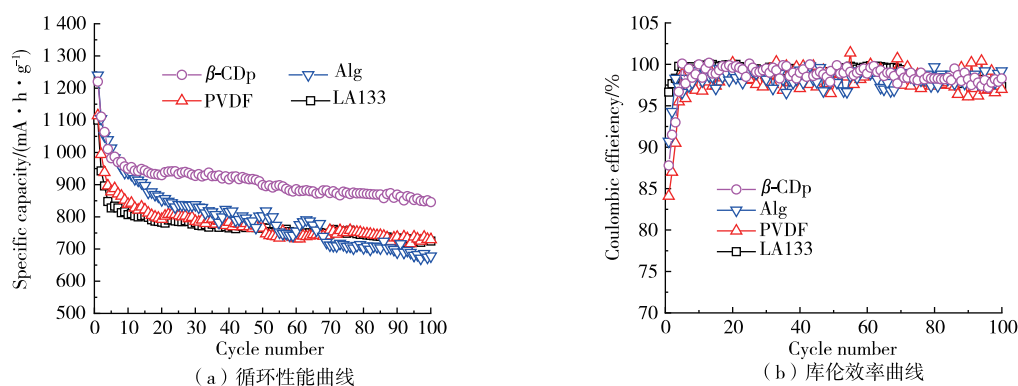


图7 锂硫电池正极中黏结剂与硝酸镁的协同作用测试

Fig.7 Synergetic test of binders and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in sulfur electrode of Li-S batteries

从图 7 中很明显发现,当电解液中添加硝酸锂后,不管使用何种黏结剂,锂硫电池的放电比容量和库伦效率都较使用不添加硝酸锂的锂硫电池得到大幅度提升。100 次循环后,使用 LA133, PVDF, Alg 和 β -CDp 作黏结剂的电池的放电比容量分别为 725, 730, 678, 851 mA·h/g, 库伦效率基本都在 98% 以上, 高于使用不添加硝酸锂的锂硫电池。以上结果说明当电解液中添加硝酸锂后, 电解液中的硝酸锂、硫正极中的硝酸镁和黏结剂之间有协同作用, 可共同抑制穿梭效应, 有助于进一步提高锂硫电池的放电比容量和库伦效率。

3 结 论

系统研究了正极中使用不同种类的硝酸盐(硝酸铝、硝酸镁、硝酸镍)和黏结剂(PVDF, β -CDp, Alg 和 LA133)对锂硫电池电化学性能的影响。研究发现当分别在正极中添加硝酸镁、硝酸镍和硝酸铝 3 种添加剂时, 3 种电池的比容量相差不大, 而以硝酸镁为正极添加剂的锂硫电池的库伦效率最高且稳定, 而且随着硝酸镁的质量分数的增加, 锂硫电池的放电比容量和库伦效率逐渐提高。当硝酸镁质量分数增加到 10% 以后, 锂硫电池的放电比容量增加较小, 说明其最适宜的质量分数为 10%。在研究硫正极中硝酸盐和黏结剂的协同效应对锂硫电池电性能的影响时, 发现使用 β -环糊精聚合物(β -CDp)黏结剂

的锂硫电池电化学性能最好。在此基础上,当使用含硝酸锂的电解液时,锂硫电池的性能都得到较大幅度提升,库伦效率基本保持在 98% 以上,说明硫正极中的硝酸镁和黏结剂以及电解液中的硝酸锂之间有协同作用,可共同抑制穿梭效应,有助于进一步提高锂硫电池的放电比容量和库伦效率。

参考文献:

- [1] ZHAO M, LI B, PENG H, et al. Challenges and opportunities towards practical lithium-sulfur batteries under lean electrolyte conditions[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 132(31): 1-14.
- [2] ALBERTUS P, BABINEC S, LITZELMAN S, et al. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 16-21.
- [3] LI Z, HUANG Y M, YUAN L X, et al. Status and prospects in sulfur-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2015, 92: 41-63.
- [4] WILD M, O'NEILL L, ZHANG T, et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3477-3494.
- [5] HOFMANN A F, FRONCZEK D N, BESSLER W G. Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium sulfur batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 259: 300-310.
- [6] LIU D H, ZHANG C, ZHOU G M, et al. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(1): 1700270.
- [7] ZHANG S S. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 344-348.
- [8] ZHANG L, LING M, FENG J, et al. The synergetic interaction between LiNO_3 and lithium polysulfides for suppressing shuttle effect of lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 11: 24-29.
- [9] LIANG X, WEN Z Y, LIU Y, et al. Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO_3 -modified electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9839-9843.
- [10] ZHANG S S. A new finding on the role of LiNO_3 in lithium-sulfur battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 322: 99-105.
- [11] XIONG S Z, XIE K, DIAO Y, et al. Properties of surface film on lithium anode with LiNO_3 as lithium salt in electrolyte solution for lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 78-86.
- [12] ROSENMAN A, ELAZARI R, SALITRA G, et al. The effect of interactions and reduction products of LiNO_3 , the anti-shuttle agent, in Li-S battery systems[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(3): A470-A473.
- [13] QU C, CHEN Y Q, YANG X F, et al. LiNO_3 -free electrolyte for Li-S battery: a solvent of choice with low K_{sp} of polysulfide and low dendrite of lithium[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 262-272.
- [14] CHEN S R, WANG D W, ZHAO Y M, et al. Superior performance of a lithium-sulfur battery enabled by a dimethyl trisulfide containing electrolyte[J]. *Small Methods*, 2018, 2(6): 1800038.
- [15] MUKRA T, HOROWITZ Y, SHEKHTMAN I, et al. Disiloxane with nitrile end groups as co-solvent for electrolytes in lithium sulfur batteries-a feasible approach to replace LiNO_3 [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 307: 76-82.
- [16] GUAN Y P, WANG A R, LIU S, et al. Protecting lithium anode with $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ -coated separator for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 544-550.
- [17] ZENG F L, WANG W K, WANG A B, et al. Multidimensional polycation β -cyclodextrin polymer as an effective aqueous binder for high sulfur loading cathode in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 26257-26265.
- [18] 刁岩, 谢凯, 洪晓斌, 等. Li-S 电池硫正极性能衰减机理分析及研究现状概述[J]. *化学学报*, 2013, 71: 508-518.

(责任编辑:李艳,周安迪)