

# 导电剂对锂硫电池正极性能的影响

孙超妍

哈尔滨师范大学光电带隙材料教育部重点实验室, 物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2021年11月3日; 录用日期: 2021年12月3日; 发布日期: 2021年12月14日

## 摘要

锂硫电池具有极高的理论能量密度有望成为下一代二次电池体系。但仍存在活性物质利用率低, 循环稳定性差等缺点, 导致其无法实现商业化。近年来, 通过对硫宿主材料的设计与合成, 改性隔膜和锂负极等策略, 锂硫电池的性能得到显著的提升。导电剂作为锂硫电池正极中重要组成部分, 相关研究与进展较少。本文对比了在正极中使用乙炔黑与Super P作为导电剂锂硫电池的充放电比容量, 库伦效率和循环稳定性, 揭示了导电剂的性质对电池性能的重要影响, 同时也对导电添加剂的使用与设计提供一定的指导。

## 关键词

锂硫电池, 导电剂, 循环稳定性

# Effect of Conductive Agent on the Performance of Lithium-Sulfur Battery Cathode

Chaoyan Sun

Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 3<sup>rd</sup>, 2021; accepted: Dec. 3<sup>rd</sup>, 2021; published: Dec. 14<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Lithium-sulfur batteries with very high theoretical energy density are expected to be the next generation of secondary battery system. However, there are still drawbacks such as low active material utilization and poor cycling stability, which prevent them from commercialization. In recent years,

the performance of lithium-sulfur batteries has been significantly improved through the design and synthesis of sulfur host materials, modified diaphragms and lithium anodes, and other strategies. The conductive agent, an important component in the cathodes of lithium-sulfur batteries, has seen less relevant research and progress. This paper compares the charge/discharge specific capacity, Coulomb efficiency and cycling stability of lithium-sulfur batteries using acetylene black and Super P as conductive agents in the cathode, revealing the important influence of the nature of conductive agents on the battery performance, and also providing some guidance on the use and design of conductive additives.

## Keywords

Lithium-Sulfur Battery, Conductive Agent, Cycling Stability

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 介绍

锂硫电池(Li-S)具有高的理论比容量 1675 mAh/g,但是由于实际问题活性物质硫与硫化锂的绝缘性质,导致活性物质利用率低,倍率性能差[1] [2]。此外,中间放电产物多硫化物在醚基电解液中,在浓度梯度与电场的作用下由正极侧穿梭到负极一侧与负极锂片发生不可逆转的反应,使活性材料硫损失、硫的利用率的降低,从而导致在循环过程中容量快速的衰减[3] [4]。理论上 Li-S 电池具有两个放电平台,一个约 2.4 V,对应着硫还原为长链多硫化合物,另一个约 2.1 V,对应着长链多硫化物还原为短链多硫化物,然后还原为硫化锂[5] [6]。低放电平台的缓慢动力学和短链多硫化物的低溶解度导致绝缘层在正极、负极和隔膜上等可接近的表面上沉积,使正极结构崩塌,再次导致活性材料的低利用率和电池容量衰减问题。

许多研究者在提高锂硫电池发展方面提出了解决办法,但他们多数报道的研究集中在寻找新的正极结构[7] [8],特别是硫的导电碳基宿主。在文献中发现的关于不同导电剂的使用对锂硫电池的影响研究要少得多。因此,我们针对不同导电剂在电池中各项性能进行测试研究。

由于正极材料的电导率较低,需要在材料颗粒之间添加导电剂构建电子导电网络,为电子传输提供快速通道。只有电子在正极中的快速迁移才能够保证上述反应的顺利进行,进而提高活性物质的利用率。如果不使用导电剂,电池内部欧姆极化增大,电池容量会显著降低。因此,导电剂同样也是锂硫电池中的关键材料,能够确保活性物质容量的充分发挥,对于锂硫电池性能提升具有重要作用。另一方面,由于导电剂本身在充放电过程中并不提供容量,所以往往希望在确保活性物质容量发挥的同时尽量减少导电剂的使用量[2] [7] [8],以提高正极中活性物质的比例,提高电池的质量能量密度。或是使用相同量的不同导电添加剂来提升电池性能。目前所使用的导电剂通常是碳材料,如导电碳黑、导电石墨及碳纳米管等,我们可以综合利用不同导电剂的优势,在更大程度上提升锂硫电池的性能。在电极的不同尺度上同时建立导电网络。

在本文中,我们通过改变导电添加剂的种类对基于科琴黑(KB)和硫(S)制成的简单科琴黑-硫(KB-S)正极复合材料进行基础性能表征。通过对电池的电化学阻抗谱、循环伏安特性曲线、塔菲尔斜率等进行分析,验证了使用不同的导电添加剂对锂硫电池的电化学性能提升。在 0.2 C 的电流密度下,混合比 1:1 的 AB 和 SP 的电池(AB + SP)初始放电比容量为 885.9 mAhg<sup>-1</sup>。在 0.5 C 的电流密度下进行测试,AB + SP 的电池初始放电比容量为 768.7 mAhg<sup>-1</sup>,循环 400 圈后,电池的放电比容量衰减至 580.7 mAhg<sup>-1</sup>,容量保持率可达 75%,每圈衰减率为 0.061%。

## 2. 实验

### 2.1. 科琴黑 - 硫(KB-S)正极的制作

将科琴黑(KB)与硫(S)按照 3:7 的比例加入到研钵中充分混合, 然后倒入反应釜中在烘箱中 155℃加热 12 h。而后按照质量比 8:1:1 将 KB-S 复合材料、导电剂和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)加入到研钵中充分混合, 然后加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)研磨至基本无颗粒感的混合浆料。其中导电剂我们分别使用乙炔黑(Acetylene Black, AB)和在乙炔黑(AB)中混入导电剂导电炭黑 Super-P (SP) (1:1)的均匀混合(AB + SP), 导电剂含量占比均为 10%。随后将浆料均匀的涂覆在涂碳铝箔上, 大约 150 μm 厚度, 在 60℃的真空烘箱中干燥 12 h, 并用冲片机制成直径为 13 mm 的圆片, 制得锂硫电池的 KB-S 正极, S 负载大约在 1~2 mg/cm<sup>2</sup>。

### 2.2. 材料表征

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)来观察材料的微观形貌, 对样品进行表面形貌的观察, 加速电压一般为 5~10 kV。采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)表征晶体结构。采用热重分析(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)来分析所制材料中特定物质的含量。本实验使用美国 TA Q50 型热重分析仪, 氮气气氛, 温度范围由室温升至 600℃, 升温速率为 10℃ min<sup>-1</sup>。采用 N<sub>2</sub> 等温吸脱附测试进一步分析材料的比表面积和孔结构。本实验使用麦克 2020 物理吸附仪, 测试材料的等温吸附曲线, 分别采用 BET 法(Brunauer-Emmett-Teller)、BJH 法(Barrett-Joyner-Halenda)对材料的比表面积、孔径分布进行测试。

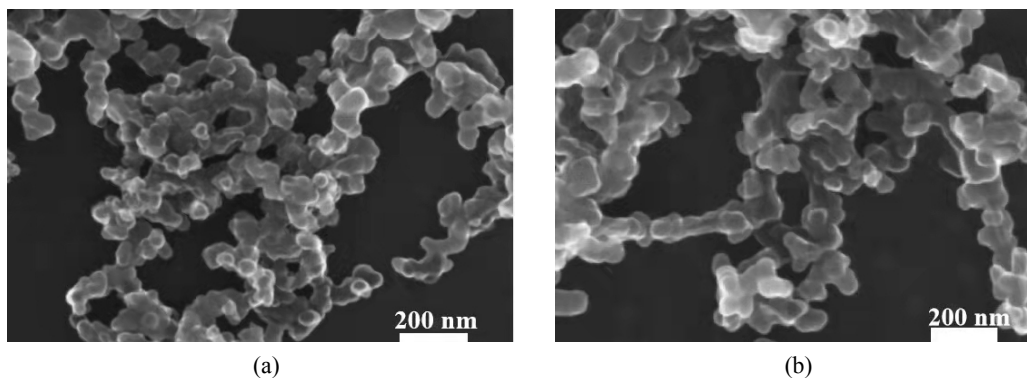
### 2.3. 电化学测试

锂硫全电池的组装在充满氩气的手套箱内进行(水和氧气的含量均低于 0.5 ppm), 本研究中的 KB-S 正极, 16 mm 的锂片作为负极, Celgard 2400 隔膜, 每 30 μl 的双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)电解液含有 1, 3-二氧戊环(DOL)/乙二醇二甲醚(DME), 均含有 2%的硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>), 组装成 CR2025 的纽扣电池。采用恒流充放电法来测试所制电极材料的比容量、平台电压、循环性能和倍率性能。本实验中采用 LANCT 电池测试系统于 25℃室温中进行测试, 测试电压范围为 1.7~2.8 V, 如此循环, 通过设定不同的电流来测定电池的电化学性能。采用循环伏安测试(Cyclic Voltammograms, CV)通过分析对应的峰电流强度和峰电位位置等特征来推断电极材料的电化学反应活性、电化学反应可逆性、电化学反应电位以及相应的反应机理。本实验采用 VMP3-法国 Bio-Logic 多通道电化学工作站进行测试, 测试温度为 25℃, 电压范围根据需要进行调整, 扫描速率为 0.1 mV·s<sup>-1</sup>。采用交流阻抗测试(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)来测试电池的阻抗谱, 测试频率范围为 10 mHz~100 KHz, 振幅为 5 mV。

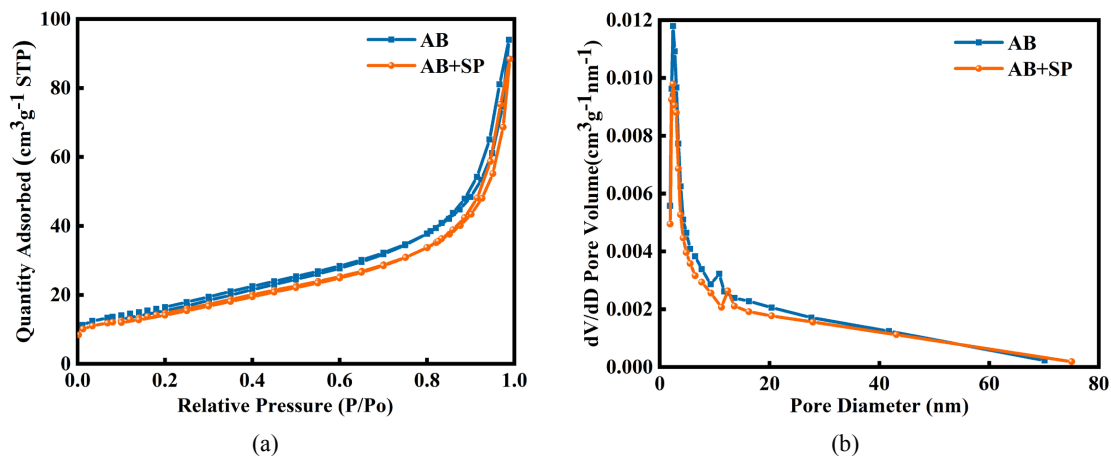
## 3. 结果和讨论

由图 1(a)、图 1(b), 可知 AB 材料呈球状, 粒径大小约在 40 nm 左右, SP 的粒径大小约在 60 nm 左右、颗粒团聚形成支链状导电网络, 有助于提高材料的电子电导率。对单独一种导电剂以及两种导电剂混合后进行 BET 全孔测试如图 2(a)、图 2(b), 由比表面积图和孔径分布, 我们可以发现 AB 和 AB + SP 的比表面积分别为 57.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 51.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 孔体积分别为 0.11539 cm<sup>3</sup>/g 和 0.1062 cm<sup>3</sup>/g, 说明混合后对其比表面积等没有过大的改变。由图 3(a)表示复合后的 KB-S 正极 SEM, 形貌中有结块现象出现, 说明大部分的单质硫进入到该碳材料的孔道并均匀分布。为了进一步证明 KB 和 S 的成功复合, 对其进行了 XRD 表征测试, 如图 3(b)所示, 与单质硫的谱图相比, KB-S 材料并未显示出明显的强度不等的特征衍射峰, 仅在 24°附近观测到微弱的硫的峰, 其衍射峰形基本与无定形碳类似, 在 24°和 42°附近出现两个宽峰, 从而说明硫基本进入碳孔内, 不能再被检测到。为了进一步确定该 KB-S 材料中负载硫的含量, 在氮气氛围内对其进行热重测试, 对应的 TGA 曲线如图 4 所示, 从图中可以看出, 随着温度的升高, 该

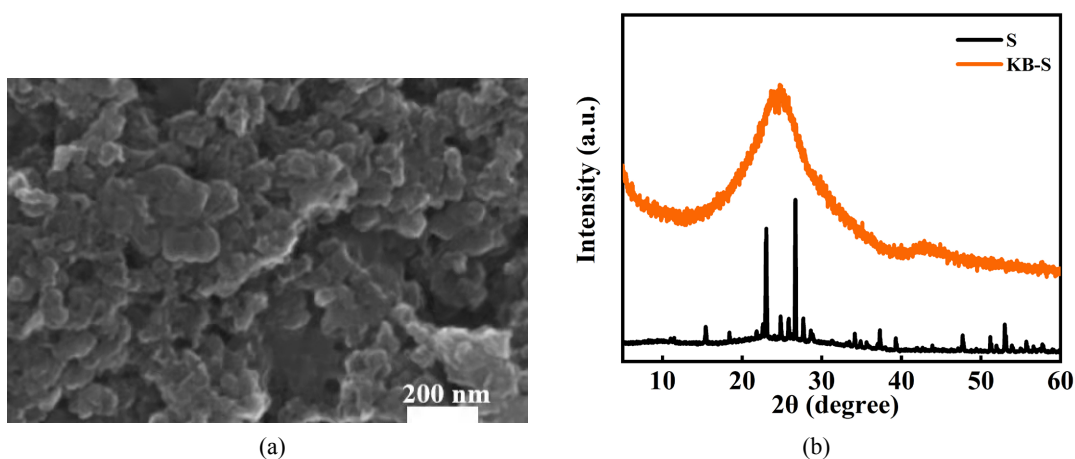
样品大约在 150°C 开始发生质量损失，到 450°C 时质量基本达到稳定状态，由于在氮气氛围下碳材料可以稳定存在其质量基本无变化，所以可以确定样品质量的损失主要来自于硫的升华，从而得到在该 KB-S 材料中硫的含量为 70%。



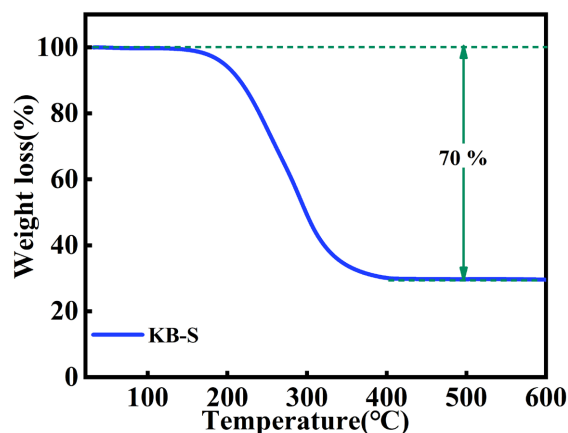
**Figure 1.** (a) SEM of AB; (b) SEM of SP  
**图 1.** (a) AB 的 SEM; (b) SP 的 SEM



**Figure 2.** (a) Specific surface area of AB and AB + SP; (b) Pore size distribution of AB and AB + SP  
**图 2.** (a) AB 和 AB + SP 的比表面积; (b) AB 和 AB + SP 的孔径分布图

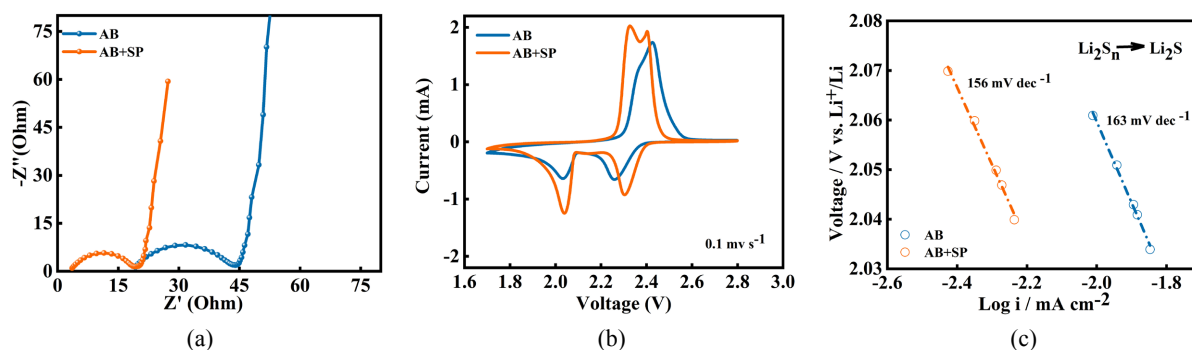


**Figure 3.** (a) SEM image of KB-S-AB + SP; (b) XRD patterns of KB-S composites  
**图 3.** (a) KB-S-AB + SP 的 SEM; (b) S 和 KB-S 复合材料的 XRD



**Figure 4.** TGA of KB-S composites under nitrogen atmosphere  
**图 4.** KB-S 复合材料在氮气氛围下的 TGA

对两种电池进行阻抗测试和循环伏安测试探索其电化学反应机理，选取电压范围为 1.7~2.8 V，扫描速度为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图 5(a)所示，表明使用 AB 导电添加剂的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )大约  $26 \Omega$ 。AB + SP 混合的导电添加剂的  $R_{ct}$  大约  $15.8 \Omega$ ，证明使用两种导电剂可使电解质、电极界面获得更好的电荷转移能力。同时两种导电剂的 KB-S 电极的 CV 曲线如图 5(b)所示，在使用 AB 导电剂的正极电池，在放电过程中，位于 2.26 V 和 2.02 V 附近出现两个还原峰，分别对应着  $\text{S}_8$  先还原生成长链  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $4 \leq n < 8$ )和进一步还原生成  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  的过程。在充电过程中，位于 2.37 V 和 2.43 V 附近出现的两个氧化峰，对应  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  氧化生成长链  $\text{Li}_2\text{S}_n$  到  $\text{S}_8$  的过程。在使用两种导电剂的电池中，两个还原峰向右移动，两个氧化峰左移，使用两种导电剂的电池对电池极化现象的削弱，同时两个还原峰的峰值电流均明显增加。并且对两种导电剂的  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $4 \leq n < 8$ )转换为  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  的过程进行塔菲尔斜率计算如图 5(c)所示，相对于使用 AB 导电剂的正极电池，使用 AB + SP 两种导电剂的电池具有更小的塔菲尔斜率  $156 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ，表明 AB + SP 两种导电剂的使用在一定程度上加快了多硫化锂转化过程中的动力学。

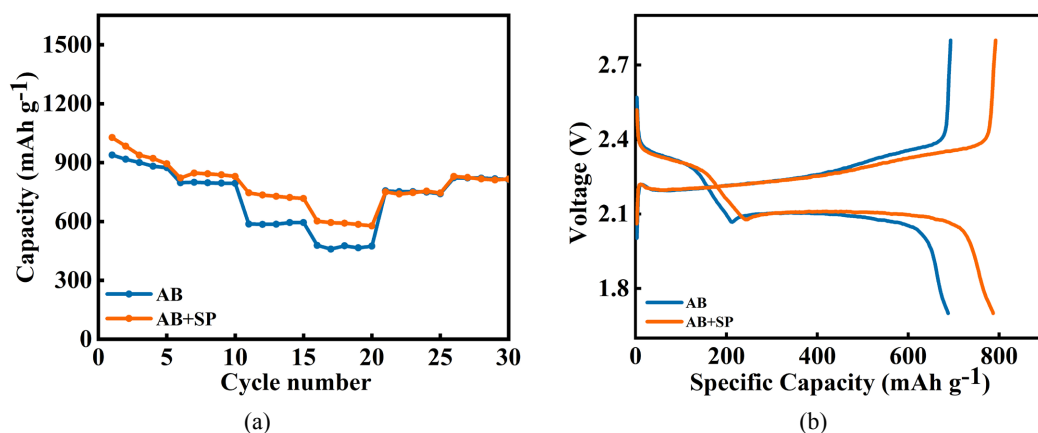


**Figure 5.** (a) EIS of the cells with AB and AB + SP conductive additives; (b) CV profiles for the AB and AB + SP at a low scan rate of  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (c) Tafel plots corresponding to the reductions of  $\text{Li}_2\text{S}_n$  to  $\text{Li}_2\text{S}$

**图 5.** (a) 使用 AB 和 AB + SP 导电剂的电池的 EIS; (b) 使用 AB 和 AB + SP 导电剂的电池在低扫速  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的 CV; (c) AB 和 AB + SP 在  $\text{Li}_2\text{S}_n \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$  过程的塔菲尔斜率

倍率性能测试：图 6(a)给出了不同导电剂使用情况下的电池在 0.1 C 到 1 C 的不同倍率下的循环性能图。AB + SP 的电池表现出了较好的对充放电电流密度变化的耐受能力，当电流密度由 0.1 C、0.2 C、0.5 C 逐步增大到 1 C 时，使用 AB + SP 的电池的放电比容量分别为  $1028.1 \text{ mAhg}^{-1}$ ， $822 \text{ mAhg}^{-1}$ ， $746.2 \text{ mAhg}^{-1}$ ， $602.5 \text{ mAhg}^{-1}$  均高于单独使用一种导电添加剂的电池。这说明和单独导电剂 AB 相比，AB + SP

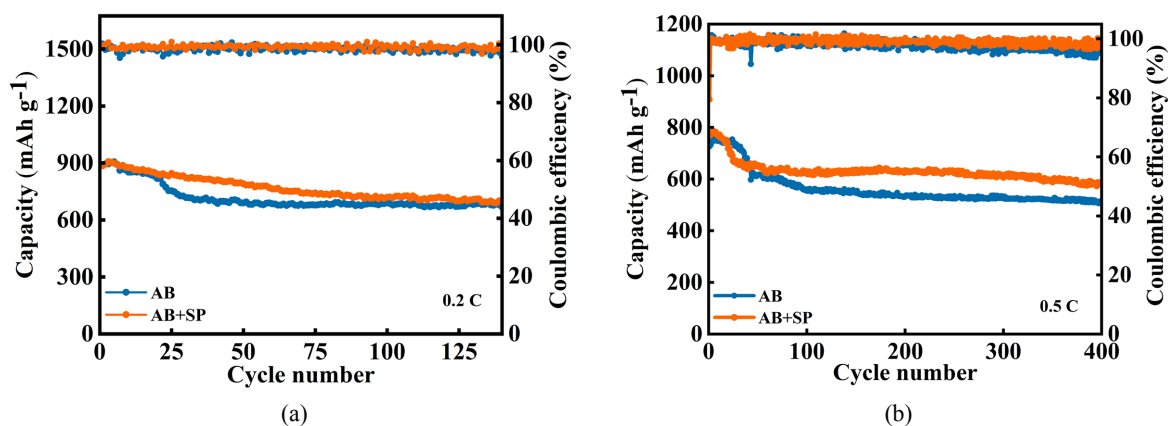
两种导电剂的混合有利于锂电池在不同电流密度下循环稳定性的提升,其原因可能是两种导电剂的混合使用更有利于  $\text{Li}^+$  在正负极之间的扩散和电解液的浸润,再加之本身较好的导电性通过与正极的接触使得电池整体的电子传导有所提高,可能进而促进了溶解在电解液中的多硫化锂得到再利用,使之参与氧化还原反应,对倍率性能的提高做出了一定的贡献。当电流密度再次恢复到  $0.1\text{ C}$  时,放电比容量可以恢复到  $830.1\text{ mAhg}^{-1}$ ,比使用一种导电剂的电池放电比容量高,由此可以说明,AB + SP 两种导电剂的 KB-S 正极电池即使经过大倍率充放电,循环性能仍然十分稳定。



**Figure 6.** (a) Rate performance of the cells with AB and AB + SP conductive additives; (b) Charge/discharge profiles of AB and AB + SP at  $0.1\text{ C}$

**图 6.** (a) 使用 AB 和 AB + SP 导电剂的电池的倍率性能; (b) AB 和 AB + SP 电池在  $0.1\text{ C}$  的充放电曲线对比图

循环性能测试: 将两种电池在  $0.1\text{ C}$  下第 50 圈的充放电曲线进行初步对比分析如图 6(b), 可以观察到放电曲线在  $2.37\sim 2.30\text{ V}$  电压范围内出现一个短的平台, 代表固相单质硫向液相可溶性长链  $\text{Li}_2\text{S}_n$  的转化反应, 而在  $2.10\sim 2.05\text{ V}$  之间出现的较长的平台, 则代表液相  $\text{Li}_2\text{S}_n$  向固相  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  的转化过程。在充电过程中, 在  $2.25\sim 2.40\text{ V}$  范围内仅出现一个平台, 表示固相  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  向  $\text{Li}_2\text{S}_n$  及  $\text{S}_8$  的转化过程。仔细对比, AB + SP 混合的电池放电曲线的两个平台均有所增长, 表明有更多活性物质的转化。随后, 对电池进行不同电流密度下的循环寿命测试, 由图 7(a) 可发现, AB 在  $0.2\text{ C}$  循环的初始容量  $886.7\text{ mAhg}^{-1}$ , 140 圈后  $668.2\text{ mAhg}^{-1}$ , AB + SP 在  $0.2\text{ C}$  循环的初始容量  $885.9\text{ mAhg}^{-1}$ , 140 圈后  $697.4\text{ mAhg}^{-1}$ , 容量保持率为  $78.7\%$  仍然高于单独一种导电剂的使用, 由图 7(b) 可表明接下来在  $0.5\text{ C}$  的电流密度下循环 400



**Figure 7.** (a) Cycling performance at  $0.2\text{ C}$ ; (b) Cycling stability at  $0.5\text{ C}$  of the cells with different conductive additives

**图 7.** (a) 使用 AB 和 AB + SP 不同导电剂的电池的  $0.2\text{ C}$  循环; (b) 使用 AB 和 AB + SP 不同导电剂的电池的  $0.5\text{ C}$  循环

圈进行测试, AB + SP 的电池初始放电比容量为  $768.7 \text{ mAhg}^{-1}$ , 随着充放电次数的增加, 电池的放电比容量衰减至  $580.7 \text{ mAhg}^{-1}$ , 这是因为在放电过程中, 部分中间产物多硫化锂溶解在电解液中而脱离正极导电材料, 一方面致使其隔绝电子, 氧化还原反应不能继续进行, 另一方面在浓差作用下也会迁移到负极被进一步还原, 沉积在负极表面, 造成活性物质的损失, 最终导致放电比容量的下降, 循环保持率从 70% 提升到大约 75.5%, 每圈容量衰减率低至 0.061%。这一结果在实验上再一次说明了使用混合比 1:1 的 AB + SP 导电添加剂的电池对溶解的多硫化锂再利用的促进作用。因此, 我们认为混合比 1:1 的 AB + SP 的导电添加剂的电极为进一步获得使 KB-S 正极具有更高的初始放电比容量以及更好的循环稳定性提供了一种新的思路。

#### 4. 结论

导电添加剂在正极中起着重要的作用, 因为不同的导电性能、机械强度可能对锂硫电池的电化学性能有一定的影响, 我们通过对电池的电化学阻抗谱、循环伏安特性曲线、塔菲尔斜率等研究进行分析对比了使用 AB 导电添加剂和 AB + SP 导电添加剂对电极的影响, 由于两种导电剂的不同导电结构的协同作用, 进一步加快正极中电子的传输、锂离子在电解液中的扩散和电解液浸润。我们发现在 AB 导电添加剂中加入 SP 提升活性物质容量的发挥以及容量保持率的稳定。因此, 我们认为混合比 1:1 的 AB + SP 的导电添加剂的电极为进一步获得使 KB-S 正极具有更高的初始放电比容量以及更好的循环稳定性提供了一种新的思路。

#### 参考文献

- [1] Dong, C., Gao, W., Jin, B., *et al.* (2018) Advances in Cathode Materials for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *iScience*, **6**, 151-198. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.07.021>
- [2] Song, H., Oh, Y., Çakmakçı, N., *et al.* (2019) Effects of the Aspect Ratio of the Conductive Agent on the Kinetic Properties of Lithium Ion Batteries. *RSC Advances*, **9**, 40883-40886. <https://doi.org/10.1039/C9RA09609D>
- [3] Han, X., Cai, J., Wang, X., *et al.* (2021) Understanding Effects of Conductive Additives in Lithium-Sulfur Batteries[J]. *Materials Today Communications*, **26**, Article ID: 101934. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101934>
- [4] Qi, W., Su, F., Tang, Z., *et al.* (2012) Synergetic Effect of Conductive Additives on the Performance of High Power Lithium Ion Batteries. *New Carbon Materials*, **27**, 427-432. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60026-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60026-2)
- [5] 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(4): 508-518.
- [6] Li, S., Li, H., Zhu, G., *et al.* (2019) Improved Electrochemical Performance of Li-S Battery with Carbon and Polymer-Modified Cathode. *Applied Surface Science*, **479**, 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.109>
- [7] Urbonaitė, S. and Novák, P. (2014) Importance of 'Unimportant' Experimental Parameters in Li-S Battery Development. *Journal of Power Sources*, **249**, 497-502. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.095>
- [8] Park, J., Kim, C. and Sung, Y.E. (2015) The Electrochemical Analysis Using Critical Parameters in Li-S Battery. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **36**, 2596-2600. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10523>